

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



**Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra**

**Dottorato di Ricerca in Scienze della Vita**

**(XXXII CICLO)**

**Sviluppo di un processo integrato per il recupero energetico e  
di composti valorizzabili da residui organici**

**Settore Scientifico Disciplinare: ICAR/03**

**Tutor**

Ch.ma Prof.ssa Vincenza CALBRO'

**Co-Tutor**

Prof. Alessio SICILIANO

**Coordinatore:**

Ch.ma Prof.ssa Maria Carmela CERRA

**Dottorando:** Dott. Ing. Carlo LIMONTI

# INDICE

<b>Introduzione</b> .....	<b>1</b>
<b>Capitolo 1: Le Bioenergie</b> .....	<b>4</b>
1.1 Introduzione.....	4
1.2 Le rinnovabili: il contesto normativo europeo .....	5
1.3 Le rinnovabili: il contesto Italiano .....	6
1.4 Le bioenergie nel mondo .....	9
1.5 Le bioenergie in Italia.....	10
1.6 Bioenergie da biomasse solide .....	13
1.6.1 Bioenergie da biomasse residuali. ....	14
1.7 Bioenergie da biomasse umide .....	16
1.7.1 Reflui zootecnici.....	17
1.7.2 Sottoprodotti agroindustriali.....	18
1.7.3 I fanghi di depurazione .....	20
1.7.4 La Frazione organica dei rifiuti solidi urbani, (FORSU).....	20
1.8 Le bioenergie da biocarburanti .....	20
1.8.1 Olio vegetale puro.....	21
1.8.2 Il Biodiesel .....	22
1.8.3 Il Bioetanolo e bio-ETBE .....	22
1.8.4 I biocarburanti gassosi .....	23
Bibliografia.....	25
<b>Capitolo 2: Le Biomasse agroindustriali calabresi</b> .....	<b>29</b>
2.1 Introduzione.....	29
2.2 Profilo sintetico dell'agricoltura regionale .....	29
2.3 La filiera agroalimentare calabrese.....	33
2.3.1 L'olivicoltura .....	34
2.3.2 La cerealicoltura .....	37
2.3.3 L'agrumicoltura .....	38
2.3.4 La filiera ortofrutticola.....	42
2.3.4.1. La coltivazione del pomodoro .....	43

---

2.3.4.2 La coltivazione delle Patate .....	45
2.3.4.3 Coltivazioni di actinidia (Kiwi) .....	47
2.3.5 La viticoltura.....	50
2.3.6 Coltivazione e produzione di Pesche .....	53
2.4 Gli allevamenti zootecnici calabresi.....	55
Bibliografia.....	58
<b>Capitolo 3: La Valorizzazione dei rifiuti organici urbani .....</b>	<b>61</b>
3.1 Introduzione.....	61
3.2 La gestione dei rifiuti solidi urbani .....	62
3.2.1 La gestione dei rifiuti a livello mondiale .....	62
3.2.2 La gestione dei rifiuti nel contesto europeo .....	63
3.2.3 La gestione dei rifiuti nel contesto italiano.....	65
3.2.4 La gestione dei rifiuti solidi urbani in Calabria .....	68
3.3 La frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) .....	71
3.3.1 Caratteristiche chimico-fisiche della FORSU.....	72
3.4 Il compostaggio della FORSU.....	76
3.4.1 I principali parametri del processo di Compostaggio .....	77
3.4.2 I sistemi tecnologici di compostaggio .....	81
3.4.2.1 Il compostaggio in cumuli rivoltabili .....	82
3.4.3.2 Compostaggio in cumuli statici areati passivamente.....	83
3.4.2.3 Compostaggio in cumuli statici con areazione forzata .....	84
3.4.2.4 Il compostaggio in bioreattori.....	85
3.5 Il percolato da compostaggio.....	87
3.5.1 Caratteristiche chimico-fisiche dei percolati di compostaggio .....	89
3.5.2 Gestione e trattamento del percolato da compostaggio.....	91
Bibliografia.....	93
<b>Capitolo 4: Il processo di digestione anaerobica .....</b>	<b>98</b>
4.1 Introduzione.....	98
4.2 La conversione organica nei sistemi anaerobici .....	98
4.3 Ceppi batterici coinvolti nella digestione anaerobica.....	100
4.4 Il Metabolismo nella digestione anaerobica .....	102

---

4.5 Parametri di stabilità del processo di digestione anaerobica .....	104
4.6 La tossicità nell'ambiente anaerobico .....	109
4.7 I principali parametri di processo della digestione anaerobica .....	112
4.8 Le tecnologie impiantistiche della digestione anaerobica .....	113
4.8.1 Tipologie reattoristiche per la digestione anaerobica .....	114
4.9 Tecnologie innovative nel processo anaerobico: la digestione in pressione .....	122
Bibliografia.....	124
<b>Capitolo 5: Il processo di digestione anaerobica .....</b>	<b>128</b>
5.1 Introduzione.....	128
5.2 Gassificazione idrotermica delle biomasse.....	129
5.2.1 Proprietà ed applicazioni dell'acqua supercritica. ....	130
5.2.2 Il processo di gassificazione in acqua supercritica. ....	133
5.2.3 Design di un impianto di gassificazione supercritica .....	135
5.2.4 Principali parametri operativi .....	137
5.2.5 Utilizzo delle biomasse in SCWG: Applicazioni pratiche.....	141
Bibliografia.....	143
<b>Capitolo 6: Tecnologie di upgrading dei digestati .....</b>	<b>147</b>
6.1 Introduzione.....	147
6.2 Caratteristiche dei digestati per utilizzo agronomico .....	148
6.3 Tecnologie di upgrading dei digestati .....	148
6.3.1 Processi di separazione meccanico solido-liquido.....	149
6.3.1.1 Trattamento della frazione liquida dei digestati .....	152
6.3.1.2 Trattamento della frazione solida dei digestati .....	156
6.3.2 Processi biologici per il trattamento dei digestati .....	157
6.3.2.2 Processi biologici avanzati per il trattamento dei digestati .....	158
Bibliografia.....	161
<b>Capitolo 7: Materiali e Metodi .....</b>	<b>167</b>
7.1 Obiettivo dell'indagine sperimentale.....	167
7.2 Fasi della sperimentazione.....	168
7.3 FASE 1: Studio del processo di digestione anaerobica .....	169

7.3.1 Premessa .....	169
7.3.2 Studio della digestione anaerobica in reattori di tipo batch.....	171
7.3.2.1 Test su biomasse agroindustriali .....	171
7.3.2.2 Test sulla frazione organica di rifiuti solidi urbani (FORSU) .....	173
7.3.2.2.1 Pretrattamento FORSU con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in ambiente basico .....	174
7.3.2.2.2 Digestione anaerobica in Batch FORSU pretrattata .....	176
7.3.3 Descrizione set-up sperimentale per le prove di digestione anaerobica in batch. .....	177
7.4 FASE-1 Test di digestione anaerobica monostadio in semicontinuo .....	179
7.4.1 Progettazione e realizzazione dell'impianto pilota .....	179
7.4.2 Caratterizzazione inoculo e substrato: prove di digestione in semicontinuo.....	187
7.4.3 Test di pretrattamento del percolato utilizzato come inoculo.....	188
7.4.4 RUN 1. Analisi del processo di digestione anaerobica del percolato da FORSU in semicontinuo. ....	189
7.4.5 RUN-2. Studio dell'influenza dell'aumento del carico organico volumetrico sulle cinetiche di abbattimento del COD e delle produzioni di biometano. ....	190
7.4.6 RUN-3. Studio della digestione anaerobica in pressione. ....	191
7.5 FASE-2: Sviluppo di processi di valorizzazione dei digestati. ....	193
7.5.1 Premessa. ....	193
7.5.2 Procedure sperimentali prove di SCWG.....	194
7.5.2.1 Reattore SCWG utilizzato per le prove di gassificazione dei digestati dei Mix-1 e Mix-2. ....	195
7.5.3 Test di recupero del fosforo sotto forma di struvite potassica.....	197
7.5.3.1 Modalità di conduzione dei test di precipitazione .....	198
7.6 Metodiche analitiche .....	201
Bibliografia.....	210
<b>Capitolo 8: Risultati e discussione.....</b>	<b>212</b>
8.1 Introduzione.....	212
8.2. FASE-1. Risultati sperimentazioni sul processo di digestione in batch. ....	212
8.2.1 Risultati indagini su biomasse agroindustriali. ....	213
8.2.1.1 Caratterizzazione degli scarti residuali agroindustriali.....	213
8.2.1.2 Caratterizzazione dei Mix preparati per la digestione in batch. ....	214

---

8.2.1.3 Risultati delle prove di digestione in batch di scarti agroindustriali. ....	215
8.2.2 Risultati delle indagini sulla FORSU.....	221
8.2.2.1 Caratterizzazione FORSU. ....	221
8.2.2.2 Risultati prove di pretrattamento con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	223
8.2.2.3 Caratterizzazione della FORSU pretrattata in ingresso alle prove di digestione anaerobica in batch.....	225
8.2.2.4 Produzioni di biogas dalla digestione in batch della FORSU.....	226
8.2.3 Modellazione curve cumulate di produzione del Biogas delle biomasse agroindustriali e della FORSU.....	229
8.2.4 Considerazioni conclusive sui test condotti in batch sugli scarti agroindustriali e sulla FORSU.....	236
8.3 FASE-1. Risultati test di digestione anaerobica in semicontinuo in reattore CSTR. .	238
8.3.1 Caratterizzazione del percolato da compostaggio da FORSU.....	238
8.3.2 Pretrattamento del percolato .....	240
8.3.3 RUN-1: Risultati test di monitoraggio in semicontinuo del reattore CSTR. ....	243
8.3.3.1 Fase di start-up del reattore.....	243
8.3.3.2 Risultati delle sperimentazioni del RUN-1.....	245
8.3.3.3 Valutazione economica sulla produzione di biometano secondo il D.lgs 2 Marzo 2018. ....	255
8.3.3.4 Considerazioni conclusive sulle sperimentazioni condotte nel RUN-1. ..	257
8.3.4 RUN-2. Risultati dello studio cinetico del processo di digestione anaerobica in semicontinuo. ....	259
8.3.4.1 Principali parametri di processo del RUN-2.....	259
8.3.4.2 Analisi settimanale dei profili di produzione di biogas .....	261
8.3.4.3 Costruzione delle curve di rimozione del COD.....	267
8.3.4.4 Profili temporali di rimozione del COD .....	268
8.3.4.5 Curve sperimentali di velocità di rimozione del substrato .....	271
8.3.4.6 Modellazione matematica curve di velocità di produzione .....	275
8.3.4.7 Identificazione dei parametri cinetici .....	276
8.3.4.8 Analisi produzioni di biogas nei fine settimana ed individuazione delle velocità orarie di produzione per i diversi carichi applicati. ....	283
8.3.4.9 Considerazioni conclusive sulle sperimentazioni condotte nel RUN-2. ..	285
8.3.5 RUN-3. Studio della digestione anaerobica in pressione. ....	287

---

8.3.5.1 Effetto della pressione sulle rese di rimozione del COD e sulle produzioni di biogas.....	288
8.3.5.2 Valutazione degli effetti della pressione sulla produzione di metano. ....	291
8.3.5.3 Effetto della pressione di esercizio sui principali parametri di processo..	293
8.3.5.4 Considerazioni conclusive sui test condotti nel RUN-3.....	297
8.4 FASE-2: Sviluppo del sistema integrato .....	299
8.4.1 Caratterizzazione dei digestati dei Mix-1 e Mix-2 prima dell'esecuzione dei test di SCWG. ....	299
8.4.1.1 Performance dei test di gassificazione idrotermica (SCWG). ....	300
8.4.2 Recupero del fosforo dalle frazioni liquide dei digestati gassificati in condizioni supercritiche.....	306
8.4.2.1 Caratterizzazione frazioni liquide dei gassificati.....	306
8.4.2.2 Performance dei test di recupero del fosforo.....	307
8.4.3 Considerazioni conclusive delle prove condotte di processo integrato: SCWG-Recupero nutrienti.....	312
Bibliografia.....	314
<b>Conclusioni.....</b>	<b>317</b>
Allegato A .....	321
Allegato B.....	323
Allegato C.....	327

---

## INTRODUZIONE

La ricerca di nuove fonti energetiche unitamente ad una crescente consapevolezza sulla salvaguardia dell'ambiente e delle risorse rappresentano i punti cardine per lo sviluppo di un'economia sostenibile a livello globale. In tal senso, una delle principali sfide consiste nello sviluppo di nuovi ed innovativi approcci per la valorizzazione ed il recupero di composti riutilizzabili da sottoprodotti agroindustriali e rifiuti organici. Tuttavia, attualmente, la maggior parte dell'energia viene prodotta principalmente utilizzando fonti fossili contribuendo in modo sostanziale al cambiamento climatico ed al consumo di risorse naturali. Occorre pertanto muovere sforzi condivisi e concreti verso lo sviluppo di un sistema energetico sostenibile, pulito e a basso consumo di risorse. Allo stesso tempo, la continua crescita della popolazione sta spingendo l'agricoltura sempre più ad un utilizzo dilagante di fertilizzanti di sintesi.

In questo contesto, le diverse biomasse residuali costituite dai rifiuti agroindustriali e dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) risultano essere delle matrici ampiamente disponibili ed utilizzabili sia per fini energetici che per il recupero di sostanze nutritive. In tal senso, l'attenzione della comunità scientifica è sempre più maggiormente rivolta alla definizione di vere e proprie bioraffinerie con lo scopo di convertire gli scarti organici in biocarburanti e sottoprodotti ad alto valore aggiunto, integrando tra loro diverse tecnologie di natura biologica, chimica e fisica. Le bioraffinerie, dunque, rappresentano un elemento chiave per la creazione di un'industria basata su prodotti derivati da materiali residuali organici in grado di valorizzare, attraverso la produzione di molteplici composti, le diverse componenti chimiche della biomassa.

In tal senso, il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo sviluppo un innovativo processo integrato attraverso il quale da una data biomassa di scarto, si possano generare, mediante tre fasi successive di trattamento, biocombustibili, utilizzabili a fini energetici, ed un fertilizzante a lento rilascio, utilizzabile a scopi agronomici.

Nello specifico, il trattamento integrato oggetto del presente studio ha previsto un primo processo di digestione anaerobica, a valle della quale si è previsto un



processo di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche per l'upgrading del digestato ed un ultimo trattamento di recupero di composti nutrienti dalla frazione liquida in uscita dalla gassificazione. Lo studio della digestione anaerobica è stato indirizzato alla produzione di biogas ad alto contenuto di metano. Con la gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche, si è inteso sfruttare il digestato in uscita dalla digestione per la produzione di syngas. Infine, mediante il processo di precipitazione della struvite, si è inteso produrre, dalla fase liquida residua della gassificazione, un fertilizzante a lento rilascio a base di fosforo, potassio e magnesio.

Inizialmente, è stata condotta un'ampia attività bibliografica resa necessaria per definire le tipologie ed i volumi degli scarti organici, sia agroindustriali che provenienti dalla raccolta differenziata dei rifiuti solidi urbani, che insistono sul territorio Calabrese. In seguito l'attività è stata volta a definire lo stato dell'arte delle tecnologie che caratterizzano il sistema integrato, identificandone gli aspetti di innovazione.

Sulla base dello studio bibliografico è stata impostata un'attività sperimentale che è stata poi condotta presso il *Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale* (L.I.S.A.), del Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente e per il Territorio e di Ingegneria Chimica dell'Università della Calabria, e presso il *Laboratorio di Bioprodotti e Bioprocessi* del centro ricerche ENEA di Portici. Nello specifico, le sperimentazioni sono state suddivise in due fasi tra di loro interconnesse:

- **FASE-1.** Nella prima fase sono state condotte le indagini sul processo di digestione anaerobica. In particolare, sono stati condotti sia test in modalità batch che in modalità semicontinua. Per quanto riguarda i test in batch sono state studiate due diverse tipologie di biomasse ad elevato carico organico: i residui agroindustriali e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU). I test in semicontinuo sono, invece, stati condotti in un impianto a completa miscelazione (CSTR) interamente progettato e costruito in laboratorio, utilizzando come substrato di alimentazione percolato proveniente da un impianto di compostaggio da FORSU.
- **FASE-2.** Nella seconda fase sono state condotte le sperimentazioni relative alle altre due tecnologie che costituiscono il sistema integrato: la gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche ed il recupero dei nutrienti. Tali sperimentazioni sono state eseguite a valle dei test di digestione anaerobica

trattando i digestati provenienti dai test condotti in modalità batch sulle biomasse agroindustriali. In particolare, nei test di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche si è valutata l'effettiva applicabilità del processo nel trattamento dei digestati umidi, valutandone le rese di processo e la produzione di syngas.

Infine, le sperimentazioni sul recupero dei nutrienti sono state condotte sulla frazione liquida in uscita dalla gassificazione. L'applicazione del processo di precipitazione a valle della gassificazione, anziché sul digestato tal quale, ha consentito la produzione di un composto con un maggior grado di purezza, agevolandone le fasi di recupero.

---

# CAPITOLO 1

## 1.1 Introduzione

Con il progresso e lo sviluppo sociale il nostro fabbisogno energetico aumenta costantemente ogni anno. In 45 anni l'offerta mondiale di energia primaria è aumentata quasi 2 volte e mezzo. Attualmente la richiesta mondiale di energia elettrica è ancora demandata quasi esclusivamente dalle fonti fossili: petrolio 34.2%, carbone 27.6% e gas 23.4%, [1] ed i consumi sono concentrati, con quasi il 50% del totale, su 3 macro-aree mondiali: Cina con il 22%, Stati Uniti con il 16%, Ue a 28 con l'11.6% [1].

Tuttavia l'attuale utilizzo di fonti fossili è in netto contrasto e con le recenti politiche internazionali previste dagli accordi di Parigi volte alla riduzione dei gas serra. Appare perciò evidente che l'utilizzo di energia prodotta da fonti non clima alteranti rappresenta l'unica strada percorribile per contenere l'innalzamento delle temperatura a meno di 2°C. Importanti passi in avanti in tal senso si sono attuati con l'introduzione da parte della Comunità Europea di importanti schemi di supporto per la promozione e l'utilizzo di energia prodotta da fonti rinnovabili come quella idroelettrica, solare, eolica, geotermica e quella derivante dalla sfruttamento delle biomasse [2].

Proprio le biomasse rappresentano la fonte di energia rinnovabile più ampia e varia in termini di materia prima utilizzabile e di tecnologie ottimali per una corretta valorizzazione. Di fatto le biomasse sono sostanze di origine biologica che possono provenire dai più svariati settori, si spazia infatti, dai rifiuti delle attività industriali, agricole e civili, ai prodotti vegetali e animali, normalmente reperibili allo stato solido o liquido. Da tutte le sopraelencate matrici possono essere ottenuti, mediante processi biologici, meccanici o termici, dei biocombustibili solidi liquidi o gassosi di diversa purezza e qualità con i quali alimentare impianti per la produzione, anche combinata, di energia termica, meccanica ed elettrica. Le biomasse pertanto rappresentano una risorsa dalla quale ottenere molecole utili per produrre materie prime rinnovabili di sintesi, oltre che calore ed elettricità come coprodotti [3].

## 1.2 Le rinnovabili: il contesto normativo europeo

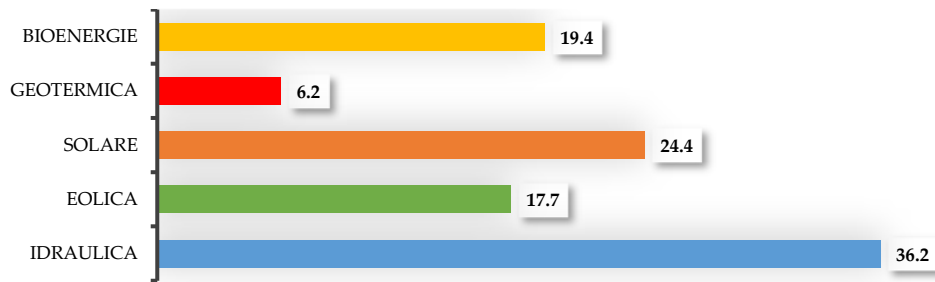
Le politiche comunitarie sulle rinnovabili prendono il via nel 1997 quando la quota di green energy rappresentava appena il 6% del consumo lordo di energia, con l'adozione del “*White Paper for Community Strategy and Action Plan*” da parte del parlamento europeo [4]. Nel 2007 la Commissione Europea ne ha proposto un'integrazione introducendo il pacchetto sui cambiamenti climatici per limitare l'innalzamento delle temperature a 2°C, noto come “*Energy policy for Europe (COM(2007) 1 e 2 final)*” [5,6]. Con tale pacchetto legislativo l'unione europea si impegna a ridurre del 20% le emissioni di gas serra entro il 2020 rispetto ai livelli del 1990 con una produzione di energia da fonti rinnovabili obbligatoria del 20% [7]. Successivamente nel 2009 con l'adozione della direttiva 2009/28/EC (*Renewable Energy Directive, RED*) l'Unione Europea crea un insieme di norme comuni per l'utilizzo di energie rinnovabili in modo da ridurre le emissioni di gas serra e promuovere trasporti più puliti. Il principio base che regola la direttiva è quello di fissare degli obiettivi nazionali vincolanti per tutti gli stati membri, allo scopo di portare la quota di energia da fonti energetiche rinnovabili al 20 % di tutta l'energia dell'UE entro il 2020 e al 10 % di energia specificatamente per il settore dei trasporti; entrambe misurate in termini di consumo finale lordo di energia, ossia l'energia totale consumata da tutte le fonti, incluso quelle rinnovabili. In aggiunta a tale norma la direttiva 2009/30/EC (*Fuel Quality Directive, FQD*) fissa un target del 6% di riduzione delle emissioni di gas serra da carburanti utilizzati per il trasporto entro il 2020. Entrambe le direttive includono dei criteri per biocarburanti sostenibili e le relative procedure per la verifica degli obiettivi previsti al 2020 da ogni stato membro. Tuttavia, l'Unione Europea, avendo obiettivi ancora più ambizioni per il lungo termine, nel 2011 ha gettato le basi per la costruzione di un'economia basata sulla decarbonizzazione con una riduzione dei gas serra compresa tra l'80 ed il 95% entro il 2050, con l'emanazione delle linee guida *COM(2011) 885 final, Energy Roadmap 2050*, [8]. Sulla scorta della strada tracciata dall'Europa in materia di rinnovabili e risparmio energetico nel 2015 a Parigi, 195 paesi hanno concordato il quadro delle nazioni unite sui cambiamenti climatici (COP 21) con l'obiettivo a lungo termine di limitare l'aumento della temperatura media globale ben al di sotto dei 2°C rispetto ai livelli pre-industriali. L'accordo ha sancito un'intesa sul clima giuridicamente vincolante ed un piano d'azione globale per

limitare l'aumento delle temperature a 1.5 °C al fine di ridurre i rischi e gli impatti sull'uomo e sull'ambiente dei cambiamenti climatici, promuovendo politiche di adozione di energie rinnovabili e misure di efficientamento energetico. Nel frattempo la Comunità Europea ha già adottato un quadro di politiche per il clima e l'energia che fissa come entro il 2030 (*COM(1014) 15 final*) bisogna ridurre del 40% le emissioni di gas serra rispetto ai livelli del 1990 con almeno il 27% di consumo di energia rinnovabile e d il 27% di risparmio energetico rispetto allo scenario attuale [9]. Il target di riduzione del 27% delle emissioni per il 2030 rappresenta un traguardo intermedio per i target previsti al 2050, rendendo ancora una volta l'Unione Europea leader in materia di energie rinnovabili e risparmio energetico. Pertanto le politiche comunitari volte alla riduzione dei gas serra rendono l'Europa terra fertile per lo sviluppo e l'adozione di energie da fonti rinnovabili in particolare delle bioenergie.

### **1.3 Le rinnovabili: il contesto Italiano**

Il settore energetico italiano, da alcuni anni a questa parte, sta attraversando un periodo di intensa trasformazione nel mix di generazione elettrica, nella dinamica domanda-offerta e nel funzionamento dei mercati. Tra i principali driver che hanno innescato questo cambiamento un ruolo di rilievo ha avuto l'avvento delle energie rinnovabili, cresciute fortemente sull'onda delle politiche dell'Unione Europea. Ciò ha comportato un eccezionale slancio degli investimenti in impianti di generazione da fonte rinnovabile che, a partire dal 2009, hanno contribuito a mutare lo scenario energetico nazionale. Analizzando il contesto italiano con i criteri di calcolo previsti dalla Direttiva 2009/28/CE ai fini del monitoraggio degli obiettivi UE sulle fonti di energia rinnovabili, nel 2017 i consumi finali lordi di energia risultano pari a 22 Mtep, in aumento di circa 920 ktep rispetto al 2016 (+4.4%). In particolare per quanto riguarda il settore elettrico, i dati statistici 2017, prodotti dal GSE e Terna, indicano che il 35% circa della produzione lorda nazionale proviene da fonti rinnovabili [10]. I circa 787'000 impianti di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili a cui corrisponde una potenza installata di oltre 53 GW hanno prodotto nel 2017 poco meno di 104 TWh. Esaminando invece, le tipologie di fonti non clima alteranti si osserva come il contributo più importante alla produzione elettrica effettiva viene dato dall'idroelettrico con il 35%, seguita dal solare fotovoltaico con

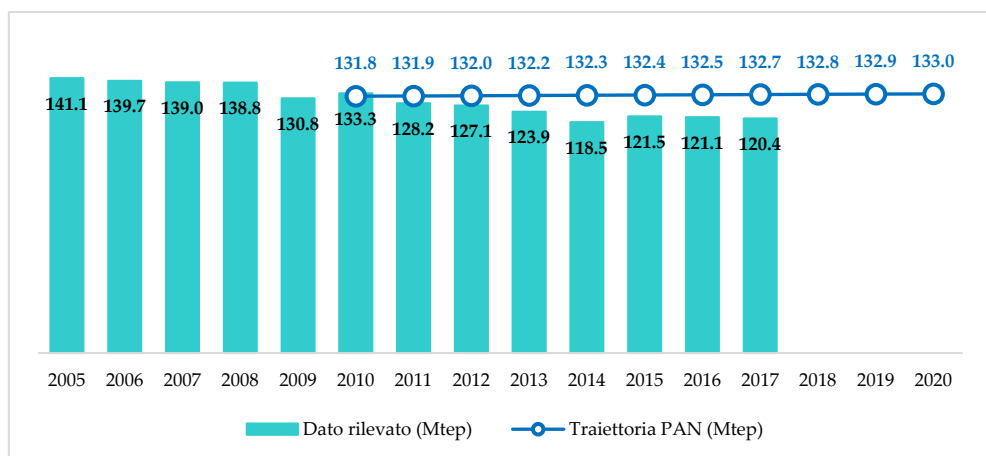
il 23%, dalle bioenergie con il 19%, dall'eolico con il 17% e dal geotermico con il 6% (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Potenza e produzione degli impianti alimentati da FER. FONTE GSE e Terna-2019.

Per quanto riguarda la potenza installata poco meno del 73% si concentra negli impianti idroelettrici e fotovoltaici, ai quali corrispondono produzioni effettive rispettivamente di 36.2 TWh e 24.4 TWh, [10].

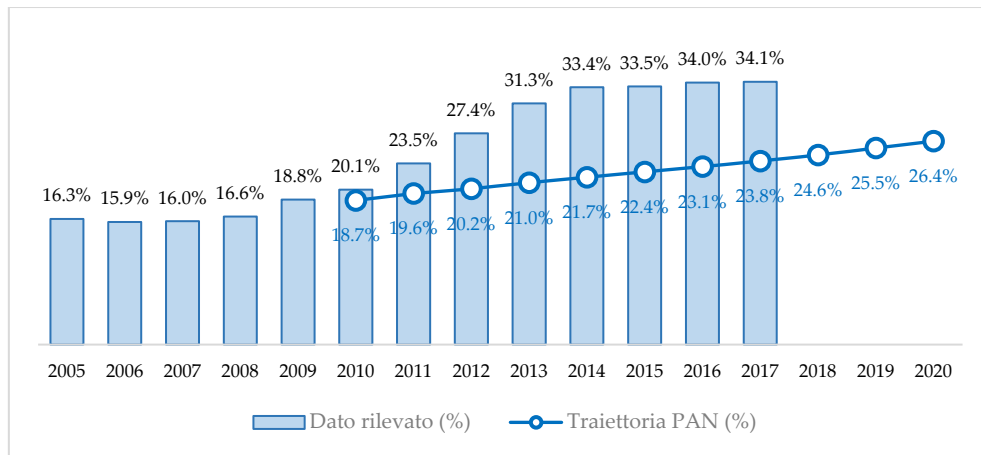
Nel periodo 2005-2017 confrontando i consumi finali lordi complessivi di energia da fonti rinnovabili rilevati con le traiettorie previste dal Piano d'Azione Nazionale per le energie rinnovabili (PAN), è possibile osservare come questi siano ammontati a 120.4 Mtep, un dato inferiore di circa 620 ktep a quello del 2016 (-0.5%) e di oltre 11 Mtep in meno rispetto alle previsioni PAN. Questo perché dal 2011 i consumi finali lordi rilevati risultano nettamente più bassi delle attese, per effetto combinato della crisi economica, che ha determinato una contrazione rilevante della domanda e dei consumi, e degli impatti positivi delle politiche di efficienza energetica (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Consumi finali lordi da fonti di energie rinnovabili. FONTE GSE-2019.

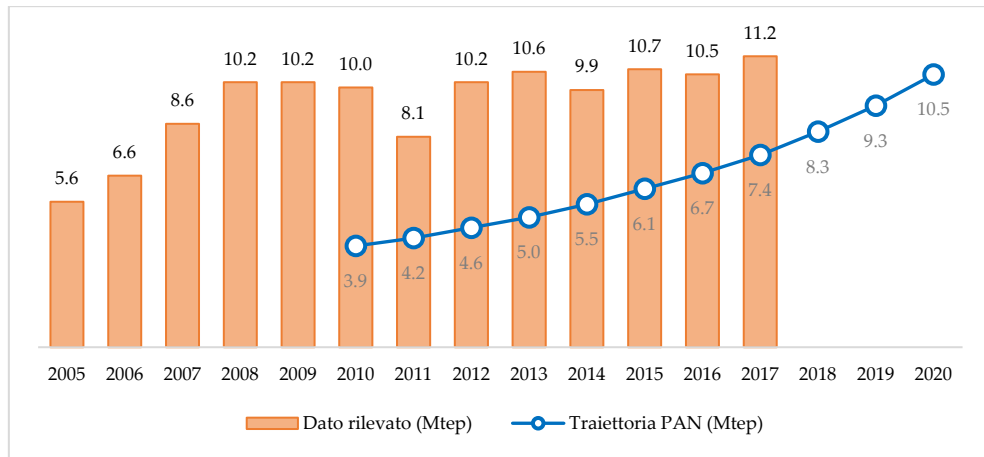
Considerando solamente i dati relativi al raggiungimento degli obiettivi in termini di quota dei consumi finali lordi di energia elettrica coperti da fonti rinnovabili

fissati dal PAN e dalla Direttiva 2009/28/CE, è possibile osservare come nel 2017 la quota da fonti rinnovabili risulti pari a 34.1% in leggero aumento rispetto al 2016 che era del 34% e ben al di sopra del target assegnato all'Italia per il 2020 di 26.4% (Figura 1.3).



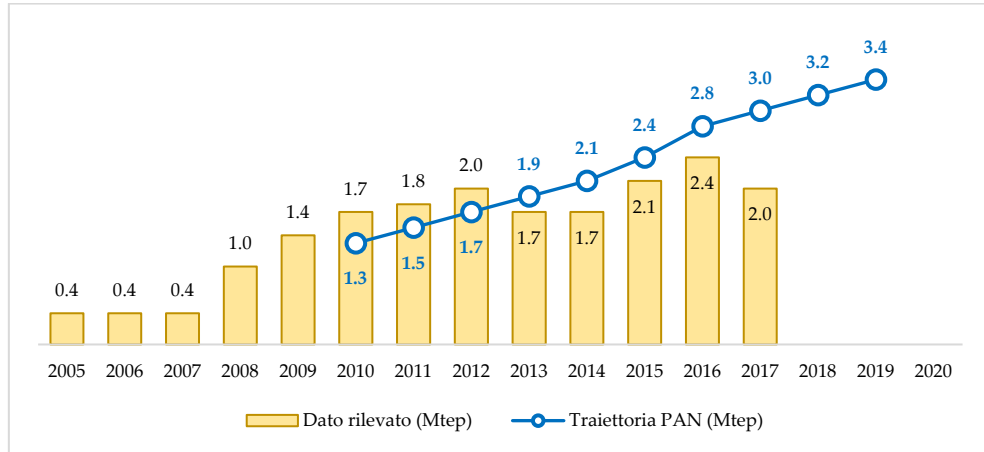
**Figura 1.3.** Consumi di fonti di energie rinnovabili nel settore elettrico. FONTE GSE-2019.

Nel settore Termico le fonti rinnovabili hanno coperto nel 2017 poco più del 20% dei consumi energetici complessivi. In particolare, sono stati consumati oltre 11.2 Mtep di energia da fonti rinnovabili, di cui circa 10.3 Mtep in modo diretto, attraverso caldaie individuali, stufe, camini, pannelli solari, pompe di calore, impianti di sfruttamento del calore geotermico, e oltre 0.9 Mtep sotto forma di consumi di calore derivato, ad esempio attraverso sistemi di teleriscaldamento alimentati da biomasse. Come è possibile osservare dal grafico anche nel caso di consumi rilevati di fonti non clima alteranti nel settore termico risultano sempre ampiamente superiori rispetto alle previsioni PAN, (Figura 1.4). La fonte rinnovabile più utilizzata per i consumi termici è la biomassa solida circa 7.9 Mtep, utilizzata soprattutto nel settore domestico in forma di legna da ardere, pellet e cippato. Assumono grande rilievo anche le pompe di calore con 2.65 Mtep, mentre sono ancora limitati i contributi di biogas e bioliquidi, [10]. Il 91% del calore, circa 10.25 Mtep, è stato consumato in modo diretto da famiglie e imprese attraverso caldaie individuali, stufe, apparecchi a pompa di calore, pannelli solari termici, mentre il restante 9% (960 ktep) è costituito dai consumi di calore derivato (*derived heat*) rinnovabile, ovvero l'energia termica prodotta da impianti di conversione energetica alimentati da fonti rinnovabili e destinata al consumo di terzi ad esempio, impianti alimentati da biomasse collegati a reti di teleriscaldamento.



**Figura 1.4.** Consumi di fonti di energie rinnovabili nel settore termico. FONTE GSE-2019.

Per quanto riguarda i biocarburanti nel 2017 sono state complessivamente immesse in consumo poco più di 1.2 milioni di tonnellate +2% circa rispetto all'anno precedente; il relativo contenuto energetico ammonta a 1.06 Mtep. Il 96.9% dei biocarburanti è costituito da biodiesel avanzato mentre è appena significativa l'incidenza del bio-ETBE (3.1%) e trascurabile quella del bioetanolo. Dal grafico si evince come nel 2017 il dato relativo ai consumi di fonti rinnovabili nel settore trasporti risulta inferiore alle previsioni del PAN di circa 800 ktep (Figura 1.5).



**Figura 1.5.** Consumi di fonti di energie rinnovabili nel settore trasporti. FONTE GSE-2019.

## 1.4 Le bioenergie nel mondo

L'offerta mondiale di energia elettrica da bioenergie ha raggiunto circa 60'000 PJ nel 2015, rappresentando una quota del consumo complessivo totale pari al 10% ed una quota del consumo lordo finale del 14%. Attualmente l'utilizzo di biomasse per la generazione di energia sta aumentando rapidamente tanto è vero che è probabile



che le bioenergie acquisiscano un ruolo sempre maggiore in Europa e nel mondo nel mix energetico con una quota che nei prossimi anni può essere superiore al 60% [7]. In particolare, con le bioenergie può essere prodotta energia sotto forma di elettricità o calore oppure è possibile generare dei biocarburanti stoccabili che possono essere utilizzati nel momento in cui vi è necessità.

Nella Comunità Europea la capacità installata di energia elettrica da fonti rinnovabili ha raggiunto 374 GW nel 2014 e 397 GW nel 2015 [11]. In particolare l'Europa è leader nella produzione di elettricità dal biogas, con 58 TWh di elettricità generata. Altri importanti paesi produttori risultano essere gli Stati Uniti con 14 TWh e l'Australia con 1.6 TWh, [12]. In particolare il biogas influisce nella produzione di energia con una quota di circa il 20% nella produzione totale di energia elettrica e del 4% nella produzione mondiale di calore. Per quanto riguarda la produzione di calore da biomassa nell'Unione Europea si sono raggiunti i 3.5 EJ nel 2015, pari a circa il 90% della produzione di calore rinnovabile. La maggior parte del bio-calore deriva da biomassa solida, il come cippato o residui agroindustriali. In fine negli ultimi anni i biocarburanti sono emersi come alternativa ai combustibili fossili per ridurre le emissioni di gas serra nel settore dei trasporti. Il loro utilizzo nei trasporti ammonta a circa 132 miliardi di litri nel mondo, di cui 98 miliardi di litri di etanolo, 30 miliardi di litri di biodiesel e 5 miliardi di litri di oli vegetali idrogenati [13]. L'Unione Europea è il leader mondiale nell'uso del biodiesel nei trasporti, con circa 12 miliardi di litri utilizzati nel 2015; inoltre, nello stesso anno sono stati utilizzati 5 miliardi di litri di bioetanolo [14]. Ultimamente anche l'utilizzo di biometano generato dall'upgrading del biogas si è imposto come alternativa all'uso diretto del biogas per la generazione di calore e di energia elettrica. Infatti, il biogas può essere purificato a biometano attraverso diverse tecnologie e può essere utilizzato direttamente come carburante per il trasporto nei motori a gas naturale oppure immesso direttamente in rete.

### **1.5 Le bioenergie in Italia**

In Italia le bioenergie hanno vissuto uno sviluppo considerevole in termini di potenza installata dando un significativo contributo alla produzione energetica. Con gli ultimi dati disponibili che fanno fede al rapporto GSE sulle rinnovabili del 2017, la potenza installata degli impianti alimentati con le bioenergie rappresenta il 7.8% della potenza complessivamente installata degli impianti da fonti rinnovabili in Italia.

Nel corso del 2017 la produzione da bioenergie è pari a 19'378GWh, pari al 18.7% della produzione totale. Gli impianti alimentati con bioenergie complessivamente alla fine del 2017 risultano essere 2'913 con un aumento pari a +6.5% rispetto al 2016. I più numerosi sono gli impianti a biogas che risultano essere pari a 2'116. In termini di potenza istallata, dei 4'135 MW totali, il 40.3% viene alimentato con biomasse solide, il 34.9% con biogas ed il rimanente con bioliquidi, (Tabella 1.1). Gli impianti di biogas hanno in media una potenza istallata pari a meno di 1MW, mentre gli impianti a biomasse solide arrivano a poco più di 4MW.

Tra il 2003 e il 2017 la potenza installata degli impianti a biomasse è aumentata con un tasso medio annuo del 10.0%. Dopo la crescita continua e sostenuta che proseguiva dal 2008, dal 2014 si è verificato un rallentamento, con incrementi annuali piuttosto contenuti sia del numero sia della potenza degli impianti (Figura 1.6).

IMPIANTI DI BIOENERGIE	2016		2017	
	n°	[MW]	n°	[MW]
<b>BIOMASSE SOLIDE</b>	<b>407</b>	<b>1670.7</b>	<b>468</b>	<b>1667.3</b>
rifiuti urbani	68	937.9	65	935.8
altre biomasse	339	732.8	403	731.5
<b> BIOGAS</b>	<b>1995</b>	<b>1423.5</b>	<b>2116</b>	<b>1473.9</b>
da rifiuti	389	401.3	409	441.2
da fanghi	77	44.2	78	44.8
da deiezioni animali	539	229.7	602	235.2
da attività agricole e forestali	990	748.3	1027	752.7
<b>BIOLIQUIDI</b>	<b>516</b>	<b>1029.8</b>	<b>500</b>	<b>1023.8</b>
oli vegetali grezzi	417	877.4	403	869.4
altri bioliquidi	99	152.4	97	154.4
<b>BIOENERGIE</b>	<b>2'918</b>	<b>4'124</b>	<b>3'084</b>	<b>4'165</b>

Tabella 1.1. Numero e potenza degli impianti alimentati da bioenergie. FONTE GSE-2019.

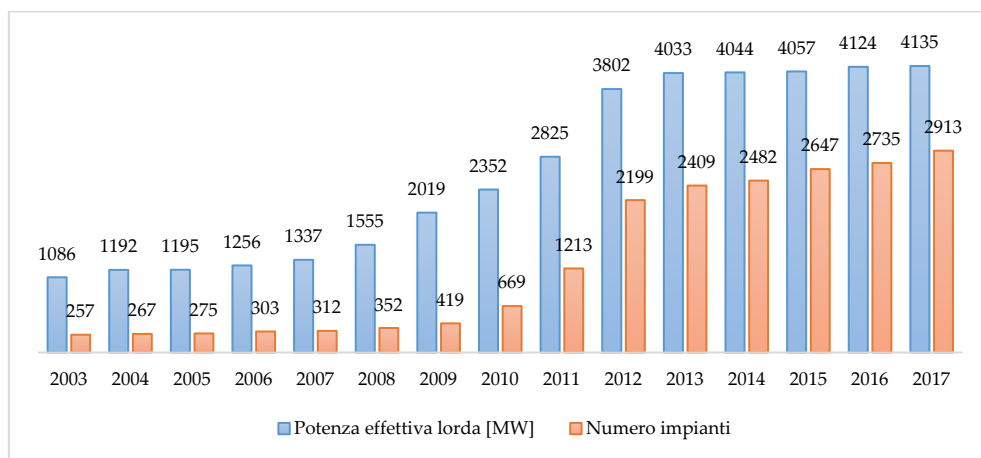


Figura 1.6. Evoluzione del numero e della potenza degli impianti alimentati da bioenergie. FONTE GSE-2019.

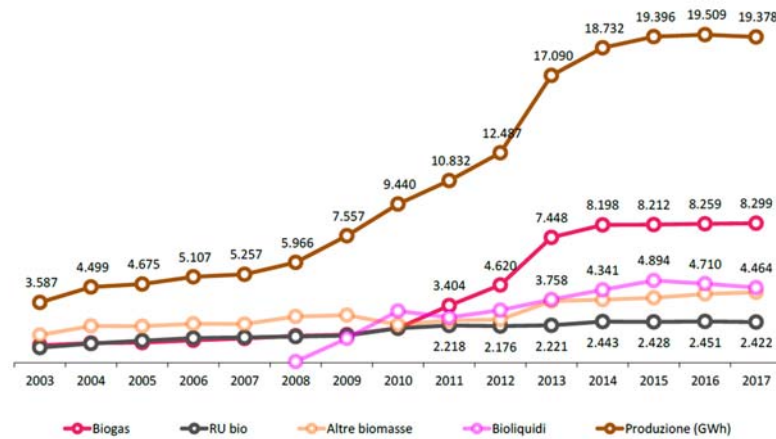
Dato particolarmente interessante e che a partire dal 2009 la taglia media degli impianti è progressivamente diminuita, principalmente a causa dell'entrata in esercizio di impianti alimentati a biogas di piccole dimensioni, con potenza installata inferiore ad 1 MW [10].

La maggior parte degli impianti alimentati da bioenergie si trova nel Nord Italia (72.6% del totale), che prevale conseguentemente anche in termini di potenza installata (61.7%). La Lombardia si caratterizza per la maggior potenza installata con 938 MW, seguita dall'Emilia Romagna con circa 615 MW. Nel Centro Italia la maggior potenza è rilevata nel Lazio con 208 MW, mentre Puglia e Campania si distinguono nel Sud, rispettivamente, con 344 MW e 249 MW installati. Inoltre la distribuzione regionale della potenza efficiente lorda installata a fine 2017 ancora una volta evidenzia il primato di Lombardia ed Emilia Romagna che insieme rappresentano il 37.6% del totale nazionale. Il Lazio detiene il primato nell'Italia centrale con il 5.0%. Nel Sud Italia Puglia, Campania e Calabria raggiungono insieme il 19.2% del totale nazionale, mentre Sardegna e Sicilia ne concentrano rispettivamente il 2.2% e l'1.8% (Figura 1.7). La produzione lorda degli impianti alimentati con bioenergie si è ridotta dai 19'509 GWh del 2016 ai 19'378 GWh del 2017 (-0.7%). Osservando le diverse tipologie di combustibile, in particolare è possibile osservare che la produzione da biomasse solide è aumentata di circa 75 GWh, passando da 6'540 GWh a 6'616 GWh (+1.2%).



**Figura 1.7.** Distribuzione regionale della potenza installata degli impianti da bioenergia-2017. FONTE GSE-2019.

Dallo sfruttamento dei biogas nel 2017 sono stati generati 8'299 GWh, valore leggermente più alto rispetto al 2016. In valore assoluto il contributo principale durante l'anno 2016 è stato fornito dagli impianti alimentati con biogas da attività agricole e forestali, per i quali la produzione si attesta a 5'543 GWh. Infine la produzione da bioliquidi è diminuita del 5.2% rispetto all'anno precedente, principalmente per il minor utilizzo di oli vegetali grezzi (Figura 1.8).



**Figura 1.8.** Evoluzione della produzione elettrica degli impianti alimentati da bioenergie. FONTE GSE-2019.

## 1.6 Bioenergie da biomasse solide

Le biomasse ad uso energetico possono provenire dal settore agricolo, forestale, zootecnico o dall'industria agroalimentare e di lavorazione del legno. Alcune biomasse, inoltre, possono essere specificatamente prodotte mediante colture e sistemi colturali, tradizionali o innovativi, la cui finalità è espressamente quella energetica. Le biomasse residuali derivanti da coltivazioni, selvicoltura, zootecnia e industria del legno, sono presenti in grande quantità sul nostro territorio, le loro caratteristiche dipendono dal prodotto principale da cui si originano e la loro disponibilità è direttamente collegata alla produzione agricola nazionale, che a sua volta è influenzata dalla politica agricola comunitaria, (PAC). Più in particolare la biomassa rappresenta la prima fonte rinnovabile per importanza in Europa e la seconda in Italia [15]. Nell'ambito delle fonti energetiche rinnovabili, il legno rappresenta la seconda in termini di energia primaria, con una quota del 30%. In Italia il consumo di energia termica per il riscaldamento riveste grande importanza. Circa il 17% dell'energia primaria consumata è rappresentata da energia termica

per il settore domestico. Fra i combustibili legnosi quello maggiormente diffuso è la legna da ardere, con una quota di consumo di 19 Mt (83%). Il mercato italiano del pellet è il terzo in Europa per dimensioni con oltre 1.2 milioni di tonnellate consumate. Per il cippato vi sono tre mercati di riferimento: le grandi centrali elettriche che consumano circa 1.8 milioni di tonnellate all'anno; i teleriscaldamenti con un fabbisogno annuo di 0.41 milioni di tonnellate; e le caldaie ad uso domestico che consumano quasi 0.4 milioni di tonnellate all'anno [16].

### 1.6.1 Bioenergie da biomasse residuali.

Le biomasse residuali sono costituite da tutta una serie di materiali vegetali trattati meccanicamente che si originano dalle normali produzioni agricole. In tabella 1.2, sono sinteticamente indicati, per ogni coltura, le principali tipologie di residuo. Queste possono essere di un solo tipo ad esempio paglia per il frumento; o di diverso tipo come stocchi e tutoli per il mais, ciò a seconda di diversi fattori tra cui anche la destinazione della coltura.

Erbacee		Legnose	
Coltura	Residuo	Coltura	Residuo
Frumento tenero e duro	Paglia	Vite	Sarmenti
Segale	Paglia	Olivo	Legna e rami
Orzo	Paglia	Melo	Legna e rami
Avena	Paglia	Pero	Legna e rami
Riso	Paglia	Pesco	Legna e rami
Mais	Stocchi e tutoli	Agrumi	Legna e rami
Girasole	Stochi	Mandorlo	Legna e rami
		Nocciolo	Legna e rami
		Albicocco	Legna e rami
		Actinidia (kiwi)	Potature

**Tabella 1.2.** Tipologie di scarti delle colture agricole. *FONTE AGROENERGIA.*

Le biomasse residuali per la produzione energetica possono derivare dall'attività forestale, agricola di coltivazione e allevamento. Per sua natura la biomassa è una risorsa distribuita sul territorio; parte di questa risorsa è già disponibile in quanto costituita da residui di vario tipo dell'attività primaria e secondaria. Tra le biomasse destinabili ad uso energetico, la maggior disponibilità è rappresentata dai residui di alcune specifiche colture alimentari agricole. Tali biomasse sono costituite da tutte quelle parti della pianta che non sono indirizzate all'utilizzo primario, generalmente per usi alimentari. I residui agricoli sono in genere costituiti dalle strutture di

supporto, produzione e protezione della pianta. Di seguito verranno descritte brevemente le principali tipologie di biomasse residuali di tipo legnoso.

- **Paglie: frumento, orzo, avena segale.** La paglia rappresenta il sottoprodotto della coltivazione dei cereali autunno-vernini (frumento, orzo, avena e segale) e consiste principalmente nel culmo cavo che sorregge la spiga. La coltivazione di questi cereali avviene su tutto il territorio italiano con concentrazioni maggiori nelle zone pianeggianti quali, Pianura Padana e Tavoliere delle Puglie, e su terreni argillosi del versante adriatico. La raccolta dei cereali autunno-vernini avviene solitamente tra giugno e luglio, momento in cui questo residuo diventa disponibile al prelievo in campo [17]. L'impiego energetico delle paglie per la produzione di energia è possibile solo per impianti di grandi dimensioni, superiori a 10 MW, in quanto questa matrice energetica possiede caratteristiche chimico-fisiche tali da non consentire l'utilizzo in impianti di dimensioni più piccole. In particolare, le principali problematiche sono legate all'elevato contenuto in silice, che ad alte temperature forma ceneri basso-fondenti ed alla presenza di cloro che si combina con il vapore acqueo e si trasforma in acido cloridrico (HCl), altamente corrosivo per le superfici degli scambiatori. Esistono tuttavia alcune tecnologie e sistemi impiantistici, applicati ad impianti di elevata dimensione, che risolvono queste problematiche [18,45].

- **Stocchi e tutoli di mais.** Gli stocchi e i tutoli del mais sono rispettivamente il culmo che sorregge le pannocchie e il rachide ingrossato della spiga sul quale sono inserite le cariossidi (granella); entrambi costituiscono i sottoprodotti principali di questa coltura. La coltura del mais è molto differente dalle colture dei cereali autunno-vernini, sia per le sue tecniche di coltivazione, sia per i suoi usi che per le caratteristiche chimico-fisiche. La coltivazione del mais è diffusa in tutta Italia anche se maggiormente concentrata nel Nord Italia su terreni dove vi è una buona disponibilità di acqua. A fini energetici può essere coltivato per la produzione del biogas attraverso il processo di digestione anaerobica, infatti questa coltura presenta un elevato grado di umidità ed igroscopicità che non le consentono di essere utilizzata nei processi di combustione [19], (Tabella 1.3).

<b>Tipo di materiale</b>	<b>Contenuto in s.s.</b>	<b>Sostanza organica</b>	<b>Resa in biogas</b>
U.M.	[%]	[%s.s.]	[m <sup>3</sup> /t]
Insilato di mais	34	86	350-390
Stocchi di mais	86	72	300-700

**Tabella 1.3.** Caratteristiche principali dei sottoprodotti del mais. FONTE ITABIA 2015.

- **Sarmenti di vite.** I sarmenti sono rami lunghi ed esili con andamento prostrato o rampicante tipici della coltura della vite. Annualmente da novembre fino a febbraio si effettua la potatura della vite per controllare il ciclo vegeto-produttivo della pianta, ed è in questo periodo che si ha la disponibilità di questa biomassa. La coltura della vite è diffusa in tutta l'Italia con moltissime varietà, in condizioni stazionarie diverse e con sistemi di coltivazione differenti, tant'è che risulta difficile standardizzare i sistemi di raccolta di questo sottoprodotto [20].
- **Potature di fruttiferi.** I residui della potatura delle principali colture arboree quali: melo, pero, susino, pesco, albicocco, mandorlo, nocciolo, actinidia e agrumi sono costituiti da rami e ramaglie. La potatura viene effettuata per conferire alla pianta la forma voluta e quindi regolare l'equilibrio vegeto-produttivo. In generale si effettuano due tipologie di potature: una di produzione effettuata solitamente prima della ripresa vegetativa; ed una di tipo verde durante il periodo primaverile- estivo al fine di eliminare rami giovani che non portano frutto. La potatura di produzione è quella che asporta la maggior quantità di massa legnosa.
- **Residui forestali.** I sottoprodotti del bosco sono costituiti da tutti quei residui che risultano dalle operazioni di utilizzazione delle piante quali taglio, allestimento, sramatura, scortecciatura, depezzatura, e sono: ramaglia, cimali, corteccia, foglie e radici. In questi ultimi anni la richiesta di combustibili legnosi: legna da ardere, cippato, pellet e brichette è aumentata, grazie alla messa in commercio di impianti per il riscaldamento o la cogenerazione di diversa dimensione capaci di valorizzare questa risorsa con un'efficienza molto maggiore rispetto al passato.

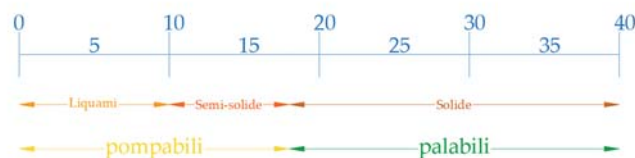
## 1.7 Bioenergie da biomasse umide

Un importantissimo contributo alla produzione di energia da fonti non climalteranti viene dalle tecnologie che utilizzano biomasse umide per la generazione di elettricità o calore. Tra le differenti tecnologie quella che ha riscosso maggiormente successo è la digestione anaerobica che rappresenta un processo biologico, che si articola in numerose reazioni biochimiche a carico di diversi gruppi di microrganismi al fine di degradare la sostanza organica in condizioni di assenza di ossigeno ed ottenere un biogas come prodotto principale. Metano (CH<sub>4</sub>) e anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) costituiscono i componenti principali della miscela gassosa che si

forma a seguito del processo di degradazione, unitamente ad altri gas quali  $\text{NH}_3$  (ammoniaca),  $\text{H}_2\text{S}$  (idrogeno solforato) e vapor'acqua. La composizione percentuale di metano nel biogas varia, a seconda del tipo di sostanza organica digerita e delle condizioni di processo, e può variare tra il 50 e l'80% in volume. I tempi di processo sono relativamente lunghi se confrontati con quelli di altri processi biologici, tuttavia il principale vantaggio della digestione anaerobica è che la materia organica complessa, normalmente molto diluita, può essere convertita in un gas combustibile ad elevato potere calorifico e facilmente utilizzabile.

### 1.7.1 Reflui zootecnici

Fanno parte di questo settore le biomasse che vanno sotto il nome di deiezioni zootecniche con le quali si intende comunemente l'insieme dei prodotti di scarto di un allevamento. La letteratura distingue tra deiezioni tal quali, quando ci si riferisce tipicamente al solo sottoprodotto fisiologico degli animali: quindi feci e urine, oppure reflui zootecnici in senso globale quando invece ci si riferisce alla miscela di feci, urine, acqua, lettiera, peli e residui animali. Le deiezioni zootecniche presentano una composizione estremamente variabile non solo in funzione della tipologia dell'animale che li origina ma anche dalle modalità di allevamento e di gestione dello stesso nonché dalla tipologia di stabulazione, [21]. La rimozione delle deiezioni può avvenire in modo manuale oppure meccanico con trasportatori a moto continuo o a moto alternato. Queste ultime tipologie di stabulazione si abbinano molto bene con la tecnica della digestione anaerobica, in quanto sia in presenza di lettiera che di liquame i sistemi di rimozione sono messi in funzione ogni giorno, e non vi è diluizione con acque di processo. In figura 1.9, viene illustrata la classificazione delle deiezioni zootecniche sulla base del contenuto percentuale in sostanza secca.



**Figura 1.9.** Classificazione reflui zootecnici. FONTE modificato da [21].

La porzione che ricade nella definizione di liquame rappresenta quella che meglio si presta allo sfruttamento energetico mediante il processo di digestione anaerobica.



Gli effluenti zootecnici possono essere suddivisi in:

- Letame bovino: è il refluo solido prodotto dai bovini; è caratterizzato da una deiezione palabile avente un quantitativo di solido secco pari a circa il 18-28%, e varia oltre che in funzione del tipo di allevamento anche in base alla quantità di paglia aggiunta nelle stalle.
- Liquame bovino: è il refluo liquido prodotto dai bovini; è una deiezione non palabile avente un quantitativo solido secco pari a circa il 5-9%.
- Liquame suino: è il refluo liquido prodotto dai suini; è una deiezione non palabile che ha un contenuto di sostanza secca variabile tra l'1 e il 7% a seconda del tipo di allevamento d'origine.
- Pollina: è la principale delle deiezioni avicole; è una deiezione palabile con un contenuto di solido secco pari a circa il 18-20% ed alto contenuto di azoto.
- Letame ovino: è il refluo solido prodotto dagli ovini; è una deiezione palabile avente un quantitativo di solido secco pari a circa il 30-40%.
- Letame equino: è il refluo solido prodotto dagli equini; è una deiezione palabile avente un quantitativo di solido secco pari a circa il 30-40%.

### 1.7.2 Sottoprodotti agroindustriali

Le ingenti quantità di prodotti agricoli lavorati dell'industria alimentare producono una grande quantità di sottoprodotti e scarti organici che possono essere valorizzati energeticamente. Vengono prodotti, infatti, residui che, spesso, possono essere avviati alla digestione anaerobica tra cui, colture dedicate e residui colturali che permettono di ottimizzare la produzione di biogas e il riciclo dei nutrienti; sottoprodotti agroindustriali, come il siero di latte proveniente dall'industria casearia [36,37,38]; i reflui liquidi dell'industria che processa succhi di frutta o che distilla alcool; e i sottoprodotti di origine animale come gli scarti organici liquidi e/o semisolidi dell'industria della carne [22,23,24].

- **Residui ortofrutticoli.** I residui ortofrutticoli sono costituiti essenzialmente dagli scarti provenienti dalle attività di raccolta e di lavorazione del prodotto fruttifero. I quantitativi di scarto sono funzione della specie vegetali considerate, dell'andamento climatico nella zona di provenienza e delle modalità di trasporto. Il quantitativo di scarto prodotto può variare tra il 2% ed il 68% del peso della materia prima manipolata [25].

- **Residui agrumicoli.** Il principale sottoprodotto dei processi di trasformazione della lavorazione degli agrumi prende il nome di “pastazzo”. Questo è essenzialmente costituito da scorze, porzioni di polpa e semi che vengono prodotti in grandi quantità dai processi di lavorazione e trasformazione [26]. Generalmente il pastazzo d’agrumi è costituito dal 60-65% in peso da bucce, da un 30-35% da polpa e una percentuale molto variabile di semi in dipendenza della varietà trasformata [27]. La sua composizione chimica è influenzata dalle condizioni climatiche e dalle modalità di coltivazione dei frutti, nonché dal loro stadio di maturazione e varietà [28.29]. Visto l’elevato contenuto in sostanze pregiate che contraddistingue il pastazzo vi è sempre un maggior interesse nato dalla possibilità di estrarre da esso una notevole varietà di composti ad alto impatto chimico-farmaceutico, come pectine, utilizzate nell’industria alimentare, o fibre alimentari e flavonoidi, utilizzati nelle industrie farmaceutiche e cosmetiche [30]. Attualmente i suoi utilizzi sono i più disparati infatti è utilizzabile per fini agronomici, come ammendante o come base per la produzione di compost e per la produzione di biogas; ne è stato inoltre proposto l’utilizzo come combustibile o come matrice organica per la produzione di bioetanolo, [31,32].
- **Reflui oleari.** L’industria di trasformazione delle olive è un settore particolarmente fiorente nei paesi dell’area mediterranea, tanto che da soli producono circa il 98% del quantitativo mondiale di olio. Nella Comunità Europea, l’Italia è, insieme alla Spagna, tra i principali produttori di olio: ogni anno, durante la campagna olearia, si attivano circa 10’000 frantoi che lavorano in media una quantità di 2 milioni di tonnellate di olive con una resa in olio del 20%. Dalla lavorazione delle olive finalizzata alla produzione di olio, nell’area mediterranea, si ottengono circa 2 milioni di tonnellate di rifiuti, di cui 2/3 sono costituiti da uno scarto di produzione, le acque di vegetazione, ed 1/3 da un sottoprodotto, la sansa vergine, [33]. Dalla sansa si recupera, mediante estrazione con solventi, l’olio residuo (olio di sansa); le sanse disoleate possono poi essere utilizzate come fertilizzante o combustibile alternativo. Le acque di vegetazione, invece, prodotte in elevati volumi, a causa della loro natura e della loro composizione, costituiscono per i frantoi un rilevante problema economico ed ambientale. Infatti, la frazione organica di tali reflui è ricca di zuccheri, tannini, composti fenolici, polialcoli, pectine, lipidi e sostanze azotate. Le elevate concentrazioni di COD variabile tra 40-210 g/L e di BOD<sub>5</sub> 20-140 g/L, li rende reflui dall’elevato potere inquinante [34]:

Tuttavia, se si considerano i reflui oleari sotto il profilo del loro contenuto in sostanza organica e nutrienti, questi rappresentano un notevole potenziale energetico, attualmente non pienamente sfruttato, in quanto possono essere considerati un'utile materia. Infatti, il trattamento anaerobico rappresenta una efficace tecnologia per una loro corretta valorizzazione [35].

### **1.7.3 I fanghi di depurazione**

Costituiti da biomassa batterica e da sostanza organica ed inorganica, rappresentano il residuo del processo di depurazione delle acque reflue urbane e industriali. La digestione anaerobica permette la stabilizzazione della sostanza organica e la distruzione di eventuali microorganismi patogeni, facilitandone lo smaltimento finale. Le caratteristiche dei fanghi variano in funzione del tipo di processo che li ha generati, dal tempo che intercorre tra la loro produzione e il successivo trattamento, nonché dai trattamenti già subiti [56]. Viste le problematiche inserite nelle attuali normative di riferimento non è consigliabile l'utilizzo dei fanghi di depurazione negli impianti di biogas agro-zootecnici [22].

### **1.7.4 La Frazione organica dei rifiuti solidi urbani, (FORSU)**

La frazione organica dei rifiuti urbani è il materiale derivante dalla raccolta differenziata dei rifiuti solidi urbani, più comunemente chiamato "umido". Fanno parte della FORSU gli scarti alimentari provenienti dalle abitazioni e dalle attività di ristorazione e sono principalmente composti da scarti di frutta, scarti di verdura, scarti di carne, residui alimentari e altri materiali organici in genere [21]. Nei rifiuti organici domestici la frazione organica umida si trova in percentuale variabile tra il 25 e il 35% in peso. Queste frazioni organiche che presentano un elevato grado di putrescibilità ed umidità maggiore del 65% che le rendono adatte alla digestione anaerobica [22].

## **1.8 Le bioenergie da biocarburanti**

Con il termine "*biocarburanti*" si indicano i carburanti allo stato liquido o gassoso ottenuti a partire dalla biomassa, che possono essere utilizzati per l'alimentazione di motori a combustione interna. Sono tradizionalmente impiegati per

l'autotrazione, in sostituzione o in miscela ai combustibili fossili. Il loro impiego si sta rapidamente espandendo e il campo di applicazione dei biocarburanti si sta orientando anche verso la generazione elettrica e termica. Le biomasse utilizzate per la produzione di biocarburanti possono essere ricavate da materiali residuale di altri processi produttivi oppure possono essere derivati direttamente da coltivazioni erbacee o arboree, [39,42]. In generale i biocarburanti sono distinti in tre generazioni successive che dipendono dalle materie prime e dallo stato di avanzamento delle tecnologie di produzione.

Si definiscono biocarburanti di prima generazione il biodiesel, gli oli vegetali puri, il bioetanolo prodotto dai cereali e dalle materie prime zuccherine, il bio-ETBE (etil-terbutil-etero, prodotto per idrolisi del bioetanolo) e il biogas. Quelli di seconda generazione sono rappresentati dal bioetanolo prodotto dalle materie prime ligno-cellulosiche, il biodimetil-etero, il bio-MTBE, il biobutanolo e il diesel sintetico ottenuto attraverso la reazione di Fischer-Tropsch. Con i biocarburanti di terza generazione, invece si è mirato a trovare soluzioni alternative per la produzione di biocarburanti utilizzando materie prime facili da reperire, economiche e ad alto rendimento in termini di carburante. In particolare il settore di ricerca principale è quello che vede la coltivazione ed il processamento di alghe e/o microalghe. La scelta di migliorare le tecnologie di processamento delle biomasse con la finalità della produzione di biocarburanti è stata dettata dalla consapevolezza, raggiunta nel tempo, che impiegare materie prime edibili per la produzione di biocarburanti è tutt'altro che sostenibile. Se da un lato il biofuel di prima generazione ha degli innegabili benefici ambientali, soprattutto in termini di impronta di carbonio netta, dall'altro ha dato via libera nel tempo a coltivazioni intensive di canna da zucchero, olio di colza oppure di mais, riservate esclusivamente all'industria dei carburanti, sottraendo così terreni alle colture agricole alimentari, [40].

### **1.8.1 Olio vegetale puro**

Gli oli vegetali sono interessanti combustibili alternativi alle fonti fossili, poiché sono rinnovabili e caratterizzati da elevata biodegradabilità. Gli Oli vegetali puri sono biocombustibili prodotti da piante oleaginose mediante pressione, estrazione o processi analoghi, possono essere greggi o raffinati. Le specie oleaginose più comuni in Italia da cui si estrae l'olio sono: il girasole, la colza, la soia, il ricino, il cardo ed il mais. A queste si aggiungono specie come la jatropha e la palma che

provengono da coltivazioni extraterritoriali, [41]. Il processo di produzione per la semplicità delle macchine necessarie, può essere svolto anche in piccola scala nell'ambito di aziende agricole singole o associate. Come combustibili gli oli vegetali possono essere impiegati in caldaie e motori endotermici a punto fisso o mobile per la produzione di: energia termica, energia elettrica, cogenerazione o forza motrice.

### **1.8.2 Il Biodiesel**

Il biodiesel è un estere metilico di acidi grassi di oli vegetali e/o animali trasparente e di colore ambrato, prodotto attraverso una reazione di trans-esterificazione, un processo nel quale un olio vegetale viene fatto reagire in eccesso di alcool metilico, in presenza di un catalizzatore alcalino.

Il prodotto finale è costituito da una miscela di alcuni (6-7) metil-esteri che non contiene zolfo e composti aromatici; contiene invece ossigeno in quantità elevata. Il biodiesel può essere utilizzato come combustibile per autotrazione e riscaldamento, puro o in miscela con il gasolio minerale. L'uso del biodiesel in miscela nel gasolio per motori diesel, in percentuali comprese tra il 2 ed il 30% in volume, non richiede alcuna modifica dei motori [43]. L'uso del biodiesel puro, invece, può richiedere modifiche del motore, a causa del minore potere calorifico, [44]. Le materie prime per la produzione del biodiesel possono essere distinte in due classi principali:

- Oli provenienti da colture diffuse con elevato tenore di acido oleico e/o acido erucico (ad es. olio di soia, di colza, di girasole, di palma, ecc.);
- Oli vegetali esausti e/o altre materie grasse di scarto o di recupero.

### **1.8.3 Il Bioetanolo e bio-ETBE**

Tra i prodotti alternativi ai carburanti tradizionali, quello che attualmente mostra il miglior compromesso tra prezzo, disponibilità e prestazioni è l'etanolo, o meglio il suo derivato ETBE, ottenuto combinando un idrocarburo petrolifero (l'isobutene) e l'etanolo. I processi industriali più diffusi per la produzione di bioetanolo impiegano direttamente colture zuccherine (principalmente canna da zucchero) o colture cerealicole che vengono idrolizzate enzimaticamente per ottenere glucosio. Gli zuccheri così ottenuti vengono quindi convertiti in etanolo via fermentazione alcolica. Tramite questo processo si ha la trasformazione dei glucidi contenuti nelle

produzioni vegetali che permette la produzione di alcool etilico (bioetanolo), combustibile largamente utilizzato in molti paesi del mondo per l'autotrazione, [46,47]. Una via particolarmente promettente per la produzione di etanolo è costituita dallo sfruttamento integrato delle piante, che comprende anche l'impiego delle strutture lignocellulosiche. In ogni caso, il bioetanolo soprattutto in Europa è sostanzialmente destinato alla produzione di ETBE da utilizzarsi come additivo ossigenante per la benzina, [48,49].

#### 1.8.4 I biocarburanti gassosi

Alcuni processi di conversione biochimica, mediate da complesse reazioni operate da microrganismi, o termochimica delle biomasse, permettono di ricavare vettori energetici gassosi quali metano, idrogeno o syngas, particolarmente valorizzabili energeticamente. Risultano biomasse particolarmente idonee alla conversione biochimica le colture acquatiche, alcuni sottoprodotti agricoli, i reflui zootecnici e alcuni scarti liquidi di lavorazione, nonché la biomassa eterogenea immagazzinata nelle discariche controllate o quella derivante dalla raccolta differenziata. Mentre per la produzione dei biocarburanti gassosi mediante processi di tipo termochimico ci si avvale principalmente di biomasse solide, [55]. Tra i biocarburanti di tipo gassoso troviamo:

- **Il Biogas.** È una miscela gassosa combustibile ricavata dalla biodegradazione della sostanza organica in assenza di ossigeno (digestione anaerobica) che negli impieghi è assimilabile al gas naturale. Durante il processo di digestione anaerobica, l'energia racchiusa nei legami chimici dei composti organici è rilasciata e immagazzinata principalmente nelle molecole di metano, che, assieme all'anidride carbonica, sono i principali costituenti del biogas. Altre sostanze presenti in percentuale minore sono il monossido di carbonio, l'azoto molecolare, l'idrogeno e l'idrogeno solforato. In virtù del suo elevato potere calorifico inferiore (19-29 MJ/Nm<sup>3</sup>), il biogas può essere utilizzato nei motori a combustione interna.
- **Il biometano.** Viene ottenuto raffinando il biogas con qualità paragonabili a quelle del gas naturale (concentrazione di CH<sub>4</sub> superiore al 95%) è, quindi, utilizzato in sostituzione del fossile in tutte le sue applicazioni di rete e nei trasporti. Per la produzione di biometano, a partire dal biogas ottenuto dal processo di digestione anaerobica, è necessario procedere all'eliminazione di: acqua, composti solforati, molecole alogenate, anidride carbonica, ossigeno e metalli. Dopo

odorizzazione, per motivi di sicurezza, il Biometano può dunque essere immesso in rete, poiché indistinguibile da quello fossile. Oltre ad essere un passo verso l'indipendenza energetica delle materie prime fossili, il Biometano è una fonte di energia pulita: l'anidride carbonica liberata durante il processo è pari a quella che le piante, utilizzate per l'alimentazione dell'impianto, hanno fissato durante il ciclo di vita senza che sia liberata una ulteriore quantità di questo gas serra.

- **Il syngas.** Viene definito come gas di sintesi o syngas (dall'inglese synthesis gas) ovvero una miscela di gas, generata mediante il processo di gassificazione dei materiali contenenti carbonio, tra cui le biomasse ligno-cellulosiche. Il syngas è composto principalmente da monossido di carbonio (CO), idrogeno (H<sub>2</sub>), e metano (CH<sub>4</sub>) quali combustibili principali; sono presenti, inoltre, azoto e anidride carbonica (CO<sub>2</sub>). Il suo potere calorifico inferiore è variabile, poiché la sua composizione può essere condizionata nel corso della gassificazione, usando aria e acqua (steam reforming) per realizzare il rapporto H<sub>2</sub>/CO desiderato. Le sue proprietà chimiche e fisiche ne consentono l'impiego nei motori a ciclo Otto e a ciclo Diesel, nelle turbine a gas e nelle celle a combustibile, [50].

- **Il bioidrogeno.** Rappresenta uno dei vettori energetici gassosi più promettenti. Attualmente l'idrogeno utilizzabile come carburante viene prodotto, quasi esclusivamente, mediante elettrolisi dell'acqua o mediante il processo di steam reforming del metano. Una nuova forma di generazione di idrogeno da fonti non climalteranti è data dalla sua produzione biologica. Sono in fase di sviluppo tutta una serie di tecnologie per la produzione di bioidrogeno tra cui la biofotolisi diretta, biofotolisi indiretta, la digestione anaerobica a doppio stadio e la Dark fermentation, [51]. Il bioidrogeno può essere utilizzato nei motori a combustione interna a ciclo Otto e a ciclo Diesel oppure nelle celle a combustibile. L'utilizzo del bioidrogeno nell'autotrazione richiede la compressione e la liquefazione del gas oppure la sua trasformazione in forma di idruro metallico [52]. Negli ultimi anni è emerso il crescente interesse internazionale nella produzione di idrogeno da rifiuti organici ed acque reflue. Gli sviluppi futuri per l'implementazione di tale tecnologia si focalizzeranno principalmente sull'ingegnerizzazione dei bioreattori, sull'ottimizzazione dei parametri operativi di processo e sull'ingegneria metabolica, [53,54].

## Bibliografia

- [1] Key World Energy Statistics-IEA-2018 Edition.
- [2] Scarlat N., Dallemand J.F., Fahl F., “*Biogas: Developments and perspectives in Europe*” Renewable Energy (2018), Vol.129, Pages 457-472
- [3] Riva G. “Biomasse, biocombustibili ed energia da rifiuti.” Comitato Termotecnico Italiano, Ente Federato UNI- dossier tecnico U&C Giugno 2012.
- [4] COM (97) 599 Final, Communication from the Commission: Energy for the Future: Renewable Sources of Energy e White Paper for a Community Strategy and Action Plan, European Commission, 1997.
- [5] COM (2007) 1 final), An Energy Policy for Europe. Communication from the Commission to the European Council and the European Parliament, European Commission, 2007.
- [6] COM (2007) 2 final), Limiting Global Climate Change to 2 Degrees Celsius – the Way Ahead for 2020 and beyond. Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, European Commission, 2007.
- [7] Scarlat N., Dallemand J.F., Monforti-Ferrario F., Banja M., Motola V., “*Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the European union e an overview from national renewable energy action plans and progress reports*”. Renewable Sustainable Energy Reviews, (2015), Vol.51, Pages 969 e 985.
- [8] COM(2011) 885 final, Energy Roadmap 2050 Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, 2011.
- [9] COM (2014) 15 final, A Policy Framework for Climate and Energy in the Period from 2020 to 2030. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, 2014.
- [10] Rapporto Statistico FER 2017.
- [11] Sawin, J. (2017). Renewable energy policy network for the 21st century renewables 2017 global status report. REN21 Secretariat: Paris, France, Pages 1-302.
- [12] European Biogas Association. (2013). *Green gas grid. Proposal for a European biomethane roadmap*. Brussels, Belgium.
- [13] Adib R., Murdock H.E., Appavou F., Brown A., Epp B., Leidreiter A., Farrell, T.C. (2015). “*Renewables 2015 global status report.*” Paris: REN21 Secretariat.
- [14] Scarlat N., Dallemand J. F., Monforti-Ferrario F., Nita V., “*The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts.*” Environmental Development, (2015), Vol.15, Pages 3-34.
- [15] RENAGRI-CRES, “Biomass residues utilization as fossil fuel substitute for power generation and district heating in the Mediterranean region.” (2002).
- [16] ITABIA, Italian Biomass Association, (2008). Rapporto: I traguardi della Bioenergia in Italia, Elementi chiave per gli obiettivi al 2020.
- [17] Di Matteo G., Sperandio G., Verani S., “*Field performance of poplar for bioenergy in southern Europe after two coppicing rotations: effects of clone and planting density.*” iForest, Biogeosciences and Forestry, (2002), Vol.5, Pages 224-229.
- [18] He Y., Pang Y., Liu Y., Li X., Wang K., “*Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production*”. Energy Fuel, (2008), Vol.22, Pages, 2775-2781.



- [19] Delogu G. Faccini N., Faccioli P., Reggiani F., Lendini M., Berardo N., Odoardi M., “*Dry matter yield and quality evaluation at two phenological stages of forage triticale grown in the Po Valley and Sardinia, Italy*”. *Field Crops Research*, (2002), Vol.74, n°1-2, Pages, 207-215.
- [20] Corradi C., “*La gestione dei sarmenti.*” *Vigne Vini* (2006), n°11.
- [21] Arecco F., Ghelardi G., P., *Biometano da Biogas - Manuale per la progettazione, autorizzazione e gestione degli impianti*. Edizioni Ambiente ISBN 978-88-662-7236-6, 2018.
- [22] Piccinini S.; Bonazzi G.; Fabbri C.; Sassi D.; Schiff M.C.; Soldano M.; Verzellesi F. (2007). *Energia dal biogas prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto*, Manuale pratico. CRPA, Ed.AIEL (Padova).
- [23] Regione Lombardia. *La digestione anaerobica di rifiuti e biomasse: rassegna delle potenzialità specifiche di produzione di biogas*.
- [24] Giraldi D., Cavalaglio G., Massoli S., Servili S., *Progetto biomasse: energia rinnovabile per le aziende agricole derivante da reflui zootecnici (EREERZ)*.
- [25] *I rifiuti del comparto agroalimentare: Studio di settore Rapporti 11 / 2001 ANPA - Unit. Normativa Tecnica*
- [26] Tamburino V., Zema D.A. “*I sottoprodotti dell’industria di trasformazione: il pastazzo di agrumi*. In *Citrus- Trattato di agrumicoltura* (2009), (a cura di V. Vacante e F. Calabrese). Il sole 24 Ore Edagricole, Pagine 459-470
- [27] Martinez P.J., Fernandez C.J., “*Composition of citrus pulp*”. *Animal Feed Science and Technology*, (1980) Vol.5, Pages, 1-10.
- [28] Kale, P. N., & Adsule, P. G. *Citrus*. In ‘*Handbook of fruit science and technology: production, composition, storage and processing*’. (Eds DK Salunkhe, SS Kadam), (1995) Pages, 39–65.
- [29] Bampidis V.A., Robinson P.H., “*Citrus by-products as ruminant feeds: A review*”. *Animal Feed Science and Technology*, (2006), Vol.128, Pages, 175-217.
- [30] Giulissano G., Marcianò C., “*Analisi tecnico-economica di una proposta di utilizzazione dei sottoprodotti dell’industria di trasformazione agrumaria*”. *Tecnica Agricola* (2002), n°1.
- [31] Gunaseelan V.N. “*Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. Biomass and Bioenergy*”. (2004) Vol.26, Pages, 389-399.
- [32] Plöchl M., Heiermann M. “*Biogas farming in Central and Northern Europe: a strategy for developing countries?*” *Agricultural Engineering International* (2006), Vol.8, n°8.
- [33] Sabbah, I.; Yazbak, A.; Haj, J.; Saliba A.; Basheer S. “*Biomass Selection for Optimal Anaerobic Treatment of Olive Mill Wastewater*”. *Environmental Technology* (2005), Vol.26, Pages, 47-54
- [34] Borja R.; Alba J.; Banks C.J “*Impact of main phenolic compounds of olive mill wastewaters (OMW) on the kinetics of acetoclastic methanogenesis*”. *Process Biochemistry*, (1997). Vol.32, n°2, Pages, 121-133
- [35] Siciliano, A.; Stillitano, M.A.; Limonti C. “*Energetic valorization of wet olive mill wastes through a suitable integrated treatment: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with lime and anaerobic digestion*”. *Sustainability* (2016), Vol.8, n°11, Page 1150.
- [36] Patil S.S.; Ghasghse N.V.; Nashte A.P.; Kanase S.S.; Powar R.H. “*Anaerobic digestion treatment of cheese whey for production of methane in a two stage upflow packed bed*

- reactor*". International Journal of Advanced Science, Engineering and Technology, (2012) Vol.1, n°1, Pages. 1-7.
- [37] Siso M.I.G. "*The biotechnological utilization of cheese whey: a review*", Bioresource Technology, (1996).Vol.57, Pages 1-11.
- [38] Malaspina F.; Cellamare C.M.; Tilche A. "*Anaerobic treatment of cheese-whey with a, downflow-upflow hybrid reactor*". Bioresource Technology, (1996), Vol.55, Pages, 131-139
- [39] Francescato V., Antonini E., Bona S., Berton M. "*Olio vegetale puro produzione ed uso come biocarburante in agricoltura.*" Associazione Italiana Energie Agroforestali (2007).
- [40] Alfano V., Berno F., Bon A., ed al, Biomasse ed Energia: Caratteristiche tecniche delle biomasse e dei biocombustibili. Quaderno redatto nell'ambito del Progetto Biomasse Enama e finanziato dal MIPAAF (2009).
- [41] Agriculture Organization. "*The State of Food and Agriculture 2008: Biofuels: Prospects, Risks and Opportunities.*" Food and Agriculture Organization, (2008).
- [42] Bordoni A., Romagnoli E., Foppa Pedretti E., Toscano G., Rossini G., Duca D., Cozzolino E., "*La filiera olio-energia. Aspetti salienti dello stato dell'arte e prospettive.*" Italian Tech Week (2010).
- [43] Riva G. et al., 2006. "*Agroenergie: Filiere locali per la produzione di energia elettrica da girasole*". Sintesi dei risultati della ricerca condotta dalla Regione Marche nell'ambito del progetto interregionale" Filiere biocombustibili dal girasole" (PROBIO).
- [44] Valles G. "The emerging biofuels market: regulatory, trade and development implications. United Nations conference on trade and development." United Nation Publication (2014).
- [45] Ioannidoua O., Zabaniotoua A., Antonakoub E.V., Papazisib K.M., Lappasb A.A., Athanassiouc C., "*Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations*", Renewable and Sustainable Energy Reviews (2009), Vol.13, n°4, Pages 750-762.
- [46] Zhang Y., Dub M.A., McLean D.D., Kates M., "*Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*", Bioresource Technology (2003), Vol.90, Pages, 229-240.
- [47] Demirbas A., "*Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods*", Energy Conversion Management, (2003), Vol.44, Pages, 2093-2109.
- [48] Pin M., Picco D., Migliardi D., Tomasinsig E., "*Bioetanolo da sorgo: reddito per l'azienda agricola*", L'Informatore Agrario (2010), supplemento 6/2010, Pagine 26-29.
- [49] Curt M.D., Aguado P., Sanz M., Sanchez M., Fernandez J., "*Clone precocity and the use of Helianthus tuberosus L. stems for bioethanol*". Industrial Crops and Products, (2006), Vol.24, Pages, 314-320.
- [50] Nakata K., Utsumi S., Ota A., Kawatake K., Kawai T., Tsunooka T., "*The Effect of Ethanol Fuel on a Spark Ignition Engine*" SAE Technical Paper N. 2006-01-3380 (2006).
- [51] Biomass Program: Pyrolysis and Other Thermal Processing, [www1.eere.energy.gov/biomass/pyrolysis.html](http://www1.eere.energy.gov/biomass/pyrolysis.html).
- [52] Levin D.B. Pitt L. Love M. "*Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application.*" International Journal of Hydrogen Energy , (2004), Vol.29, n°2, Pages 173-185
- [53] Hamelinck C.N., *Outlook for advanced biofuels*, Università di Utrecht (Olanda) (2004).

- [54] Dunn S., “*Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*”, International Journal of Hydrogen Energy, (2002), Vol.27, Pages 235-264.
- [55] Treccani R., “I Biocarburanti Le filiere produttive, le tecnologie, i vantaggi ambientali e le prospettive di diffusione.” Consorzio per l’AREA di ricerca scientifica e tecnologica di Trieste AREA Science Park (2007).
- [56] Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 2003.

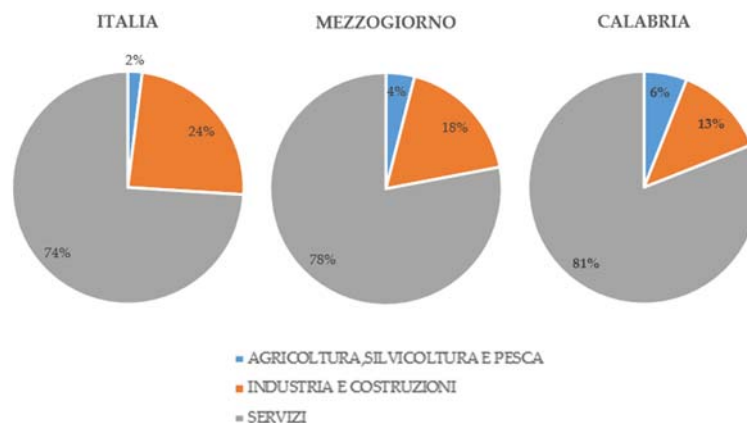
## CAPITOLO 2

### 2.1 Introduzione

L'utilizzo di biomasse residuali del comparto agroindustriale nel settore delle bioenergie ed in particolare il loro utilizzo diretto in digestione anaerobica, rappresenta a tutt'oggi una possibilità concreta ed economicamente sostenibile. Infatti nel corso dell'ultimo ventennio le tecnologie che consentono uno sfruttamento innovativo, efficiente e sostenibile delle biomasse agroindustriali hanno subito un netto miglioramento. La produzione di biogas è generata con prestazioni ottimali e costanti nel tempo, a partire da biomasse eterogenee in termini di caratteristiche chimico-fisiche [1]. Nel Sud Italia e particolarmente in Calabria tale tipologia di sfruttamento di residui agroindustriali non si è affermata in maniera consistente, pur tuttavia rappresentando un possibile rilancio sia in termini di ammodernamento che in termini economici delle attività agro-zootecniche regionali. In virtù di ciò ai fini di determinare i volumi e le differenti tipologie di biomasse umide di scarto del comparto agroindustriale valorizzabili energeticamente, verrà analizzato macroscopicamente lo scenario agricolo calabrese.

### 2.2 Profilo sintetico dell'agricoltura regionale

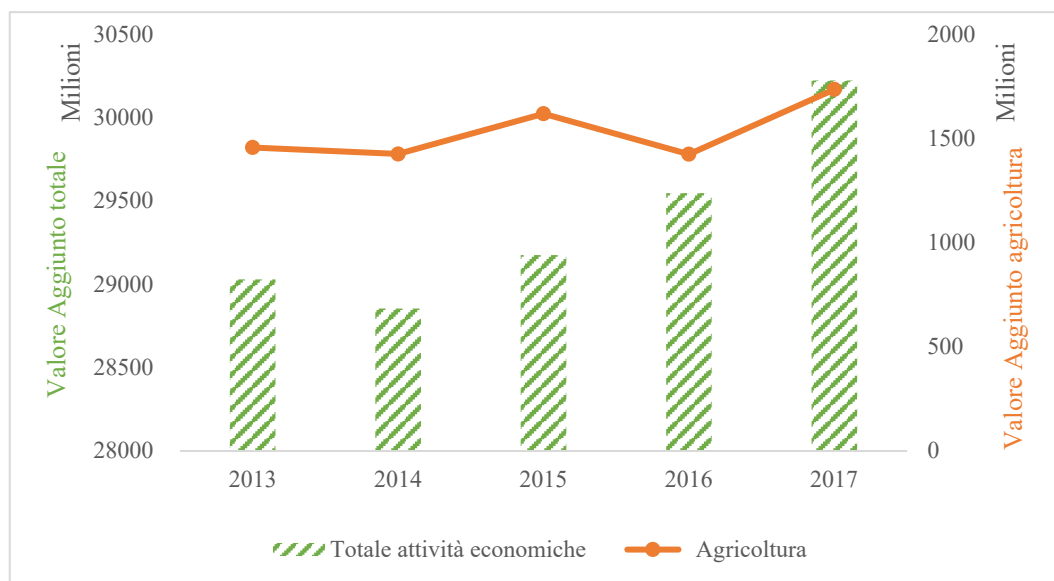
Secondo gli ultimi dati ISTAT disponibili al 2017 il valore aggiunto della Calabria è risultato essere di poco superiore a 30 miliardi di euro, pari al 1.95% del valore aggiunto nazionale. Il comparto agricolo rappresenta il 5.7% del valore aggiunto regionale con un valore di 1.7 miliardi di euro (Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Valore aggiunto agricolo Italiano, relativo al Mezzogiorno e Calabrese. FONTE: ISTAT, 2019- Conti economici territoriali.

Tali dati dimostrano come il settore agricolo, in Calabria, riveste un ruolo molto più marcato rispetto a quello che esso riveste mediamente su tutto il territorio nazionale nel suo insieme. Infatti, il peso dell'agricoltura in termini di occupazione e di reddito prodotto è pari circa al doppio di quello medio nazionale.

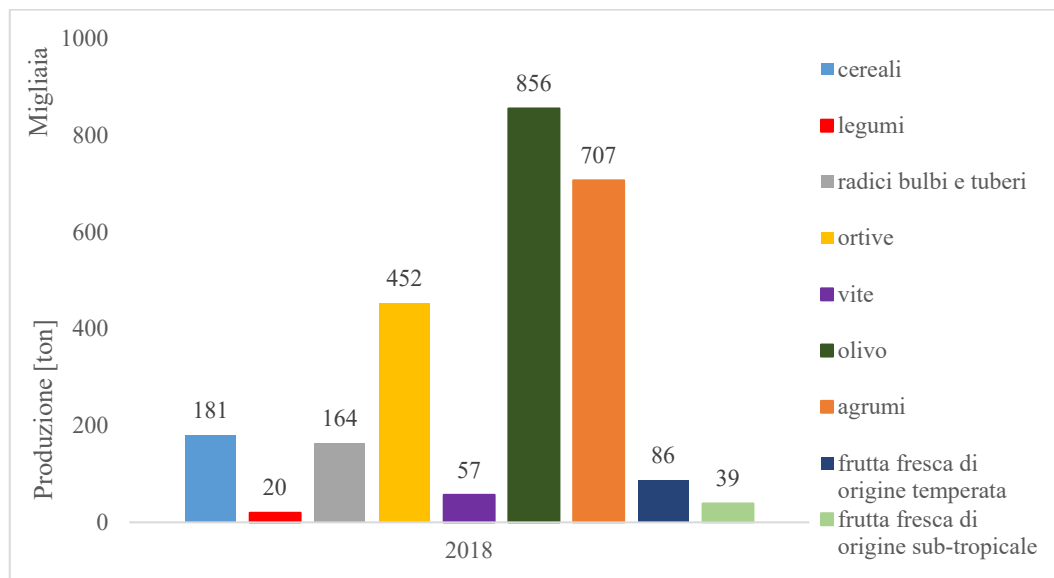
A dimostrazione di ciò nel corso dell'ultimo ventennio il valore aggiunto del comparto agricolo su scala regionale ha registrato un aumento del 22%, influenzato fortemente dalla crescita delle coltivazioni e dalla produzione olivicola e vitivinicola che risultano aumentare nello stesso periodo di riferimento rispettivamente del 56% e del 27% [2] (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Composizione del valore aggiunto regionale calabrese, FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

Nel panorama della produzione agricola regionale per l'annualità 2018, spicca la preponderanza del settore olivicolo con il 33% della produzione complessiva con 855'837 tonnellate, seguito da quello agrumicolo con 707'030 tonnellate al 28%. Al terzo posto in termini di produzioni percentuali si assesta il comparto degli ortaggi-legumi con il 24% con 616'815 tonnellate. Nettamente inferiori sono le produzioni legate al settore della produzione della frutta fresca di origine temperata e sub-tropicale con una produzione di 125'501 tonnellate, il 5% della produzione totale regionale ed infine con il comparto vitivinicolo che si assesta al 3% con una produzione di 56'813 tonnellate (Figura 2.3) [3]. Analizzando la composizione della produzione agricola calabrese, nel primo decennio degli anni 2000 il contributo più importante è dato dall'olio d'oliva, con un peso di poco inferiore al

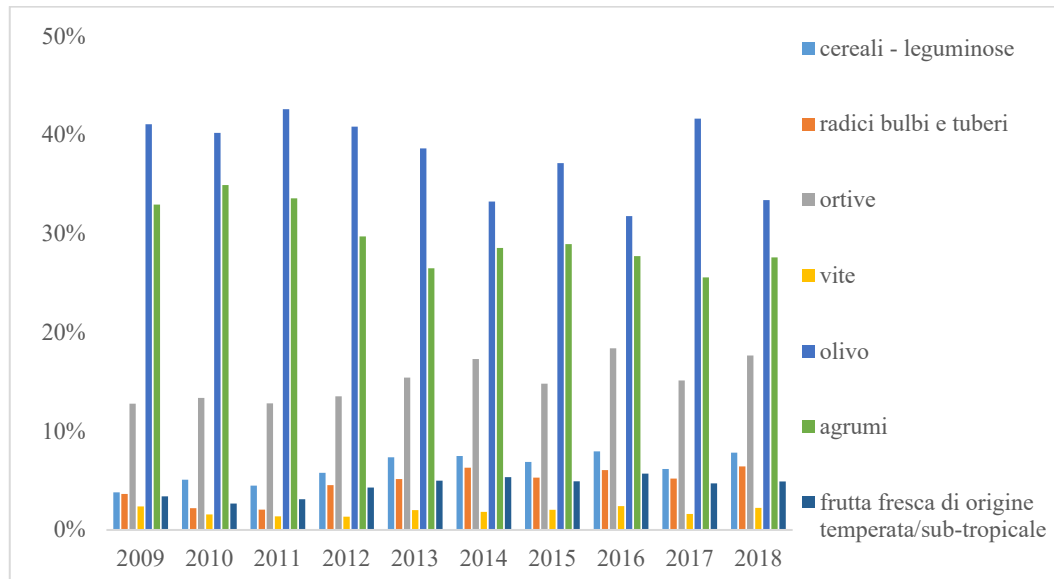
49%, ed è proprio tale produzione che ha determinato un forte incremento delle produzioni agricole complessive nell'annualità del 2004. In Calabria il solo comparto olivicolo ha avuto nel periodo 2001-2006 un aumento di produzione in termini reali del 7.6%, quando al contrario nella macro area Sud e Isole ed a livello nazionale si è avuto un calo del 7.6% e del 5.8% [3]. Tuttavia nel decennio compreso tra il 2009 ed il 2018 la riforma delle politiche agricole comunitarie (PAC) e l'introduzione del premio disaccoppiato per il settore olivicolo ha comportato un calo delle produzioni con pesanti ricadute a livello economico. I dati dell'ultimo decennio mostrano come le produzioni del settore olivicolo hanno subito un calo di -19% negli anni che vanno dal 2009 al 2012 ed addirittura di -30% tra il 2004 ed il 2018 [4] (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Produzione per singola tipologia colturale annualità 2018. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

La seconda categoria di prodotti più importante nel panorama agricolo regionale è rappresentata dal settore agrumicolo che ha subito una drastica riduzione dei quantitativi prodotti passando dal 35% del 2010 al 28% del 2018. Tale drastica riduzione è da ascrivere principalmente all'apertura dei mercati europei ai paesi africani dell'area mediterranea, con una loro crescita in termini di export ed una corrispettiva riduzione del peso del comparto agricolo italiano e calabrese in particolare. Nello stesso periodo di riferimento si registra tuttavia un incremento delle produzioni di frutta fresca di origine temperata e sub-tropicale che passano da un 3% delle produzioni totali calabresi nel 2009 al 5% del 2018. Anche il settore

vitivinicolo ha registrato nell'ultimo quinquennio un incremento, raddoppiando la sua produzione tra il 2013 ed il 2018 (Figura 2.4).



**Figura 2.4.** Produzione principali tipologie colturali regionali 2009-2018. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

Le aziende operanti nel territorio regionale sono 123'480 ed occupano una superficie totale di 914'448 ettari il 54% della quale costituisce la superficie agricola utilizzata (SAU) 500'549 ettari. Ne risulta che il tessuto produttivo delle aziende calabresi risulta essere fortemente polverizzato. Infatti, la dimensione della SAU nelle aziende calabresi è pari a 2,8 ettari, inferiore di quasi la metà rispetto alla media nazionale che risulta essere di 5,1 ettari, ed addirittura 5 volte inferiore rispetto a quella di alcune regioni italiane come la Lombardia con 19,3 ettari ed l'Emilia Romagna con 6.7 ettari [3].

Inoltre circa il 90% delle aziende agricole calabresi è compreso nelle classi di dimensioni economiche fino a 25'000 euro (classi da I a III). Tale tessuto aziendale è rappresentativo di circa il 26% della SAU regionale e di una produzione complessiva del 36%. Le aziende con classi di dimensione economica superiore rappresentano il 10% delle aziende agricole regionali. Queste coltivano il 60% della SAU e generano il 64% della produzione standard regionale.

Il 74% percento delle aziende Calabresi sono specializzate nelle coltivazioni permanenti, mentre il rimanente 26% in colture stagionali rotative [5]. Secondo quanto risulta dai dati ISTAT del 6° Censimento Generale dell'agricoltura del 2010 la provincia di Cosenza risulta essere quella con la maggior superficie investita ad uso agricolo di tutta la regione con il 37% segue la provincia di Reggio Calabria

con il 23%, poi Crotone e Catanzaro con circa il 15% della SAU e chiude la provincia di Vibo Valentia con l'8% del totale regionale (Tabella 2.1).

<b>SAU-in produzione [ha]</b>	
<b>Cosenza</b>	189'144
<b>Reggio Calabria</b>	118'764
<b>Crotone</b>	78'331
<b>Catanzaro</b>	75'186
<b>Vibo Valentia</b>	39'124
<b>CALABRIA</b>	<b>500'549</b>

**Tabella 2.1.** Totale calabrese e per singola provincia superficie agricola utilizzata (SAU). FONTE: elaborazione dati ISTAT 2019.

### 2.3 La filiera agroalimentare calabrese

L'analisi delle performance dell'agroalimentare calabrese mostra un quadro complesso in relazione alla grande varietà di coltivazioni e produzioni presenti sul territorio regionale. Nell'ultimo decennio l'agroalimentare è stato in grado di resistere meglio di altri settori alla crisi economica ed allo stesso tempo ha messo in moto tutta una serie di interventi strutturali di ammodernamento che interessato sia la componente produttiva che la parte di lavorazione [6,7]. Analizzando le principali tipologie colturali presenti sul territorio regionale negli ultimi due anni, grazie ai recenti dati ISTAT è possibile definire il potenziale di produzione lordo partendo dai dati relativi alle superfici coltivate (Tabella 2.2).

<b>TIPOLOGIA DI COLTIVAZIONE</b>	<b>2017</b>		<b>2018</b>	
	<b>Superficie</b>	<b>Produzione</b>	<b>Superficie</b>	<b>Produzione</b>
	<b>[ha]</b>	<b>[Ton]</b>	<b>[ha]</b>	<b>[Ton]</b>
<b>Foraggere</b>	172'864	/	172'435	/
<b>Olivicoltura</b>	184'604	1'326'085	342'029	855'837
<b>Cerealicoltura</b>	64'822	177'838	64'565	180'656
<b>Agrumicoltura</b>	37'462	814'149	35'856	70'7030
<b>Colture ortive</b>	17'419	450'432	17'201	452'385
<b>Viticoltura</b>	9'115	51'062	9'112	56'813
<b>Ortive tuberi/bulbi</b>	6'503	165'484	6'344	164'430
<b>Frutticoltura</b>	6'835	150'002	6'306	125'501
<b>Legumicoltura</b>	3'978	18'236	3'918	19'823

**Tabella 2.2.** Superficie investita e produzione annuale delle principali colture calabresi nelle annualità 2017 e 2018. FONTE: elaborazione dati ISTAT 2019.



Partendo proprio dalle produzioni è possibile stimare i quantitativi di scarto relativo a ciascuna tipologia di coltivazione. Tale scarto può essere definito come: la quantità di biomassa residuale derivante dalla tipologia colturale praticata, in un lasso temporale di un anno per unità di ettaro. Pertanto obiettivo dei paragrafi successivi è la stima dei potenziali quantitativi di scarto delle produzioni delle principali coltivazioni calabresi.

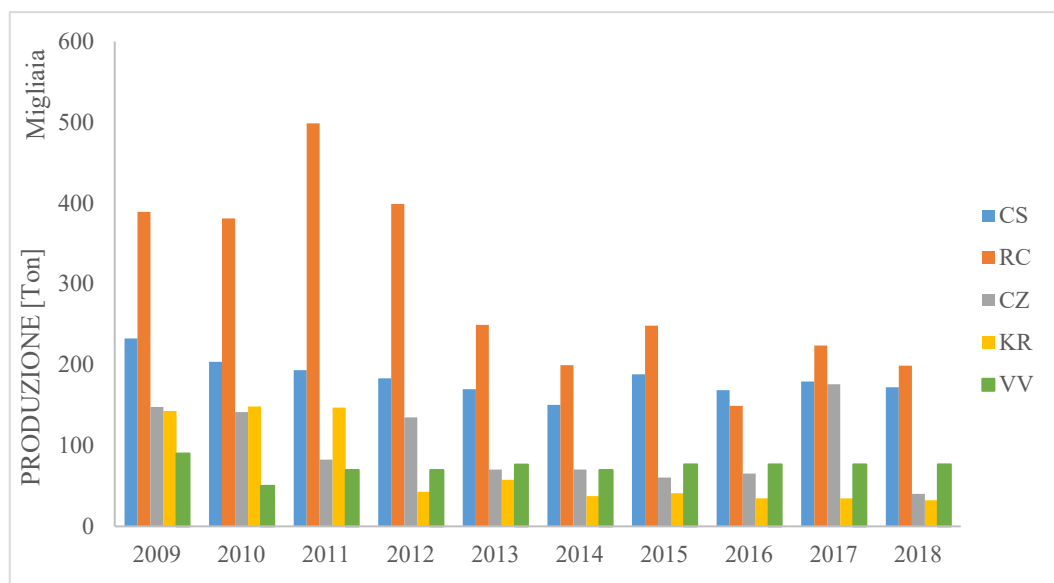
### 2.3.1 L'olivicoltura

L'olivicoltura rappresenta una delle principali tipologie colturali calabresi. La superficie investita ad olio pari a 184'529 ettari, rappresenta il 10% dell'intera superficie agricola utilizzata. L'assetto strutturale del settore olivicolo è caratterizzato da una forte polarizzazione delle aziende; infatti lungo tutto il territorio regionale insistono moltissime aziende di piccole e piccolissime dimensioni, mentre minore è la presenza di aziende di medio grandi dimensioni, [2]. Classificando la superficie olivicola di ogni singola azienda in funzione della SAU complessiva olivetata si evidenzia che circa il 10% delle aziende hanno una SAU di oltre 5 ettari, e che complessivamente corrispondono al 45% dell'intera superficie olivetata regionale, [4]. La localizzazione della coltivazione olivicola risulta diffusa su tutto il territorio regionale con un livello di maggiore concentrazione nella zona della Sibaritide, nel Lametino e nel Gioiese con superfici olivetate che vanno tra i 2'000 e 4'000 ettari [5]. Nella tabella successiva sono riportati i valori delle SAU coltivate ad olivo tra il 2009 ed il 2018 per ciascuna provincia calabrese (Tabella 2.3).

PROVINCIA	OLIVO - SUPERFICIE COLTIVATA [ha]									
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
CS	49'251	49'390	49'660	53'623	53'623	53'909	53'534	53'562	53'758	53'678
RC	56'500	56'403	49'853	49'853	49'853	49'850	49'700	49'700	49'700	49'700
CZ	4'829	52'160	52'053	52'245	38'500	38'500	40'150	40'150	40'200	40'205
KR	18'096	17'941	18'152	15'860	23'186	23'186	23'000	23'000	23'437	23'437
VV	20'500	18'500	16'995	16'995	17'500	16'995	17'509	17'509	17'509	17'509
CALABRIA	149'176	194'394	186'713	188'576	182'662	182'440	183'893	183'921	184'604	184'529

**Tabella 2.3.** Superficie olivetata per singola provincia. *FONTE: elaborazione dati ISTAT 2019.*

Tra il 2009 ed il 2012 la produzione complessiva regionale superava il milione di tonnellate prodotte in ciascuna campagna. Tuttavia dal 2013 si è registrata una riduzione di oltre il -50% nei volumi complessivi prodotti con produzione regionale scesa poco oltre il mezzo milione di tonnellate anno. Tale dato di produzione si è mantenuto pressoché costante con qualche piccola escursione tra il 2013 ed il 2018 (Figura 2.5). Tuttavia a conferma dell'importanza dell'olivo cultura regionale le produzioni del 2018 posizionano la Calabria al secondo posto in Italia con il 34% della produzione di olio d'oliva alle spalle della sola Puglia che copre il 37% della produzione italiana.



**Figura 2.5.** Produzione olivicola nel decennio 2009-2018 per singola provincia. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

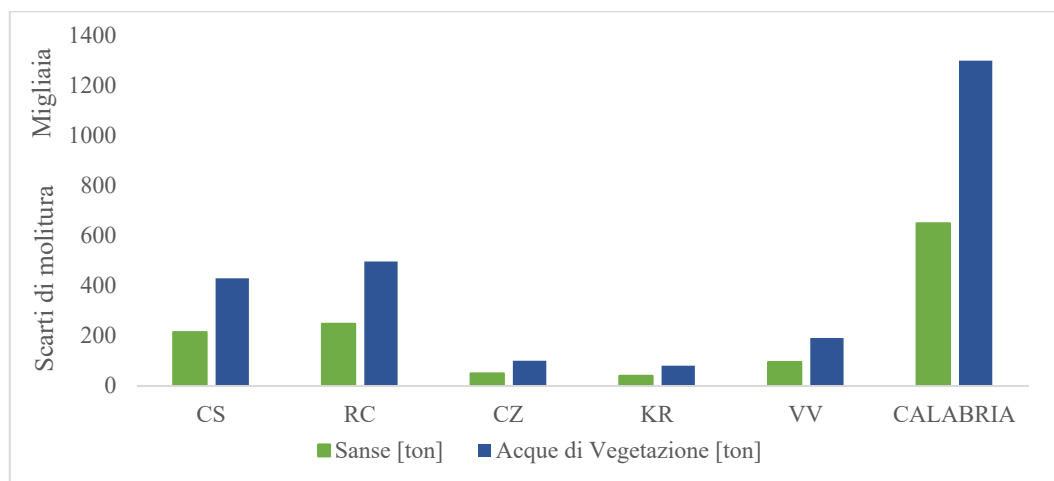
Dalle produzioni è stato possibile ricavare il volume di scarti provenienti dalla lavorazione dei prodotti olivicoli durante tutta l'annualità. Come si evince dalla tabella 2.4 l'olivicoltura è caratterizzata da una produzione media regionale di 2.8 tonnellate ettaro, la cui resa in olio si aggira intorno ad 1 tonnellata di olio per ettaro. Il dato interessante è rappresentato dal quantitativo di scarto generato dalla molitura, pari a circa 10.6 tonnellate per ettaro, di circa 4 volte il quantitativo prodotto. Tali scarti sono costituiti per 1/3 da sanse e da 2/3 dalle acque di vegetazione. Le sanse vergini rientrano nella classe degli ammendanti organici naturali grazie alle peculiari caratteristiche chimico fisiche, infatti non contengono metalli pesanti, inquinanti tossici od organismi patogeni e sono costituite da sostanza organica di origine vegetale non fermentata che risulta stabile. Le sanse

esauste, sottoposte a trattamento di estrazione dell'olio di sansa, possono essere bruciate o utilizzate quali additivi ai mangimi per uso zootecnico, o utilizzate come combustibile per la generazione di calore [8,9]. Le acque di vegetazione, invece, sono principalmente formate dall'acqua di costituzione naturalmente presente nel succo della drupa, dall'acqua di lavaggio delle olive e degli impianti e dall'acqua di diluizione delle paste usate negli impianti di molitura. I volumi prodotti, in relazione al ciclo di estrazione, vanno dai 400 ai 550 L per tonnellata di olive lavorate nei sistemi di estrazione tradizionali fino a 800-1200 L per i sistemi di estrazione continui [10].

PROVINCIA	Superficie	Produzione	Prod. /ettaro	Scarto	Scarto/ettaro
	[ha]	[ton]	[ton/ha]	[ton]	[ton/ha]
<b>CS</b>	53'678	171'979	3.2	644'919	12.0
<b>RC</b>	49'700	198'800	4.0	745'500	15.0
<b>CZ</b>	40'205	40'170	1.0	150'638	3.7
<b>KR</b>	23'437	32'250	1.4	120'938	5.2
<b>VV</b>	17'509	76'518	4.4	286'943	16.4
<b>CALABRIA</b>	184'529	519'717	2.8	1'948'937	10.6

**Tabella 2.4.** Dati Produzione scarti filiera dell'olivicoltura in Calabria anno 2018: *FONTE:* elaborazione dati ISTAT 2019.

Facendo riferimento agli ultimi dati disponibili è stato possibile stimare i quantitativi di reflui olivicoli potenzialmente prodotti nel 2018 per ciascuna provincia calabrese (Figura 2.6). Dal grafico è possibile notare come nelle provincie di Reggio Calabria e Cosenza si producono circa il 77% degli scarti di molitura mentre le altre provincie incidono per il rimanente 23%.



**Figura 2.6.** Stima potenziale dei rifiuti di molitura prodotti in Calabria. *FONTE:* elaborazione dati ISTAT 2019.

Visti gli ingenti quantitativi di scarto prodotti sia le sanse che le acque di vegetazione rappresentano sottoprodotti caratterizzati potenzialmente da un buon pregio dal punto di vista energetico e il loro sfruttamento può rappresentare una prospettiva molto interessante come pratica di gestione e di valorizzazione degli scarti regionale, [11].

### 2.3.2 La cerealicoltura

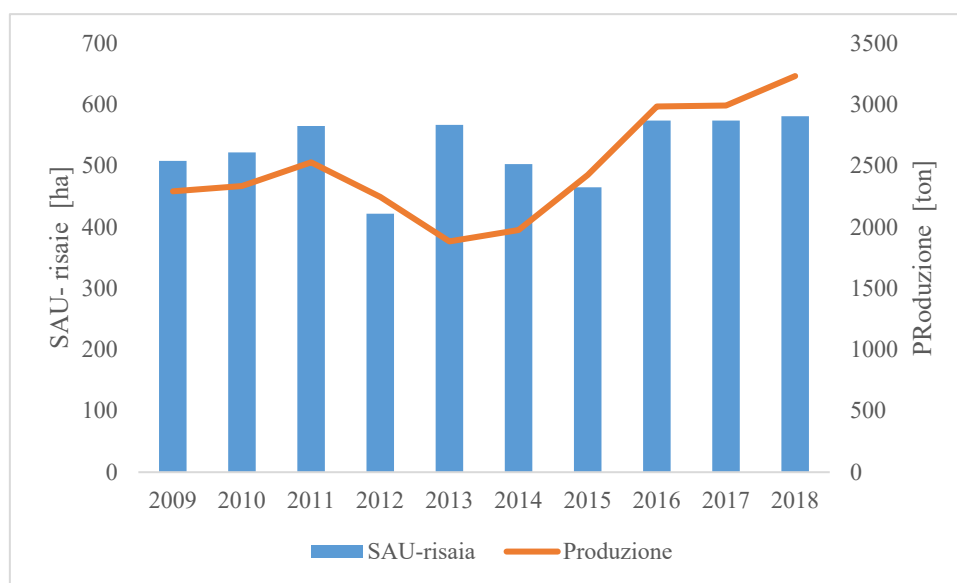
La filiera legata alla cerealicoltura, sia a livello nazionale che regionale è contraddistinta da molteplici elementi di criticità riconducibili al netto scostamento esistente tra produzione agricola e la lavorazione industriale del prodotto finito. A livello regionale l'offerta di materia prima è caratterizzata da una spiccata polverizzazione di produzione e da volumi inadeguati a soddisfare la domanda interna [12]. In relazione a ciò la superficie a livello regionale coltivata a cereali risulta essere nell'anno 2018 pari a 64 500 ettari con una produzione di oltre 180'000 tonnellate (Tabella 2.5). Tra le principali varietà cerealicole che si coltivano nell'intera regione si annoverano la varietà Senatore Cappelli, le varietà di grano duro Saragolla, l'Etrusco; il Perciasacchi, un grano duro o farro lungo, il Russello, la cui la spiga tende al rosso; il Timilia con caratteristiche sfumature nere nel chicco ed il Simeto [5].

Anno	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Superficie [ha]	55'856	69'771	66'224	72'897	69'607	65'648	67'083	66'683	64'822	64'565
Produzione [ton]	145'035	187'824	171'263	193'315	198'085	184'822	193'115	190'447	177'838	180'656

**Tabella 2.5.** Superficie coltivata e produzione cerealicola calabrese. *FONTE: elaborazione dati ISTAT 2019.*

La Calabria ed in particolare la piana di Sibari è tradizionalmente vocata alla coltivazione del riso. In particolare la risicoltura ha assunto un ruolo primario tra le aziende agricole locali a partire dal 2006, da quando i coltivatori locali gestiscono l'intera fase produttiva dalla semina al confezionamento passando infine per la vendita, fino ad allora era demandata ad aziende del Nord; consentendo così il controllo completo di tutto il ciclo produttivo [13]. Il riso di Sibari è un riso che il possiede delle particolari caratteristiche organolettiche dovute alla tipologia di terreno salmastro in cui viene naturalmente coltivato in Calabria e che lo caratterizza rispetto agli altri risi coltivati in altre zone italiane. Le condizioni

pedoclimatiche permettono dunque di coltivare specie anche molto diverse tra loro quali: il riso carnaroli, l'arborio, l'aromatico, l'originario, l'integrale ed il riso nero. La superficie è coltivata a riso si assesta ormai da un decennio tra i 422 ed i 580 ettari. Le produzioni invece dopo una prima fase di riduzione negli anni che vanno tra il 2009 ed il 2013 hanno subito un veloce incremento dovuto alle migliori tecniche di coltivazioni adottate. Analizzando infatti gli anni che vanno dal 2013 al 2018 possiamo osservare come i quantitativi prodotti siano aumentati del 72% passando da 1'884 tonnellate anno ad oltre 3'200 tonnellate relativamente all'annualità 2018 (Figura 2.7).



**Figura 2.7.** Superficie investita in risaie e produzione di riso in Calabria- piana di Sibari. FONTE: elaborazione dati ISTAT 2019.

Gli scarti della lavorazione del riso derivano dai processi di selezione e pulizia del chicco e rispetto al riso grezzo lavorato la percentuale degli scarti è così ripartita: la lolla circa il 17%, la pula e il farinaccio con il 10%, la grana verde circa il 6% ed infine gli scarti derivanti dalle rotture con il 7% [3].

### 2.3.3 L'agrumicoltura

La superficie agrumetata in Calabria è pari a circa 36'000 ettari che rappresentano il 25% dell'intera superficie agrumicola nazionale. L'agrumicoltura, per importanza economica è la seconda filiera produttiva agricola in Calabria, dopo quella olivicola. Gli agrumi rappresentano la coltura che meglio caratterizza le aree pianeggianti e fertili della regione. La provincia di Reggio Calabria è la provincia

con il maggior numero di superficie investita in agrumi seguita da quella di Cosenza. Queste due province, grazie alla loro elevata dimensione territoriale, producono un quantitativo superiore al 70% del totale per ogni specie prodotta [9]. In tutte le province la specie più coltivata è l'arancio seguita dalle clementine nelle province di Cosenza e Catanzaro e dal mandarino in tutte le altre. L'importanza della Calabria nell'agrumicoltura italiana è da ricondurre prevalentemente alle clementine di cui concentra il 63% circa della produzione totale, più ridotta invece è la presenza di arance (32%), mandarini (39.1%) e limoni (4.6%) [3] (Tabella 2.6). La produzione complessiva è destinata prevalentemente al consumo del prodotto fresco; circa un terzo, invece, è utilizzato per la trasformazione industriale.

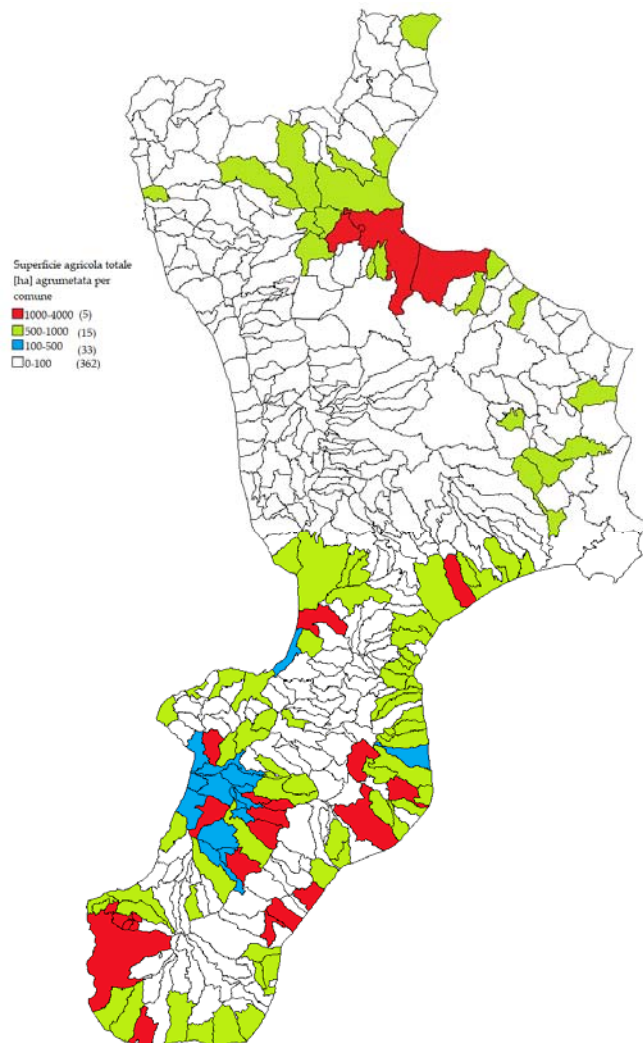
PROVINCIA	AGRUMI - SUPERFICIE COLTIVATA [ha]									
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
CS	15'248	15'268	15'201	15'528	15'581	15'414	15'405	15'581	15'579	15'485
RC	20'564	20'453	19'194	14'849	14'849	14'943	14'642	14'628	14'628	13'122
CZ	4'441	4'441	4'426	4'356	3'645	3'645	3'647	3'678	3'734	3'728
KR	1'473	1'473	1'509	1'503	1'575	1'575	1'480	1'480	1'480	1'480
VV	3'091	3'109	3'103	3'116	2'932	2'331	2'319	2'319	2'314	2'288
<b>CALABRIA</b>	<b>44'817</b>	<b>44'744</b>	<b>43'433</b>	<b>39'352</b>	<b>38'582</b>	<b>37'908</b>	<b>37'493</b>	<b>37'686</b>	<b>37'735</b>	<b>36'103</b>

*Tabella 2.6. Superficie coltivata ad olivo per singola provincia calabrese. FONTE elaborazione dai ISTAT 2019.*

Nella regione esistono infatti, delle aree ben identificate e vocate alla produzione delle diverse specie agrumicole che consentono la realizzazione di produzioni di qualità tanto che per ben due specie, clementine e bergamotto è stato ottenuto il riconoscimento di qualità comunitario, rispettivamente IGP e DOP [2]. Si possono individuare quattro grandi aree di produzione agrumicola, la Piana di Sibari, l'area di Lamezia, la Piana di Gioia Tauro e la Fascia Jonica del regino (Figura 2.8).

Nell'area della piana di Sibari è caratterizzata per lo più dalla coltivazione di clementine, mentre la produzione di arance è soprattutto costituita da varietà bionde del gruppo Navel, Valencia, Washington, Navelina, Tarocco e Moro. L'area di produzione di Lamezia è quella di minor estensione ed è caratterizzata da produzioni principalmente costituite da arancio Navellina Valencia e Tarocco, [14]. La peculiarità di entrambe tali macro aree è la presenza di impianti moderni con un avanzato grado di meccanizzazione delle tecniche colturali. La piana di Gioia Tauro invece, è l'area di produzione di maggior estensione, con la maggior diffusione di coltivazione di arance, sia bionde che pigmentare, da industria. Si registra inoltre la

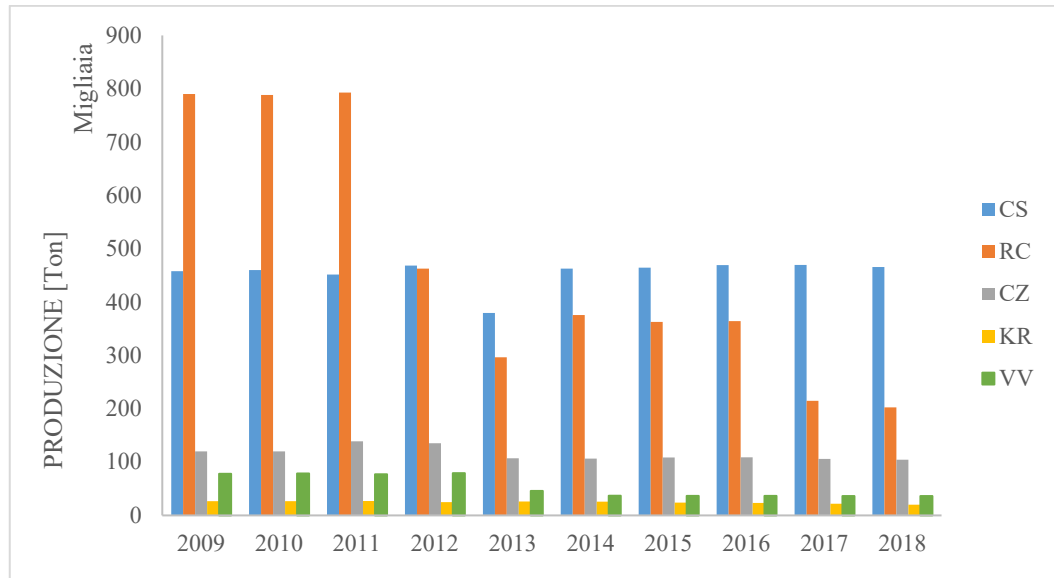
presenza di coltivazioni di arance della specie ovale calabrese. Infine lungo la striscia costiera che si estende tra Villa S. Giovanni e Gioiosa Jonica, tra il mar Jonio e il Tirreno, che comprende numerosi comuni della provincia di Reggio Calabria è particolarmente vocata alla coltivazione del bergamotto. In tali aree avviene la lavorazione per l'estrazione dell'olio essenziale DOP con una produzione di 4'860 tonnellate di essenza all'anno. Pertanto ciò che costituisce la specificità della produzione agrumicola calabrese è il monopolio di alcuni prodotti come cedro e bergamotto e la maggiore qualità di altri come le clementine [14].



**Figura 2.8.** Aree di produzione di agrumi in Calabria. FONTE Elaborazione da PSR Regione Calabria 2007-2013.

Considerando i dati relativi all'ultimo decennio, in termini di produzione si evidenzia come i volumi prodotti soprattutto nella provincia di Reggio Calabria abbiano subito una repentina decrescita di -70% passando dagli oltre 789'900 tonnellate annue nel 2009 a poco più di 200'000 tonnellate nell'annualità del 2018,

(Figura 2.9). Ciò dovuto essenzialmente alla presenza di impianti ormai vecchi che presentano delle produzioni specifiche pari a 15 tonnellate ettaro, inferiori di circa la metà di quelle che si hanno nelle provincie di Cosenza e Catanzaro.



**Figura 2.9.** Produzione agrumicola per singola provincia. *FONTE* elaborazione dati ISTAT 2019

La provincia di Cosenza invece vede una produzione costante di poco superiore a 450'000 tonnellate annue con una produzione specifica di 30 tonnellate ettaro. Le provincie di Crotona, e Vibo Valentia invece sono caratterizzate da produzioni inferiori che si assestano intorno le 100'000 tonnellate annue, con produzioni specifiche di circa 15 tonnellate ettaro. Infine la Provincia di Catanzaro presenta produzioni specifiche molto alte pari a 28 tonnatte ettaro dovute alla presenza di impianti di nuova generazione ed una produzione di 104'000 tonnellate annue [15] (Tabella 2.7).

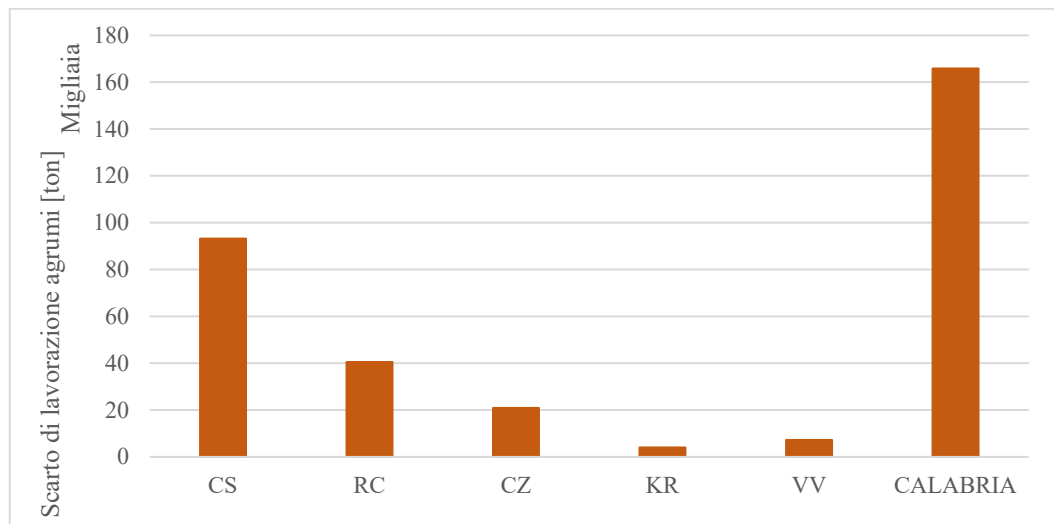
PROVINCIA	Superficie	Produzione	Prod./ettaro	Scarto	Scarto/ettaro
	[ha]	[ton]	[ton/ha]	[ton]	[ton/ha]
<b>CS</b>	15'485	465'731	30.1	12'575	0.8
<b>RC</b>	13'122	202'558	15.4	54'69	0.4
<b>CZ</b>	3'728	104'500	28.0	2'822	0.8
<b>KR</b>	1'480	20'160	13.6	544	0.4
<b>VV</b>	2'288	361'292	15.8	975	0.4
<b>CALABRIA</b>	36'103	829'078	23.0	22'385	0.6

**Tabella 2.7.** Produzione e scarti filiera agrumicola in Calabria anno 2018: *FONTE* ISTAT 2019.



I residui di coltivazione, invece sono essenzialmente costituiti dai frutti che risultano essere avariati o non idonei alla commercializzazione durante e dai residui della lavorazione agrumicola [28,38].

In particolare la trasformazione agrumicola incide su circa un terzo della produzione agrumicola complessiva ed il principale sottoprodotto dei processi di trasformazione è costituito dal pastazzo d'agrumi; una biomassa vegetale costituita da scorze, detriti di polpa, semi e frutti di scarto, che rappresenta circa il 55-65% del totale lavorato [29]. Partendo dai dati disponibili sulle produzioni relative all'annualità 2018 è stato possibile stimare il quantitativo di pastazzo potenzialmente prodotto su tutto il territorio regionale, (Figura 2.10). Complessivamente a fronte di una produzione regionale di agrumi di circa 830'000 tonnellata ne risulta un quantitativo di scarto generato di oltre 160'000.



**Figura 2.10.** Ammontare degli scarti di lavorazione degli agrumi in Calabria. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

### 2.3.4 La filiera ortofrutticola

In Calabria la filiera ortofrutticola ha un buon peso a livello nazionale nella fase di produzione del prodotto fresco, mentre di minore rilievo nell'industria di trasformazione [5]. Nel comparto ortofrutticolo regionale risultano occupate 29'007 aziende ortive per 11'000 ettari di superficie, 28'284 aziende fruttifere per 24'000 ettari di superficie, 18'284 aziende produttrici di patate per 5'000 ettari di superficie circa e 14'963 aziende produttrici di legumi secchi 4'000 ettari di superficie circa [7]. Le coltivazioni ortofrutticole che hanno un peso maggiore in termini di numero

di aziende agricole produttrici sono la patata e il pomodoro che incidono sul dato nazionale rispettivamente con il 14.2%, il 17.6% [19].

Nei paragrafi successivi verranno descritte le principali coltivazioni ortive e fruttifere regionali, analizzandone le superfici di produzione e i volumi annuali prodotti e di scarto.

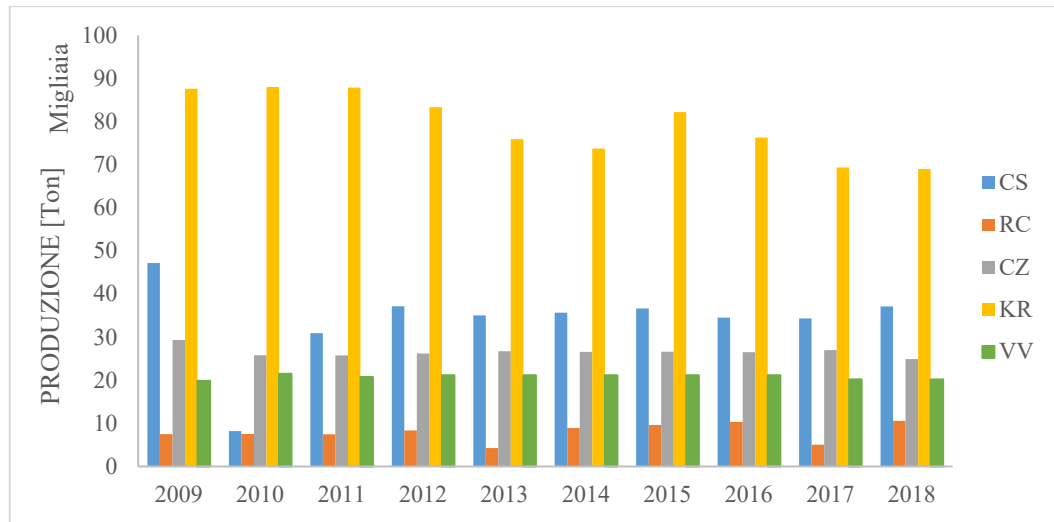
### 2.3.4.1. La coltivazione del pomodoro

La produzione regionale di pomodoro ammonta a circa 161'000 tonnellate anno con una superficie investita pari a 4'642 ettari. Il 36% dell'intera produzione regionale è costituito da coltivazione in serra che a fronte di una più elevata produzione specifica riduce di molto anche lo scarto di produzione, rispetto alla coltivazione in campo, che risente molto dei possibili danni legati agli eventi meteorici. Le province di Crotone e di Cosenza sono quelle con la maggiore superficie investita pari a 1'300 ettari che contribuiscono al 66% della produzione totale regionale, tuttavia la coltivazione in tale area è localizzata per 80% in campo aperto. Nella provincia di Cosenza, in particolare nella zona della piana di Sibari, si concentrano il 60% degli impianti di coltivazione in serra regionali (Tabella 2.8).

PROVINCIA	POMODORO - SUPERFICIE COLTIVATA [ha]									
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
CS	1'877	331	1'268	1'482	1'446	1'406	1'434	1'301	1'351	1'365
RC	579	579	579	630	462	440	475	510	500	505
CZ	706	649	649	718	689	683	690	690	690	682
KR	2'217	2'233	2'204	2'103	1'800	1'510	1'500	1'405	1'362	1'350
VV	700	775	746	763	763	763	763	763	740	740
CALABRIA	6'079	4'567	5'446	5'696	5'160	4'802	4'862	4'669	4'643	4'642

**Tabella 2.8.** Superficie coltivata a pomodoro per singola provincia. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

Le produzioni annuali dell'ultimo decennio confermano la provincia di Crotone come la provincia con maggiore produzione di pomodori con oltre 70'000 tonnellate anno, segue la provincia di Cosenza con poco meno di 40'000 tonnellate, chiude la provincia di Reggio Calabria con meno di 10'000 tonnellate anno (Figura 2.11).



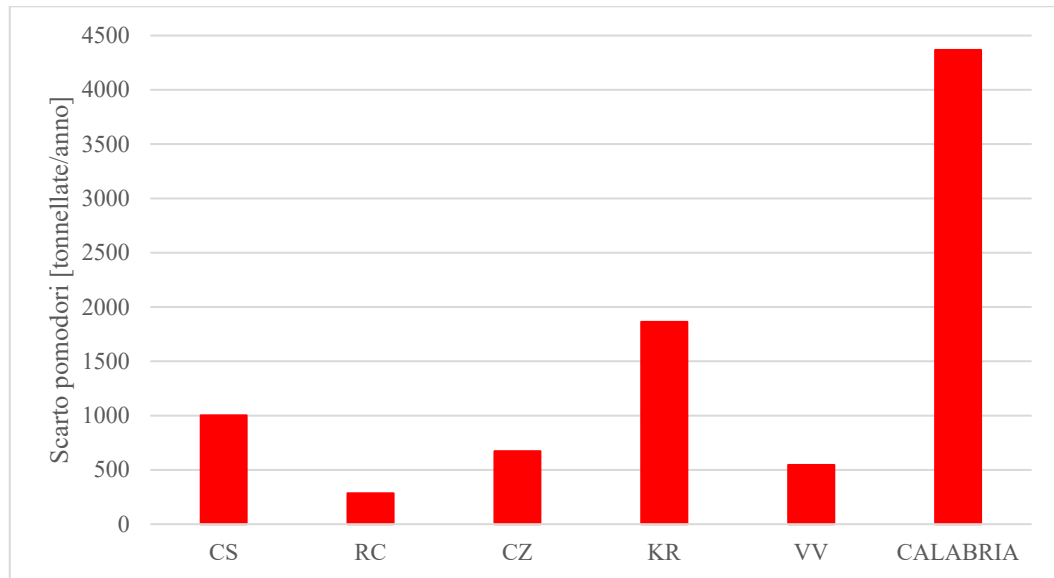
**Figura 2.11.** Produzione di pomodoro per singola provincia calabrese. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

Gli scarti derivanti dal processo di trasformazione del pomodoro sono costituiti da principalmente da polpa dovuta ai frutti avariati, buccia e semi e corrispondono in linea di massima al 2-3% della materia prima lavorata [35]. Questi spesso vengono trattati come un rifiuto, o usati come mangime di scarso valore con un alto contenuto in fibre. Una caratterizzazione chimica di tali scarti rileva che il 50% dello scarto è rappresentato da fibre, il 18% da proteine ed il 10% da grassi quali cere, oli e acidi grassi insaturi e per il resto da zuccheri, carotenoidi [16,17]. La produzione specifica per il territorio regionale è di circa 34 tonnellate per ettaro mentre mediamente lo scarto di tale coltivazione è di molto inferiore e si attesta su 0.9 tonnellata ettaro. La provincia di Crotone risulta essere quella in cui vi è la produzione specifica più elevata con 51 tonnellate ettaro, segue la provincia di Catanzaro con 37 chiude la provincia di Reggio Calabria con 20 tonnellate ettaro (Tabella 2.9).

PROVINCIA	Superficie	Produzione	Prod. /ettaro	Scarto	Scarto / ettaro
	[ha]	[ton]	[ton/ha]	[ton]	[ton/ha]
<b>CS</b>	1'365	37'107	27.2	1'002	0.7
<b>RC</b>	505	10'550	20.9	285	0.6
<b>CZ</b>	682	24'900	36.5	672	1.0
<b>KR</b>	1'350	69'020	51.1	1'864	1.4
<b>VV</b>	740	20'176	27.3	545	0.7
<b>CALABRIA</b>	4'642	161'753	34.8	4'367	0.9

**Tabella 2.9.** Dati Produzione scarti pomodoro Calabria anno 2018: FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

Considerando una percentuale di scarto del 2.5% del prodotto raccolto e lavorato è stato possibile stimare i quantitativi di scarto a livello regionale che risultano essere di circa 4'300 tonnellate anno (Figura 2.12). Complessivamente nelle provincie di Crotone e Cosenza si ha il 65% degli scarti regionali con un ammontare di oltre 2'800 tonnellate anno.



**Figura 2.12.** *Quantitativi di scarto della coltivazione del pomodoro in Calabria. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019*

#### 2.3.4.2 La coltivazione delle Patate

La Calabria è una delle prime regioni italiane per la produzione di patate con oltre 120'000 tonnellate raccolti annualmente (Figura 2.8). Di questi circa il 65% viene prodotto sulla Sila. Infatti, la provincia di Cosenza risulta avere la maggiore superficie con poco meno di 3'000 ettari (Tabella 2.10).

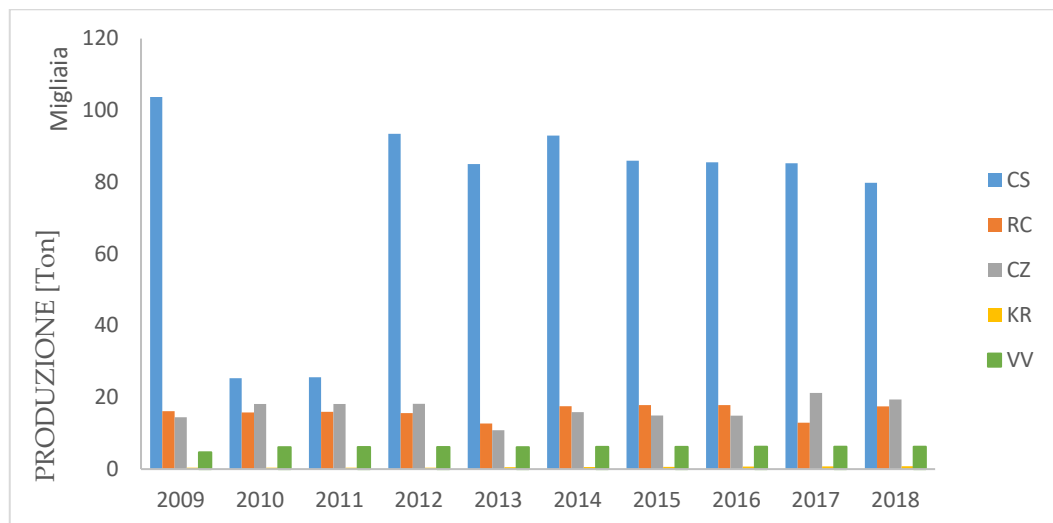
La patata della Sila, grazie alle sue caratteristiche organolettiche e microbiologiche, all'attitudine alla lunga conservazione senza l'utilizzo di trattamenti chimici post-raccolta e alla consolidata reputazione di prodotto di qualità, rappresenta un punto di eccellenza nel panorama ortofrutticolo europeo [18]. L'8 ottobre 2010, con Regolamento UE n. 898/2010 pubblicato sulla "Gazzetta Ufficiale" dell'Unione Europea, è stato sancito il riconoscimento IGP per la Patata della Sila, che si associa alle altre quattro DOP/IGP di patate riconosciute in Europa [19].

Complessivamente la superficie investita nella coltivazione delle patate rappresenta lo 0,97% della superficie agricola utilizzata sul tutto il territorio regionale.

PROVINCIA	PATATE - SUPERFICIE COLTIVATA [ha]									
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
CS	3'489	963	989	3'369	2'806	3'050	3'100	3'293	3'079	2'897
RC	1'278	1'277	1'277	1'276	592	725	727	737	737	737
CZ	815	1'052	1'052	1'114	324	910	782	755	810	818
KR	10	10	10	10	15	18	20	22	25	27
VV	281	344	346	346	346	346	346	350	350	350
<b>CALABRIA</b>	<b>5'873</b>	<b>3'646</b>	<b>3'674</b>	<b>6'115</b>	<b>4'083</b>	<b>5'049</b>	<b>4'975</b>	<b>5'157</b>	<b>5'001</b>	<b>4'829</b>

**Tabella 2.10.** Superficie coltivata a patate per singola provincia calabrese. *FONTE* elaborazione dati ISTAT 2019.

La provincia di Cosenza è quella con la maggiore produzione specifica con 27,5 tonnellate per ettaro coltivato ed una produzione di 79'758 tonnellate. Seguono con molto distacco le provincie di Catanzaro e Reggio Calabria con poco meno di 20'000 tonnellate anno ed una produzione specifica di 23.7 tonnellate per ettaro. Chiudono la provincia di Vibo Valentia con una produzione di circa 6'000 tonnellate ed una produzione specifica di 17.8 tonnellate per ettaro e Crotone con una produzione di appena 800 tonnellate anno (Figura 2.13) (Tabella 2.11).

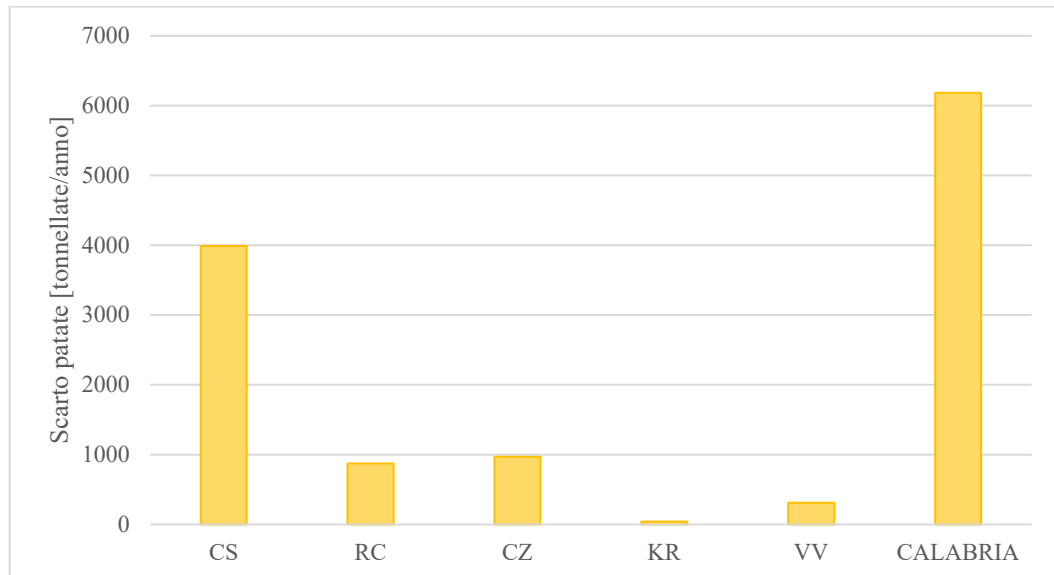


**Figura 2.13.** Produzione di patate per singola provincia. *FONTE* elaborazione dati ISTAT 2019

PROVINCIA	Superficie	Produzione	Prod./ettaro	Scarto	Scarto/ettaro
	[ha]	[ton]	[ton/ha]	[ton]	[ton/ha]
CS	2'897	79'785	27.5	3989	1.4
RC	737	17'464	23.7	873	1.2
CZ	818	19'380	23.7	969	1.2
KR	27	808	29.9	40	1.5
VV	350	6'246	17.8	312	0.9
<b>CALABRIA</b>	<b>4'829</b>	<b>123'683</b>	<b>25.6</b>	<b>6184</b>	<b>1.3</b>

**Tabella 2.11.** Dati Produzione scarti di patate Calabria anno 2018: *FONTE* elaborazione dati ISTAT 2019

L'industria di trasformazione della patata, oltre alla filiera di frigoconservazione e distribuzione, produce una tipologia di scarti piuttosto ampia come il tubero intero invenduto, il tubero intero di pezzatura non idonea, tuberi rotti e guasti. Questi scarti possono essere destinati o ad essere smaltiti come rifiuti organici, o al compostaggio oppure valorizzati energeticamente [36]. In generale gli scarti di lavorazione nel corso della raccolta e della prima lavorazione variano tra il 4 e l'8% del totale raccolto. Pertanto considerando i quantitativi lordi di tuberi prodotti annualmente sul territorio calabrese e considerando uno scarto del 5% troviamo che il quantitativo di scarto prodotto è pari 6'100 tonnellate anno. In provincia di Cosenza si registra la presenza potenziale di oltre il 65% degli scarti regionali con poco meno di 4'000 tonnellate anno di tubero da smaltire (Figura 2.14).



**Figura 2.14.** Quantitativi di scarto della coltivazione delle patate in Calabria. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019

### 2.3.4.3 Coltivazioni di actinidia (Kiwi)

Il genere Actinidia, il cui nome deriva dal greco Aktis (raggio) con riferimento alle numerosissime divisioni radiali dello stilo persistenti durante la fase di sviluppo del frutto fino alla maturità, appartiene all'ordine Theales, famiglia delle Actinidiaceae. Il frutto dell'actinidia nel linguaggio comune "Kiwi" botanicamente è una bacca, con polpa caratterizzata da un colore verde-splendente che contiene un elevato numero di semi di forma ellissoidale. Del genere actinidia quelle che rivestono maggiore interesse dal punto di vista commerciale sono: l'*A.deliciosa*, l'*A.chinesis* e l'*A. arguta*. L'actinidia ha le sue origini nel centro sud della Cina, in particolare della valle dello Yang-Tze dove crescono spontaneamente numerose varietà, e fu

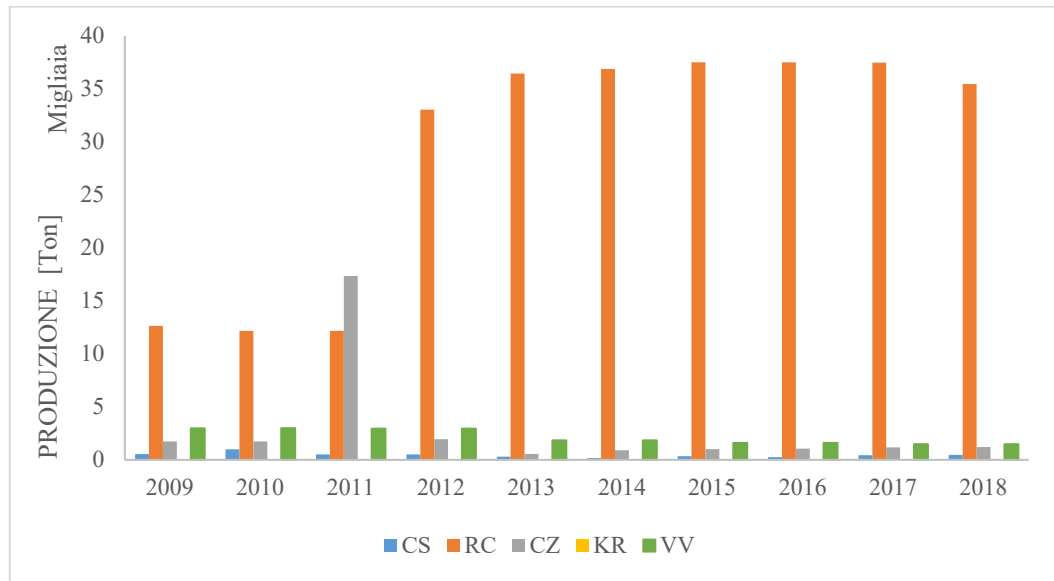
introdotta in Europa come curiosità botanica nel 1847. In Italia, i primi significativi investimenti in questo settore risalgono agli inizi degli anni 60; successivamente la coltura si espanse in modo continuo. Le principali Regioni italiane interessate alla coltivazione dell'actinidia sono: Lazio, Piemonte, Emilia Romagna, Veneto, Friuli V.G., Campania e Calabria [20]. In Calabria la pianta dell'actinidia è stata importata in via sperimentale agli inizi degli anni Ottanta ed ha subito incontrato un notevole successo, grazie al particolare clima caldo-umido e ai terreni di medio impasto, che consentono un rapporto ottimale della pianta con l'ambiente, questo soprattutto nella piana di Gioia Tauro e più di recente nella piana di Sibari [21]. La superficie destinata alla coltivazione dei kiwi al 2018 risulta essere di 1'440 ettari circa, con una produzione intorno a 38'000 tonnellate (Tabella 2.12).

PROVINCIA	ACTINIDIA (Kiwi) - SUPERFICIE COLTIVATA [ha]									
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
CS	30	39	35	33	27	15	20	14	67	65
RC	418	418	418	1'101	1'215	1'229	1'250	1'266	1'266	1'266
CZ	92	92	92	92	30	45	53	53	50	54
KR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VV	90	90	83	83	69	69	60	60	55	55
<b>CALABRIA</b>	<b>630</b>	<b>639</b>	<b>628</b>	<b>1'309</b>	<b>1'341</b>	<b>1'358</b>	<b>1'383</b>	<b>1'393</b>	<b>1'438</b>	<b>1'440</b>

**Tabella2.12:** Superficie coltivata ad actinidia sul territorio calabrese. FONTE elaborazione dati ISTAT-2019

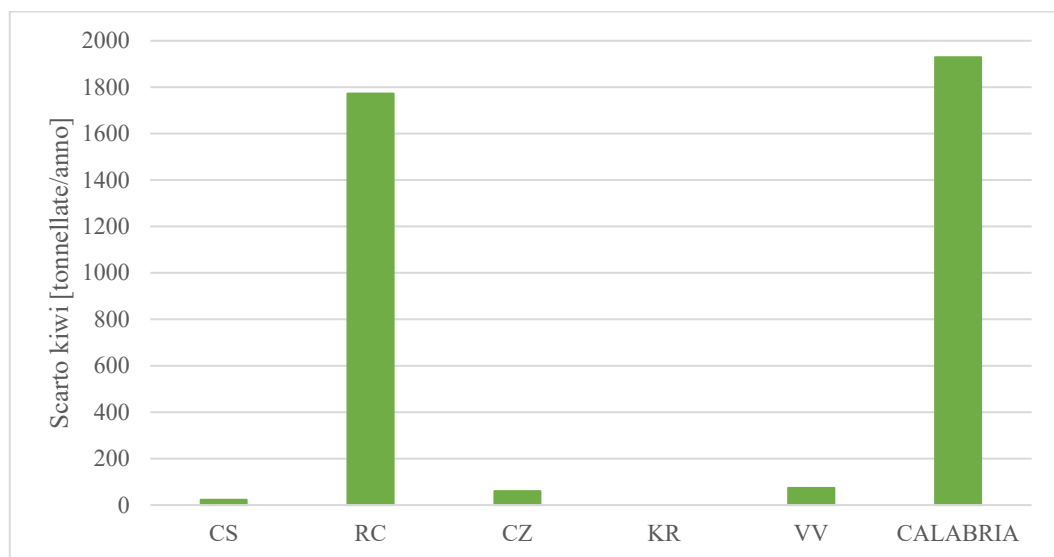
La coltura è localizzata in particolare nei comprensori della provincia di Reggio Calabria, ed in particolare nella piana di Gioia Tauro, dove negli ultimi trent'anni si è diffusa rapidamente interessando terreni di pianura investiti precedentemente ad olio ed agrumi. In quest'aria, infatti, si concentra circa l'87% degli impianti regionali, la cui produzione supera le 30'000 tonnellate annue, dato che rappresenta il 90% della produzione totale calabrese. I dati relativi alle altre provincie sono riassunti nel grafico seguente (Figura 2.15). Dall'analisi dei dati risulta che nell'ultimo biennio la superficie coltivata nella provincia di Cosenza è più che raddoppiata. Tale aumento è da ascrivere principalmente alla realizzazione di nuovi impianti ancora improduttivi. Nel caso della coltivazione dei kiwi o actinidia la produzione specifica per il territorio regionale è di circa 25 tonnellate per ettaro mentre mediamente lo scarto di tale coltivazione è di circa 1.3 tonnellata ettaro. Un dato che emerge è come nella provincia di Vibo Valentia pur non essendo presenti

molti impianti, questi abbiano una produzione specifica, di 35 tonnellate per ettaro, a fronte dei 25 della media regionale.



**Figura 2.15.** Produzione di actinidia nelle provincie calabresi. FONTE: elaborazione dati ISTAT 2019

Gli scarti di coltivazione dell'actinidia sono essenzialmente costituiti da frutti di minor pregio dimensionale o avariati o non conformi per proprietà organolettiche. I fattori che ne influenzano la percentuale di scarto sono molteplici e variabili tra le diverse annate, tuttavia risultano compresi tra il 2.5 ed il 3.5%. A livello regionale la provincia di Crotona risulta avere circa il 92% degli scarti totali con oltre 1'770 tonnellate anno (Figura 2.16).

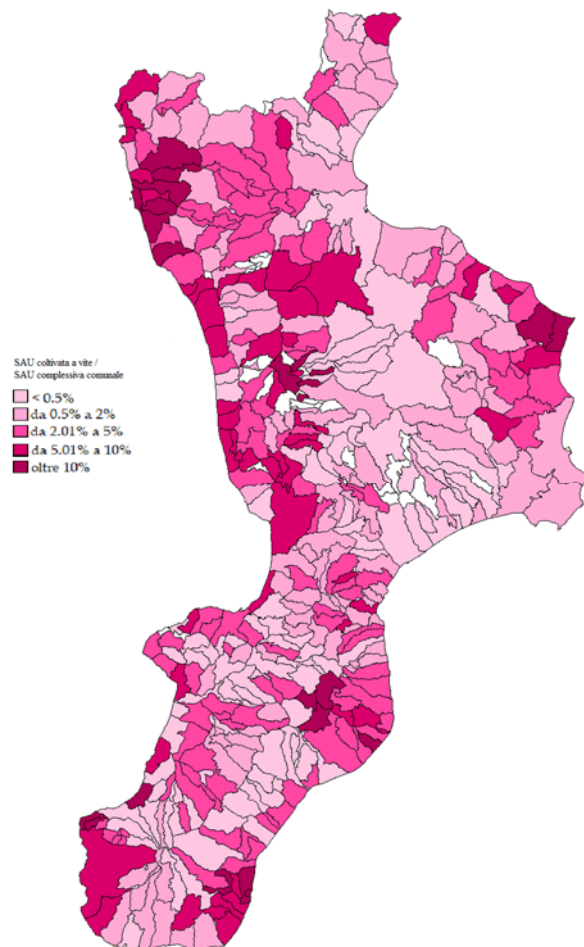


**Figura 2.16.** Quantitativi di scarto della coltivazione delle patate in Calabria. FONTE: elaborazione dati ISTAT 2019



### 2.3.5 La viticoltura

Il comparto viticolo calabrese, con quasi 10'000 ettari di superficie, di cui circa 3'000 dedicati alla produzione di vini a denominazione d'origine controllata, pur non costituendo una tra le principali coltivazioni legnose agrarie della regione, in termini di superficie occupata, di prodotto ottenuto e di risultati economici, riveste comunque una grande importanza nell'ottica di rilancio della economia agricola regionale [22]. La distribuzione delle coltivazioni vitivinicole è abbastanza omogenea in tutto il territorio regionale. Tuttavia vi è la presenza di zone con maggiore vocazione vitivinicola rispetto ad altre. Infatti, effettuando una ripartizione dei comuni in funzione della superficie vitivinicola rispetto alla superficie agricola utilizzata complessiva del comune è possibile effettuare una distinzione tra le varie zone regionali, evidenziando in bianco, i comuni in cui non si rileva la presenza di superficie coltivata a vite ed in viola sempre più intenso per quei comuni in cui la superficie vitivinicola incide con percentuali maggiori fino ad oltre il 10% della SAU (Figura 2.17).



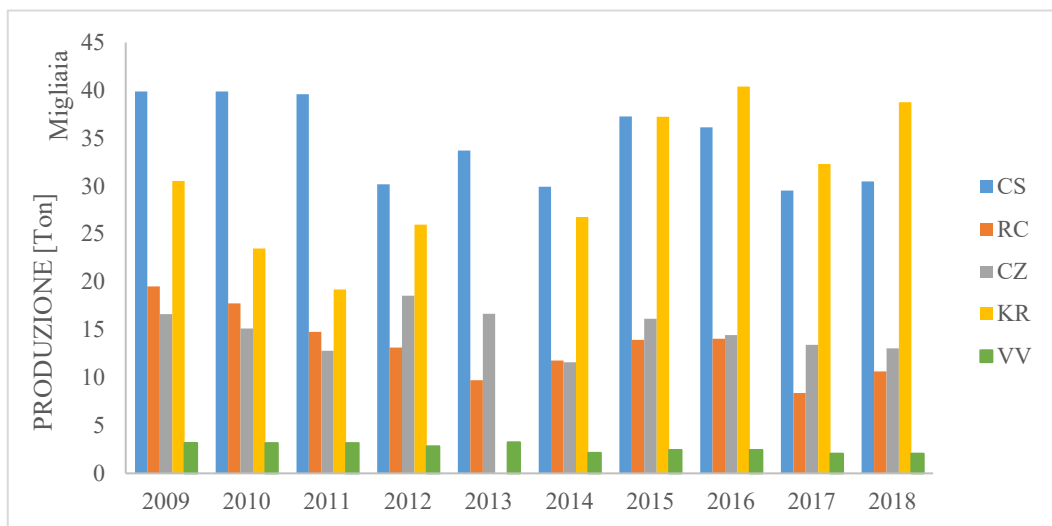
**Figura 2.17:** SAU vitivinicola rispetto alla SAU Comunale. FONTE [22]

Risulta pertanto che la provincia di Cosenza e la provincia di Crotona primeggiano con oltre 3'300 ettari coltivati rispetto alle altre provincie del territorio regionale. Si riscontra anche una presenza cospicua di SAU investita a vite nella fascia Jonica della provincia di Reggio Calabria (Tabella.2.13).

PROVINCIA	VITE- SUPERFICIE COLTIVATA [ha]									
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
CS	5'975	6'008	6'008	4'716	4'683	4'691	4'694	3'349	3'352	3'349
RC	2'414	2'356	2'404	1'380	1'380	1'380	1'380	1'380	1'380	1'380
CZ	1'362	1'315	1'274	1'253	776	780	760	760	759	759
KR	3'684	3'542	3'693	3'673	3'261	3'261	3'309	3'338	3'338	3'338
VV	470	465	465	465	465	275	286	286	286	286
<b>CALABRIA</b>	<b>13'905</b>	<b>13'686</b>	<b>13'844</b>	<b>11'487</b>	<b>10'565</b>	<b>10'387</b>	<b>10'429</b>	<b>9'113</b>	<b>9'115</b>	<b>9'112</b>

**Tabella 2.13:** Superficie vitivinicola coltivata sul territorio calabrese. *FONTE* elaborazione: dati ISTAT-2019.

La produzione vinicola calabrese si è attestata nell'annata 2018 su circa 94'000 mila tonnellate totali con un incremento rispetto all'annata 2017 di oltre 9'200 tonnellate. In ambito provinciale il primato spetta alla provincia di Crotona con poco più di 38'000, seguita da Cosenza con 30'000, da Reggio Calabria con circa 10'500, Catanzaro con 13'000 e Vibo Valentia con poco più di 2'000 tonnellate (Figura 2.18).



**Figura 2.18.** Produzione vitivinicola nelle provincie calabresi. *FONTE:* elaborazione dati ISTAT 2019

Il quadro non cambia se si considera il dato relativo alle produzioni di qualità ed ai vini a indicazione geografica tipica. Crotona infatti, si conferma come il territorio con la maggiore produzione di vini DOC.

Il 31.4% delle produzioni vinicole crotonesi pari a 52'520 ettolitri, è costituita da vini a denominazione di origine controllata e precisamente da Cirò, Melissa e in piccola parte da S.Anna di Isola Capo Rizzuto e rappresenta il 52% dell'intera produzione regionale di vini denominazione d'origine [22].

A valle del processo produttivo del vino i residui di maggior interesse sono costituiti dalle vinacce, i raspi, e le fecce liquide, che in buona parte vengono trasformati per ottenere ulteriori prodotti come i distillati quali alcol etilico e grappe, l'acido tartarico e l'olio di vinaccioli.

I residui delle vinacce possono essere valorizzati energeticamente mediante processi di combustione o avviate a digestione anaerobica [23]. Analizzando specificatamente l'annata 2018 la produzione specifica per il territorio regionale è di circa 10.4 tonnellate per ettaro mentre mediamente lo scarto di tale coltivazione è di circa 1.4 tonnellata ettaro. Un dato che emerge è che nella provincia di Catanzaro si abbia uno scarto di produzione pari a 2.2 tonnellate ettaro dovuto principalmente a vecchi impianti coltivati con tecniche colturali non di ultima generazione, mentre nella provincia di Vibo Valentia Cosenza e Regio Calabria gli scarti di produzione si attestano a circa una tonnellata ettaro (Tabella 2.14).

PROVINCIA	Superficie	Produzione	Prod./ettaro	Scarto	Scarto/ettaro
	[ha]	[ton]	[ton/ha]	[ton]	[ton/ha]
<b>CS</b>	3'349	30'484	9.1	3'963	1.2
<b>RC</b>	1'380	10'645	7.7	1'384	1.0
<b>CZ</b>	759	13'050	17.2	1'697	2.2
<b>KR</b>	3'338	38'757	11.6	5'038	1.5
<b>VV</b>	286	2'051	7.2	267	0.9
<b>CALABRIA</b>	9'112	94'987	10.4	12'348	1.4

**Tabella 2.14.** Produzione e scarti della viticoltura in Calabria anno 2018. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019

### 2.3.6 Coltivazione e produzione di Pesche

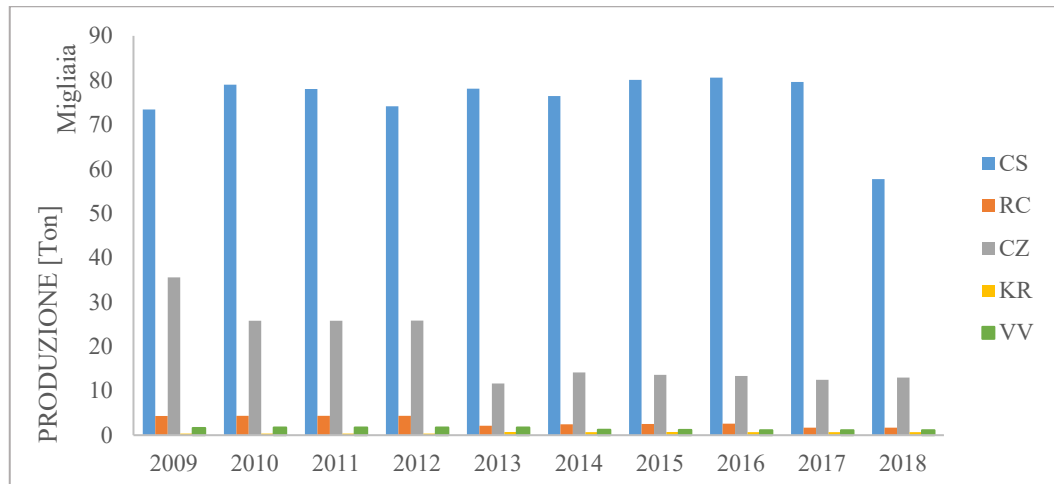
La peschicoltura nel Mezzogiorno d'Italia ed in particolare in Calabria riveste un ruolo chiave sia dal punto di vista delle produzioni globali che nell'indotto socio economico che tale coltivazione induce, [18]. In particolare in Calabria ci si trovi di fronte ad aziende di grandi estensioni di circa 30-40 ettari [3] che applicano tecniche di coltivazioni che consentono di ottenere rese produttive particolarmente elevate rispetto ad altre zone d'Italia [24]. In particolare è nell'area costiera della Piana di Sibari che è presente una peschicoltura all'avanguardia sia per le forme di allevamento che per le tecniche colturali [25]. Le scelte varietali coltivate sono state calibrate secondo le esigenze del mercato, con raccolti che garantiscono una produzione distribuita su più mesi all'anno rispetto alle classiche produzioni primaverili-estive, e con varietà che soddisfano al meglio le richieste di mercato, [25, 26]. In tal senso le tipologie coltivate sono principalmente pesche con il 55% del totale seguite dalle percoche con il 26%, dalle pesche nettarine con l'11% e da albicocche susine e nespole con l'8% [3].

Analizzando la superficie destinata alla coltivazione nel 2018 è risultata essere di 3'590 ettari in calo di -19% rispetto alla superficie coltivata nel 2009. La distribuzione sul territorio regionale risulta essere per il 77% nella provincia di Cosenza con oltre 2'770 ettari. Il 15% dell'intera SAU coltivata a pesche del territorio calabrese ricade invece nel territorio di Catanzaro con circa 520 ettari, segue con circa il 4% Reggio Calabria e chiudono con meno del 3% Crotone e Vibo Valentia entrambe con una superficie coltivata a pesche di meno di 100 ettari (Tabella 2.19).

PROVINCI A	PESCHE- SUPERFICIE COLTIVATA [ha]									
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
CS	2'738	2'983	2'967	2'844	2'871	2'927	2'897	2'880	2'796	2'779
RC	294	293	293	293	110	119	118	124	126	126
CZ	1'270	1'296	1'296	1'296	500	534	518	521	527	526
KR	37	37	37	37	90	90	90	90	90	90
VV	105	111	111	111	111	78	74	69	69	69
<b>CALABRIA</b>	4'444	4'720	4'704	4'581	3'682	3'748	3'697	3'684	3'608	3'590

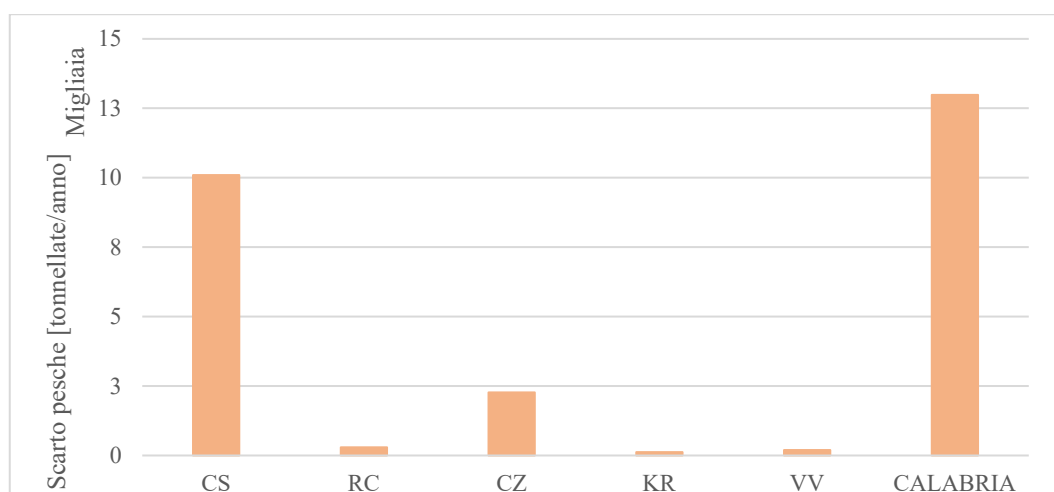
**Tabella 2.15.** Superficie coltivata a pesche sul territorio calabrese. *Fonte* elaborazione dati ISTAT-2019.

Per quanto riguarda le produzioni è sempre la provincia di Cosenza che registra il valore più elevato con circa 57'000 tonnellate anno, segue la provincia di Catanzaro con poco meno di 13'000 tonnellate chiudono con meno del 2% le provincie di Reggio Calabria, Vibo Valentia e Crotona con produzioni di meno di 1'200 tonnellate anno, (Figura 2.16).



**Figura 2.19.** Produzione di Pesche per singola provincia calabrese. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.

Particolarmente interessante sono i volumi degli scarti di produzione peschicola che risultano essere compresi tra il 15-20% della produzione totale. Questi sono essenzialmente costituiti da frutti danneggiati da frutti che non hanno completato la maturazione e da frutti non idoneo alla trasformazione industriale, [37]. Considerando uno scarto di coltivazione del 17.5% i quantitativi potenzialmente valorizzabili risultano essere complessivamente di circa 13000 tonnellate anno, con il 76% del totale scarti nella sola provincia di Cosenza, (Figura 2.20).



**Figura 2.20.** Quantitativi di scarto della peschicoltura in Calabria. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019

## 2.4 Gli allevamenti zootecnici calabresi

In Calabria le consistenze di aziende con allevamenti nel corso del quinquennio 2013-2017 si è mantenuta grossomodo costante con un numero di capi che si assesta poco al di sopra di 560'000 unità. Secondo gli ultimi dati ISTAT disponibili nelle province di Reggio Calabria e di Crotona il peso delle aziende zootecniche rimane sugli stessi valori d'inizio decennio; viceversa nelle province di Vibo Valentia, di Cosenza e Catanzaro si registrano forti flessioni.

Il censimento del 2010 ha inoltre rilevato in Calabria 10'189 aziende zootecniche, dato più che dimezzato rispetto al 2000. Il trend negativo di -53.4% è del tutto simile a quello dell'intero meridione pari a -53% e più consistente rispetto al dato relativo all'intero comparto zootecnico nazionale che è di -41%, [7]. Catanzaro e Vibo Valentia sono le province con la dinamica negativa più accentuata rispettivamente di -75% e -72%. La provincia di Cosenza permane come la più forte per il comparto zootecnico di tutta la regione con il 9.5% nonostante la contrazione interessi oltre la metà delle aziende -57%. Il settore zootecnico calabrese è caratterizzato dall'allevamento bovino, presente nel 48% delle aziende pari 134'000 mila capi allevati (Tabella 2.16). L'allevamento di ovini è praticato dal 38% delle aziende pari a 3'896 unità con 237'000 capi allevati mentre al Sud e in Italia è presente rispettivamente nel 34% e nel 23% delle aziende. La provincia di Catanzaro ha la più alta percentuale di aziende con allevamenti ovini 48%, Vibo Valentia quella più bassa 19%. Il settore dei caprini è presente nel 29% delle aziende pari a 3'001 unità con oltre 126'000 capi allevati e risulta più diffuso rispetto al Sud 16% e all'Italia 10%. Gli allevamenti di suini che rappresentano il 21% delle aziende, con un patrimonio di circa 64'000 capi rappresentano in Calabria una forma di allevamento diffusa, anche di più rispetto a quanto si registra sul piano nazionale dove invece il dato risulta essere pari al 12% [27]. Tuttavia, in Calabria, la dimensione media aziendale per capi, nelle due tipologie di allevamento più presenti quali quello bovino e quello suinicolo, pur crescendo in maniera considerevole tra il 2000 ed il 2010, risulta comunque inferiore a quella nazionale. Per quanto riguarda gli allevamenti di avicoli, la provincia di Cosenza risulta essere quella con la consistenza totale più elevata con poco meno di 450'000 capi seguita da Vibo Valentia, Crotona e Reggio Calabria in cui le consistenze raggiungono i 200'000 capi, chiude la provincia di Catanzaro con poco più di 15'000 capi avicoli.

<b>TIPOLOGIA DI ALLEVAMENTO</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>
<b>BOVINI</b>	<b>108936</b>	<b>118942</b>	<b>125018</b>	<b>125967</b>	<b>134761</b>
-bovini di età inferiore a un anno	20735	25821	29252	26313	32045
-bovini da uno a meno di due anni	23678	19352	22014	22656	24285
-bovini di due anni e più	64523	73769	73752	76998	78431
<b>BUFALINI</b>	<b>271</b>	<b>1782</b>	<b>1392</b>	<b>1405</b>	<b>1397</b>
<b>EQUINI</b>	<b>5077</b>	<b>5421</b>	<b>5451</b>	<b>5722</b>	<b>5722</b>
-cavalli	4705	5047	5073	5358	5358
-altri equini (asini, muli, bardotti)	372	374	378	364	364
<b>OVINI</b>	<b>247967</b>	<b>264451</b>	<b>261866</b>	<b>267526</b>	<b>237188</b>
-pecore	209492	203693	201391	208455	222243
<b>CAPRINI</b>	<b>113728</b>	<b>120280</b>	<b>121714</b>	<b>132093</b>	<b>126022</b>
-capre	87791	74024	75410	81917	98275
<b>SUINI</b>	<b>58026</b>	<b>60420</b>	<b>58868</b>	<b>57395</b>	<b>64759</b>
-suini di peso inferiore a 20 kg	2427	3856	3787	4004	3335
-suini da 20 kg a meno di 50 kg	1070	3704	3726	4140	3796
-suini da ingrasso da 50 kg a 80 kg	933	3333	3479	2708	1776
-suini da ingrasso da 80 kg a 110 kg	9151	13071	12881	13417	19441
-suini da ingrasso da 110 kg e più	21271	18120	17702	16429	16577
-verri	7117	6463	6281	5779	7322
-scrofe montate	9270	7589	7047	6900	7763

*Tabella 2.16. Consistenza degli allevamenti calabresi. FONTE elaborazione dati ISTAT 2019.*

Partendo dai dati relativi agli allevamenti che insistono sul territorio regionale è possibile stimare i quantitativi di refluo zootecnico che possono essere generati. Tali reflui hanno un enorme potenziale dal punto di vista energetico ed agronomico, poiché utilizzabili senza la necessità di effettuare pretrattamenti direttamente in digestione anaerobica, [30, 31]. Per determinare la produzione di refluo disponibile nel corso dell'anno si può fare riferimento ai valori indicativi di produzione di diversi tipi di effluenti, liquami e deiezioni solide, in base alla categoria animale ed al tipo di stabulazione. Esiste in fatti, una relazione tra produzioni e tipologia di stalla, stadio di accrescimento degli animali, sistema di lavaggio delle macchine e dei pavimenti e di asportazione del refluo, [32]. Facendo riferimento alle principali tipologie di allevamento che insistono sul territorio regionale è stato possibile definire un flusso di materiale di scarto zootecnico delle attività di allevamento calcolando i volumi di liquami e di deiezioni solide facendo riferimento agli indici riportati da un'indagine ANPA del 2000, [33, 34]. I coefficienti, riportati in tabella 2.17, si riferiscono alle quantità di letame liquido e/o solido generato per unità di peso vivo, in base alle specie e alla categoria di allevamento. Complessivamente la totalità di allevamenti calabresi ha una produzione stimata di reflui zootecnici pari a 13'235 m<sup>3</sup> giorno di liquami e 1'035 m<sup>3</sup> giorno di deiezioni solide, (Tabella 2.18).

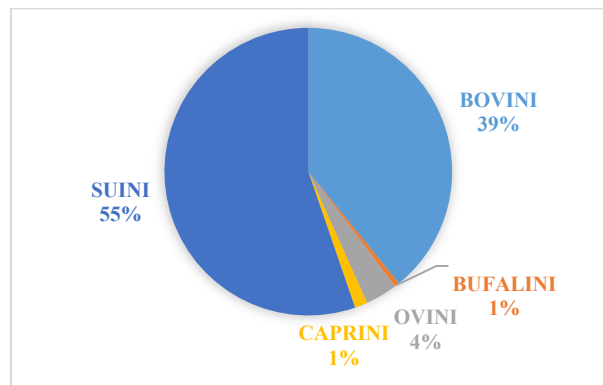
TIPOLOGIA DI ALLEVAMENTO	Peso medio	Liquami	Deiezioni solide
	[kg]	[L/100kg*d]	[L/100kg*d]
BOVINI			
-bovini di età inferiore a un anno	200	5.3	0.66
- bovini da uno a meno di due anni	400	6.8	0.82
-bovini di due anni e più	650	8.2	1.05
BUFALINI	650	8.2	1.05
OVINI			
-pecore	50	4	0.44
CAPRINI			
-capre	43	3.5	0.38
SUINI			
-suini di peso inferiore a 20 kg	15	2.5	0.73
-suini da 20 kg a meno di 50 kg	50	7	0.35
- suini da ingrasso da 50 kg a 110 kg	100	11	0.44
-verri	160	12.5	0.53
-scrofe montate	160	8	0.53

**Tabella 2.17.** Coefficienti per la determinazione dei quantitativi di liquami e deiezioni solide generate per ciascuna tipologia di allevamento. FONTE. ANPA 2000.

TIPOLOGIA DI ALLEVAMENTO	Liquami	Deiezioni solide
	[m <sup>3</sup> /d]	[m <sup>3</sup> /d]
BOVINI	5181	657
BUFALINI	74	10
OVINI	474	52
CAPRINI	190	21
SUINI	7316	296
COMPLESSIVO	13235	1036

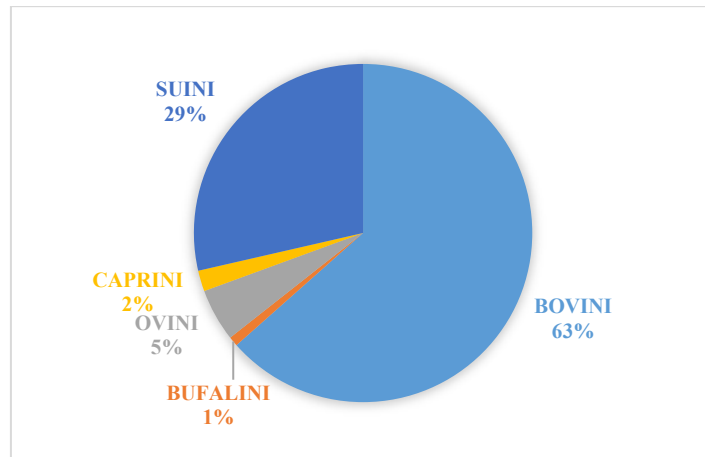
**Tabella 2.18.** Quantitativi di liquami e deiezioni solide generate per ciascuna tipologia di allevamento. FONTE Elaborazione dati ISTAT 2019.

Risulta che la produzione giornaliera per quanto riguarda i bovini è stimabile in circa 5200 m<sup>3</sup> giorno di liquami e 650 m<sup>3</sup> giorno di deiezioni solide. Per quanto riguarda i reflui suinicoli i volumi stimati risultano essere superiori per quanto riguarda i liquami con un valore stimato di circa 7300m<sup>3</sup> giorno, mentre risultano essere inferiori rispetto le deiezioni solide, pari a circa 300m<sup>3</sup> giorno, (Figure 2.21; 2.22).



**Figura 2.21.** Percentuale di produzione giornaliera di liquame per tipologia di allevamento. FONTE elaborazione dati ISTAT-2019.





**Figura 2.22.** Percentuale di produzione giornaliera di deiezioni solide per tipologia di allevamento. *FONTE* elaborazione dati ISTAT -2019.

I volumi delle altre tipologie di allevamento, bufalini caprini ed ovini, risultano essere di molto inferiori ai reflui prodotti da suini e bovini poiché il numero di capi allevati in regione è di molto inferiore; conseguentemente i volumi di refluo risultano molto bassi.

## Bibliografia

- [1] Marangoni A., Zanardelli E., Mingarelli M., “Lo sviluppo del biometano nell’Italia meridionale: potenzialità e ricadute” - Consorzio Italiano Biogas (CIB) (2014).
- [2] Analisi economico strutturale delle diverse filiere agroalimentari nel mezzogiorno. Quaderno ISSM n. 130-A Napoli, 2008.
- [3] Castellotti T. (2014), Le filiere agroalimentari calabresi, documento tecnico per la programmazione 2014-2020. Autorità di gestione del PSR Calabria.
- [4] ISTAT (2019), “Statistiche congiunturali dell’agricoltura”, disponibili sul sito all’indirizzo [www.istat.it](http://www.istat.it);
- [5] INEA: L’agricoltura in Calabria caratteristiche strutturali e risultati aziendali Report 2014;
- [6] PSR Calabria 2007-2013.
- [7] ISTAT 6° Censimento Generale dell’agricoltura 2010.
- [8] Nicoletti G., Anile F., Marandola C., “Sanse esauste da lavorazione olearia in Calabria: Aspetti tecnici ed economici,” 49° Congresso ATI, Settembre 1992, Perugia.
- [9] Caputo A.C., Scacchia F., Pelagagge P.M., “Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions”, Applied Thermal Engineering (2003), Vol.23, Pages, 197-214
- [10] Celano, G.; N. Silvestri; M. Quinto; F. D’Alessandro; A.M. Palese; C. “Xiloyannis. Acque di vegetazione, risorsa da gestire.” L’Informatore Agrario (2005), Vol.38, Pagine 55-58.
- [11] Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M. “Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton’s peroxidation”, Journal of Hazardous Materials, (2005), Vol.123, Pages, 187-195.

- [12] Sardo E., Del Bravo F., Censimento delle strutture di stoccaggio dei cereali in Italia: Piano di settore cerealicolo. ISMEA 2014.
- [13] Piano di settore per la filiera del riso. Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali MIPAAF 2012
- [14] De Blasi G., De Boni A., “La filiera degli agrumi in Calabria. Strumenti per la progettazione di politiche per lo sviluppo dei sistemi agricoli locali di Calabria e Puglia.” Programma Operativo Multiregionale. Attività di sostegno ai servizi di sviluppo per l’agricoltura. Istituto Nazionale di Economia Agraria, INEA (2002).
- [15] INEA: Osservatorio sulle politiche agricole dell’UE. Le proposte di riforma del sostegno al pomodoro da industria e agli agrumi destinati alla trasformazione. Working paper n.3 Febbraio 2000.
- [16] Shi J., “*Lycopene in Tomatoes: Chemical and Physical Properties Affected by Food Processing*”, *Critical Reviews in Biotechnology*, (2000), Vol.20, n°4, Pages, 293-334,
- [17] Leoni C. I derivati industriali del pomodoro, Stazione sperimentale per l’industria delle conserve alimentari, 1993.
- [18] Carli A. “Patata in Calabria.” *Coltura e Cultura*, ART Servizi Editoriali S.r.l. Pag. ,336-345.
- [19] Ortaggi e Patate. Settimanale ISMEA di informazione sui prodotti agricoli e agroalimentari n°14, 2008.
- [20] Valutazione Ambientale Strategica (VAS) del PSR 2014-2020 Allegato 1 - Analisi del contesto ambientale e territoriale
- [21] De Leo R. “L’actinidia (kiwi) e la sua coltivazione in Calabria” quaderni Azienda Regionale per lo sviluppo dell’agricoltura Calabrese, A.R.S.A.C. 2013
- [22] Baldari M., Di Gregorio D., Fortugno F., XXVIII conferenza italiana di scienze regionali. La filiera dei vini DOC in Calabria: articolazione delle strutture produttive.
- [23] Alfano V., Berno F., Bon A., ed al, Biomasse ed Energia: Caratteristiche tecniche delle biomasse e dei biocombustibili. Quaderno redatto nell’ambito del Progetto Biomasse Enama e finanziato dal MIPAAF (2009).
- [24] Mennone C., Mattatelli B., Guarino F., Insero O., Evoluzione varietale di pesche e nettarine in zone costiere del mezzogiorno. Atti 25° Convegno Peschicolo, Faenza (Ro), Settembre (2004), Pag. 59-62.
- [25] Caruso T., Motisi A., Di Vaio C., Pernice F. “*Peach planting systems in southern Italy ecophysiological aspects and technical development*”. *Acta Horticulturæ* (2008), Vol.772, Pages 423-430.
- [26] Caruso T. De Jong T., Di Micieli C., Di Vaio C., Guarino F., Marra F.P. Musso O., Reginato G.H. Evoluzione tecnica dei modelli di impianto nella peschicoltura degli ambienti mediterranei. Atti del VI Convegno Nazionale sulla Peschicoltura Meridionale, Caserta 2008.
- [27] Progetto di valorizzazione delle produzioni zootecniche calabresi. Associazione regionale allevatori Calabria, BURC-Calabria n. 22 del 19 Maggio 2014.
- [28] Bampidis, V. A., Robinson, P. H., “*Citrus by-products as ruminant feeds: A review*” *Animal Feed Science and Technology*, (2006), Vol.128, n°3-4, Pages, 175-217.
- [29] D’Amico M., Galvano F., Inglese P., Nicolosi E., Pasciuta G., Scuderi A., Spezziga S., “Gli agrumi.” ART Servizi Editoriali S.r.l., 2012.
- [30] Claudio F., Piccinini S., “Bovini da latte e biogas – Linee guida per la costruzione e la gestione di impianti” quaderni Centro Ricerche Produzioni Animali CRPA (2012).
- [31] Mezzadri M., Francescato V., Biogas da liquame in un’azienda di 100 vacche da latte. Cogenerazione da un impianto di biogas di piccola taglia. Caso studio AIEL

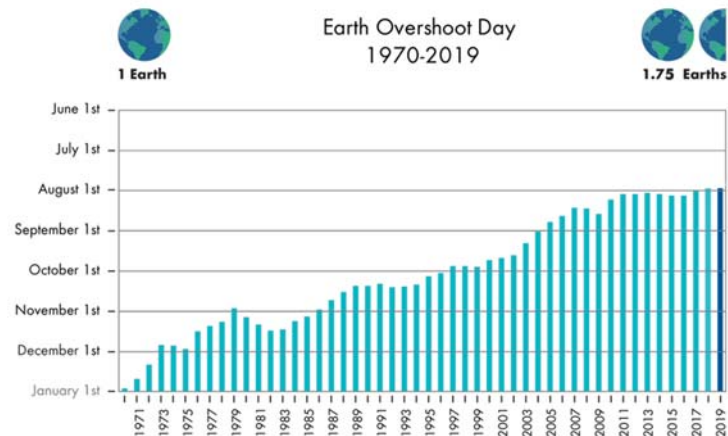
- [32] Castelli, S., Negri, M., La digestione anaerobica: processo e parametri di controllo. In “Biomasse ed energia. Produzione, gestione e processi di trasformazione” (a cura di Silvana Castelli), Maggioli Editore, 2011.
- [33] ISTAT Waste statistics on agriculture, forestry and fishing sectors. Essays n. 17 –2006
- [34] Adella L., Cortellini L., Frittelloni V., Lanz A.M., “*I rifiuti del comparto agroalimentare. Studio di settore.*” Rapporti 11/2001 ANPA- Unità Normativa Tecnica, ISBN 88-448-0242
- [35] Cuna D. Pallara P., Miceli V., “*Sottoprodotti dell’industria di trasformazione del pomodoro e tecnologie per la loro valorizzazione.*” RT/2018/7ENEA
- [36] Maggiore T., Pecchioni N., La patata utilizzazione e usi energetici ART Servizi editoriali S.r.l.
- [37] Bazzoni A., Dongiovanni C., Fideghelli C., Guarella P., Palmisano F., Pollastro S., Quaderno Pesco. CRA-Centro di Ricerca per la Frutticoltura, Roma, 2009
- [38] Tamburino V., Zema D.A. “*I sottoprodotti dell’industria di trasformazione: il pastazzo di agrumi.*” In *Citrus- Trattato di agrumicoltura* (2009), (a cura di V. Vacante e F. Calabrese). Il sole 24 Ore Edagricole, Pagine 459-470.

## CAPITOLO 3

### 3.1 Introduzione

Una corretta gestione dei rifiuti rappresenta uno dei target sociali più impattanti nel mondo moderno. Nell'ultimo decennio è stata posta molta attenzione da parte della comunità politica internazionale allo sviluppo di una maggiore consapevolezza nella gestione sostenibile dei rifiuti solidi urbani tale da ridurre al minimo i rischi ambientali e sanitari ed assicurare al contempo una crescita economico-sociale stabile. Una gestione sostenibile del ciclo dei rifiuti cerca, infatti, di far raggiungere in modo equilibrato ed interconnesso un corretto sviluppo economico-sociale con una gestione virtuosa e consapevole dell'ambiente. Uno degli obiettivi principali è quello di ridurre la produzione di rifiuti e l'utilizzo di materie prime vergini, aumentando il riciclo e il recupero energetico riducendo l'utilizzo di discariche convenzionali e facendo riferimento solamente a discariche moderne e sostenibili a cui destinare esclusivamente le frazioni residuali opportunamente trattate, in una logica di economia circolare. Attualmente i numeri parlano di una popolazione mondiale di più di 7 miliardi di individui, che entro il 2050 potrebbe arrivare a più di 9 miliardi, e di cui oltre 1/3 entreranno nella classe media spingendo la domanda di beni e servizi a livelli mai raggiunti in precedenza. Da qui prende corpo il concetto di economia circolare, che rappresenta una possibilità concreta di rallentare l'eccessivo consumo di materie prime e di risorse del pianeta. Per comprendere meglio il grado di sfruttamento delle materie prime, uno studio condotto dal "Global Footprint Network" ha rendicontato dal 1970 il giorno dell'anno in cui l'uomo ha consumato l'intero budget annuale di risorse considerando cibo, biomassa legnosa, consumo di suolo, risorse ittiche e l'area forestale capace di riassorbire le emissioni di CO<sub>2</sub>, incidendo sul capitale che produce queste risorse, (overshoot day). Gli overshoot day rappresentano quei giorni dell'anno in cui viene consumato l'intero budget di risorse annuale ed in cui l'umanità inizia a stressare il pianeta oltre la sua biocapacità [1]. Il trend dei giorni in overshoot sta crescendo annualmente e il dato del 2019 è risultato essere di 155 giorni (Figura 3.1). Un uso efficiente delle risorse ed una gestione ottimale dei rifiuti sono dunque elementi connessi fra loro. Infatti una gestione dei rifiuti in maniera circolare rappresenta uno degli elementi chiave per rispondere alle

esigenze di produrre in modo sostenibile, consentendo al settore industriale di crescere senza intaccare più del dovuto le esigenze di materie prime naturali ed un corretto riutilizzo delle materie prime secondarie. Il riciclaggio consente di riconoscere un plusvalore ai prodotti grazie alla attuale capacità tecnica di reimmettere tali materie nel ciclo produttivo oltre che di consentire una valorizzazione energetica contribuendo alla decarbonizzazione e riducendo la dipendenza dalle fonti fossili [2].



**Figura 3.1.** Giorno dell'anno da cui iniziano gli overshoot day dal 1970 al 2019. FONTE Global Footprint Network Accounts 2019.

Nei prossimi paragrafi verrà affrontato il tema del recupero e valorizzazione dei rifiuti organici provenienti dalla raccolta differenziata, analizzandone prima il contesto italiano e poi quello regionale. Successivamente verranno espone tutte le problematiche relative allo sfruttamento di tale reflu per identificarne le tecnologie atte ad una sua completa valorizzazione proprio nell'ottica della *Circular Economy*.

## 3.2 La gestione dei rifiuti solidi urbani

### 3.2.1 La gestione dei rifiuti a livello mondiale

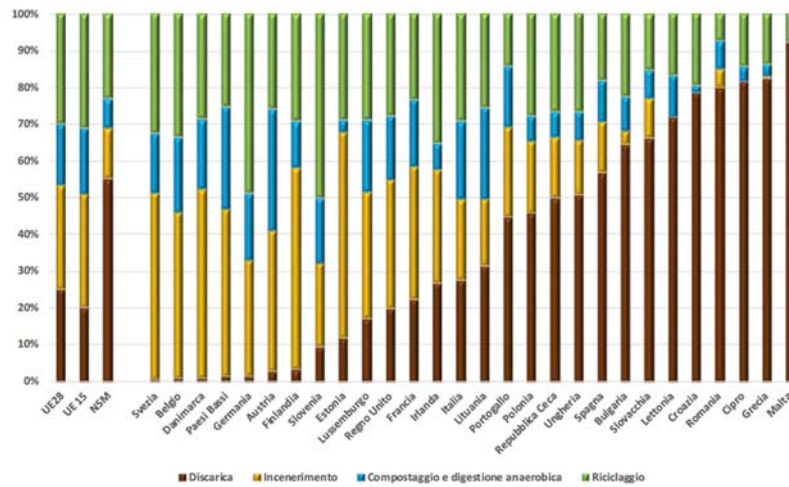
I volumi di rifiuti solidi urbani che giornalmente vengono prodotti in tutto il mondo sono strettamente correlati ai livelli di reddito ed ai tassi di urbanizzazione delle singole nazioni che generano tale rifiuti. Si passa infatti da tassi di produzione giornaliera di 0.11 kg/abitante dei paesi fortemente sottosviluppati fino a 4.54 kg/abitante per i paesi in via di sviluppo [3]. Nel 2016 a livello globale sono stati generati 2.01 miliardi di tonnellate di rifiuti solidi urbani, secondo le ultime

proiezioni in materia, considerando un modello di sviluppo sociale come quello attuale, questo numero è destinato ad aumentare fino a 4.4 miliardi di tonnellate entro il 2050. Attualmente le regioni Pacifiche e dell'Est asiatico hanno la produzione di rifiuti più alta ed incidono sul totale mondiale con il 23%, mentre nelle regioni Sub-Sahariane si riscontra il minimo delle produzioni che vanno ad incidere con il 6% del totale. Tuttavia proprio in tali regioni unitamente a quelle del Sud asiatico ci si aspetta che nei prossimi anni le produzioni di rifiuti triplicheranno [3]. La frazione riciclabile costituisce una parte essenziale del ciclo dei rifiuti e anch'essa è fortemente dipendente dalle condizioni socio-economiche delle diverse aree del Mondo; infatti varia dal 16% del totale per i paesi in via di sviluppo fino ad oltre il 50% di quelli ad sviluppati. In particolare i rifiuti organici e verdi costituiscono il oltre il 50% dei rifiuti nei paesi a basso e medio reddito mentre nei paesi ad alto reddito la quantità di rifiuti organici è paragonabile in termini assoluti ma, a causa delle maggiori quantità di rifiuti di imballaggio e di altri rifiuti non organici, la percentuale della frazione organica scende a circa il 32%. A livello globale le modalità attraverso cui vengono trattati e smaltiti i rifiuti comprendono per il 37% lo smaltimento in discariche controllate, per il 19% un recupero energetico e di materiali mediante il compostaggio o la digestione anaerobica, per l'11% il recupero energetico mediante incenerimento, mentre un 33% del totale viene smaltito illegalmente in discariche non controllate [4].

### **3.2.2 La gestione dei rifiuti nel contesto europeo**

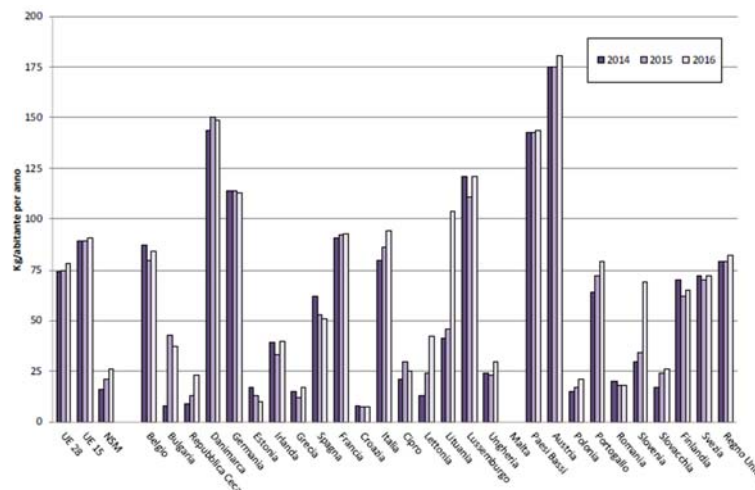
La produzione europea di rifiuti secondo gli ultimi dati disponibili Eurostat relativi al 2016 hanno fatto registrare una produzione di 246.6 milioni di tonnellate di rifiuti in aumento rispetto al 2015 dello + 0.7% [2]. Analizzando il dato di produzione pro capite, calcolato come il rapporto tra la produzione complessiva e la popolazione media nell'anno di riferimento, si può osservare come la Danimarca abbia la maggiore produzione pro capite con 777 kg/abitante mentre chiude la Romania con 261 kg/abitante, mentre in Italia la produzione pro capite è stata di 493 kg/abitante. Globalmente a livello europeo il 30% dei rifiuti urbani è avviato a riciclaggio, il 16.6% a compostaggio e digestione anaerobica, il 28.5% viene incenerito ed il 25% viene smaltito in discarica. Chiaramente esiste un'estrema variabilità di gestione

dei rifiuti tra i diversi Stati membri, infatti si passa dallo 0.6% di smaltimento in discarica della Svezia al 91.8% di Malta (Figura 3.2),



**Figura 3.2.** Ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti urbani in Unione Europea nell'anno 2016. FONTE-ISPRA su dati Eurostat, EPA Irlanda e APA Portogallo.

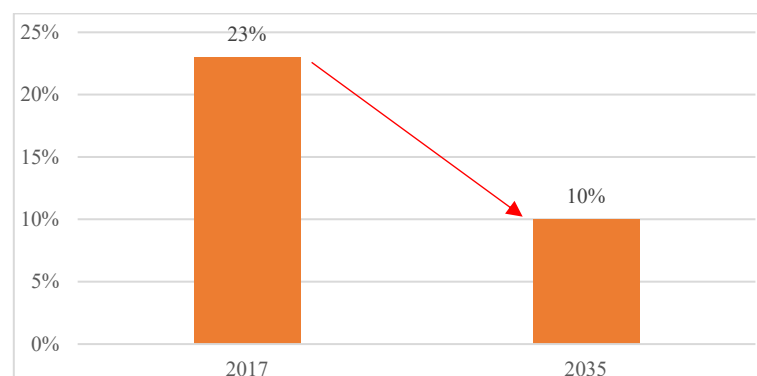
Nel 2016 il riciclaggio ha interessato circa 72 milioni di tonnellate di rifiuti urbani ed in particolare il quantitativo pro capite medio di rifiuti riciclati è di 143 kg/abitante. Considerando la frazione organica nel 2016 sono stati avviati a compostaggio e digestione anaerobica circa 40 milioni di tonnellate di rifiuti solidi urbani, con una produzione pro capite di 78 kg/abitante, (Figura 3.3). In Italia i quantitativi avviati a recupero sono stati 5.7 milioni di tonnellate in aumento del 10% rispetto al 2015.



**Figura 3.3.** Quantità pro capite di rifiuti avviati a compostaggio e digestione anaerobica nell'Unione Europea negli anni 2014-2016. FONTE-ISPRA su dati Eurostat, EPA Irlanda e APA Portogallo.

### 3.2.3 La gestione dei rifiuti nel contesto italiano

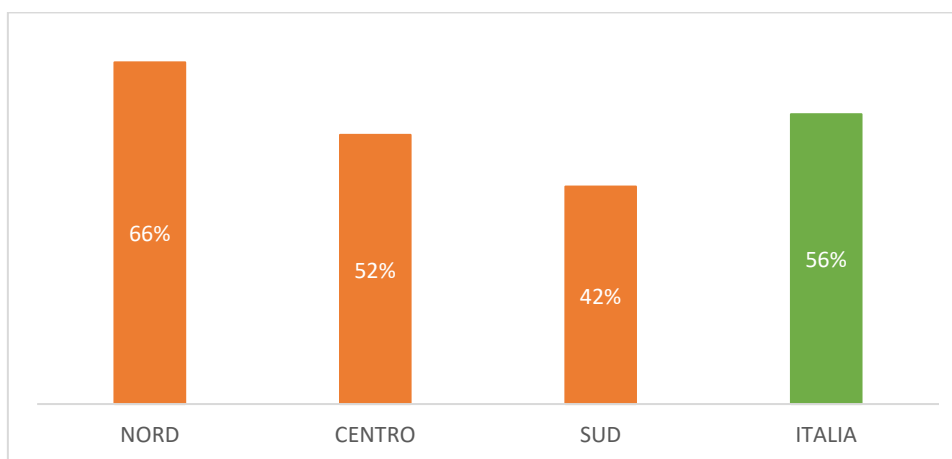
La produzione di rifiuti urbani in Italia nel 2018 è stata pari a circa 30 milioni di tonnellate. Lungo tutto il territorio nazionale il dato relativo alla produzione complessiva pro capite non risulta essere omogeneo, infatti: al nord, dove le attività industriali sono più concentrate, si ha una produzione di rifiuti speciali maggiore rispetto al centro ed al Sud. Per quanto riguarda la produzione pro capite dei rifiuti urbani al Nord risulta di 503 kg/abitante, al centro di 538 kg/abitante ed al Sud di 442 kg/abitante. Il 47% dei rifiuti urbani è avviato a recupero di materia, di cui un 20%, costituito dalla frazione organica composta da umido e verde, viene valorizzato mediante trattamenti biologici aerobici e anaerobici; dal 27% della frazione riciclata vengono recuperate le altre frazioni merceologiche. Il 18% del totale complessivo viene avviato a termovalorizzazione mentre l'1% viene inviato a recupero energetico presso impianti produttivi quali cementifici e centrali termoelettriche. Una quota pari al 23% dei rifiuti urbani è conferita direttamente in discariche controllate, l'1% è esportato, mentre rimane una quota pari al 5% di rifiuti in giacenza presso gli impianti di trattamento [5]. Negli ultimi anni il conferimento in discarica dei rifiuti urbani sta diminuendo a favore di un sempre maggiore recupero delle differenti frazioni merceologiche. In virtù di ciò nel 2010 la frazione inviata a discarica era del 46% mentre gli ultimi dati disponibili relativi al 2017 pongono tale frazione, come già detto in precedenza al 23% del totale. Tuttavia la percentuale non recuperata può scendere ancora di molto ed a tal riguardo la nuova Direttiva europea (UE) 850/2018 sulle discariche impone che al 2035 “la quantità di rifiuti urbani collocati in discarica sia ridotta al 10%, o a una percentuale inferiore, del totale dei rifiuti urbani prodotti (per peso)” (Figura 3.4) [6].



**Figura 3.4.** Obiettivo conferimento rifiuti urbani in discarica al 2035. FONTE Direttiva (UE) 2018/850.



Per il raggiungimento di tale obiettivo, il nostro Paese dovrà disporre e garantire sistemi di gestione alternativi alla discarica, implementando il recupero di materie prime seconde e favorendo politiche di sviluppo della raccolta differenziata, consentendo però allo stesso tempo la chiusura del ciclo e quindi includendo anche gli impianti di discarica. La raccolta differenziata, soprattutto se di buona qualità, rappresenta una condizione essenziale per l'efficienza della fase successiva cioè quella del riciclo dei rifiuti, che consente non solo l'attuazione del concetto di *Circular Economy* ma anche il raggiungimento degli obiettivi definiti a livello europeo. Analizzando la situazione attuale si riscontra che la raccolta differenziata mostra un trend in crescita, raggiungendo nel 2017 circa il 56%. Tuttavia il D.Lgs 152/06 fissava già un obiettivo pari almeno al 65% a livello nazionale da raggiungere entro il 2012 [7] e per alcune aree del nostro Paese questo valore rappresenta ancora oggi un obiettivo ampiamente non raggiunto, nonostante che l'incremento registrato nel 2017 rispetto al 2016 veda una crescita di 3 punti percentuali per il Centro e 4 per il Sud (Figura 3.5).

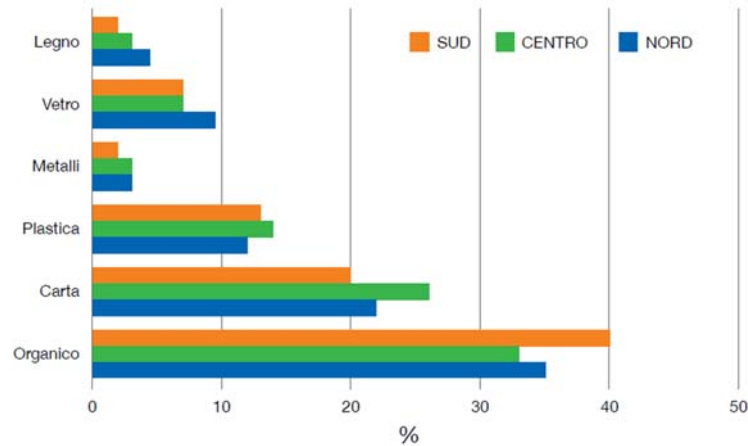


**Figura 3.5.** Percentuale raccolta differenziata rifiuti urbani in Italia. FONTE ISPRA 2018.

La composizione merceologica dei rifiuti da raccolta differenziata che caratterizza in termini generali il rifiuto urbano la voce più importante è data dai rifiuti organici che rappresentano circa il 35%, soprattutto rifiuti biodegradabili da mense e cucine e manutenzione giardini e parchi; seguiti da carta e cartone con il 23%, la plastica con il 13% ed il vetro con l'8% (Figura3.6).

A livello nazionale nel 2017 sono risultati operativi 644 impianti per il trattamento e lo smaltimento dei rifiuti urbani. Di questi, 340 sono dedicati al trattamento della frazione organica della raccolta differenziata di cui; 285 impianti di compostaggio,

31 impianti per il trattamento integrato aerobico/anaerobico e 24 impianti di digestione anaerobica. Gli impianti per il trattamento intermedio di tipo meccanico o meccanico biologico dei rifiuti sono risultati essere 130, invece 123 sono gli impianti di discarica a cui si aggiungono 39 impianti di incenerimento e 12 impianti industriali che effettuano il co-incenerimento dei rifiuti urbani [2].



**Figura 3.6.** *Composizione merceologica delle frazioni principali dei rifiuti solidi urbani nelle diverse aree italiane nel 2017. FONTE ISPRA 2018.*

Nel 2017, la quantità totale dei rifiuti recuperati attraverso i processi di trattamento biologico è stata di oltre 7.4 milioni di tonnellate, e la quota di organico proveniente da raccolta differenziata è stata pari a 5.9 milioni di tonnellate, che ha costituito il 79.3% del totale di rifiuti organici trattato mediante tecnologie di tipo biologico a livello nazionale. Infatti i processi di digestione anaerobica, dedicati o in combinazione con il trattamento aerobico, siano quelli che contribuiscono al trend positivo che interessa negli ultimi anni il recupero dei rifiuti organici. Negli ultimi anni è sempre maggiore l'interesse verso la sola digestione anaerobica come tecnologie di elezione per il trattamento dei rifiuti organici urbani anche grazie alle nuove forma di incentivazione proposte dal decreto biometano [9]. Infatti nel 2017 la dotazione impiantistica italiana che risulta essere di 27 impianti è crescita di ben 3 unità rispetto al 2016. Tale evoluzione evidenzia come la digestione anaerobica assuma una funzione sempre più importante nel trattamento delle frazioni organiche selezionate, proprio per la possibilità di abbinare al recupero di materia quello di energia. Infatti, oltre alla produzione del digestato da utilizzare in campo agricolo attraverso il processo di compostaggio, tale tipologia di gestione comporta la formazione di biogas che può essere utilizzato direttamente ai fini energetici per la cogenerazione di energia elettrica e termica, oppure sottoposto ad un processo di

upgrading per la rimozione della CO<sub>2</sub>, che ne permette la trasformazione in biometano e la successiva immissione in rete SANM in luogo del gas naturale o l'utilizzo per autotrazione.

### 3.2.4 La gestione dei rifiuti solidi urbani in Calabria

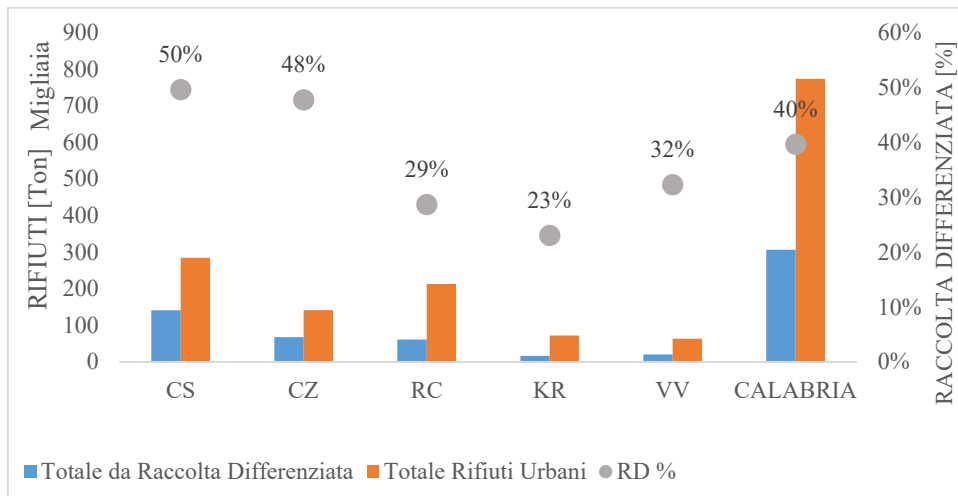
Dagli ultimi dati ARPACAL disponibili che fanno riferimento all'annualità 2017, la produzione totale dei rifiuti urbani nella regione Calabria è stata di 773'789 tonnellate in calo del -2.5% rispetto al 2016 che era risultata essere di 793'892 tonnellate. Analizzando le produzioni pro capite di rifiuti sia globalmente che facendo riferimento alla percentuale di raccolta differenziata è possibile osservare come a fronte di una produzione pro-capite di 395.5kg/abitante anno a livello regionale il quantitativo differenziato raccolto è stato di 156.6 kg/abitante anno, ovvero circa il 40% [8]. La provincia di Cosenza risulta essere quella dove viene effettuata maggiormente la raccolta differenziata con un valore pro capite di 199.1 kg/abitante anno, mentre la provincia di Crotone risulta essere la provincia in cui si ricicla di meno con una produzione pro-capite di appena 94.5 kg/abitante anno (Tabella 3.1).

PROVINCIA	POPOLAZIONE RESIDENTE	RIFIUTI DA RACCOLTA DIFFERENZIATA	RIFIUTI URBANI TOTALI	PRO CAPITE DI RACCOLTA DIFFERENZIATA	PRO CAPITE COMPLESSIVA
		[t]	[t]	[kg/abitante anno]	[kg/abitante anno]
COSENZA	708'702	141'099	284'606	199.1	401.6
CATANZARO	360'823	67'477	141'359	187.0	391.8
REGGIO CALABRIA	551'212	60'920	212'665	110.5	385.8
CROTONE	175'061	16'546	71'836	94.5	410.3
VIBO VALENTIA	160'889	20'432	63'324	127.0	393.6
<b>CALABRIA</b>	<b>1'956'687</b>	<b>306'474</b>	<b>773'789</b>	<b>156.6</b>	<b>395.5</b>

**Tabella 3.1** Produzioni pro capite di rifiuti da raccolta differenziata e complessivi relativi al 2017 sul territorio regionale. FONTE elaborazione dati ISTAT e ARPACAL.

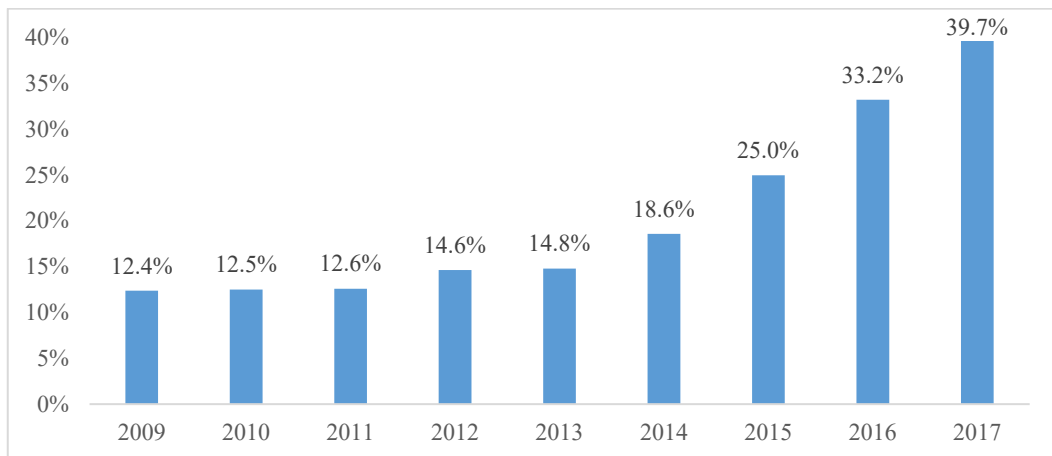
A livello regionale delle 773'789 tonnellate di rifiuti totali prodotti ne sono stati differenziati 306'474 tonnellate mentre le rimanenti 467'315 tonnellate di rifiuti prodotti sono state indifferenziate. Analizzando il dato relativo alle provincie troviamo che nella provincia di Cosenza e di Catanzaro si differenzia circa il 50% dei rifiuti totali, segue la provincia di Vibo Valentia con il 32%, la provincia di

Reggio Calabria con il 29% infine chiude la provincia di Crotona con il 23% del totale (Figura 3.7).



**Figura 3.7.** Confronto tra produzione di Rifiuti solidi urbani e rifiuti da raccolta differenziata per singola provincia calabrese e complessivo regionale, anno 2017. FONTE. Elaborazione dati ARPACAL.

Analizzando il dato complessivo di rifiuti differenziati regionale la percentuale nel corso dell'ultimo decennio è più che triplicata passando dal 12.4% del 2009 al 40% del 2017 tuttavia anche se il trend positivo è in continuo aumento risulta ancora molto lontano dall'obiettivo del 65% previsto dal D.lgs. N° 152/06 (Figura 3.8).



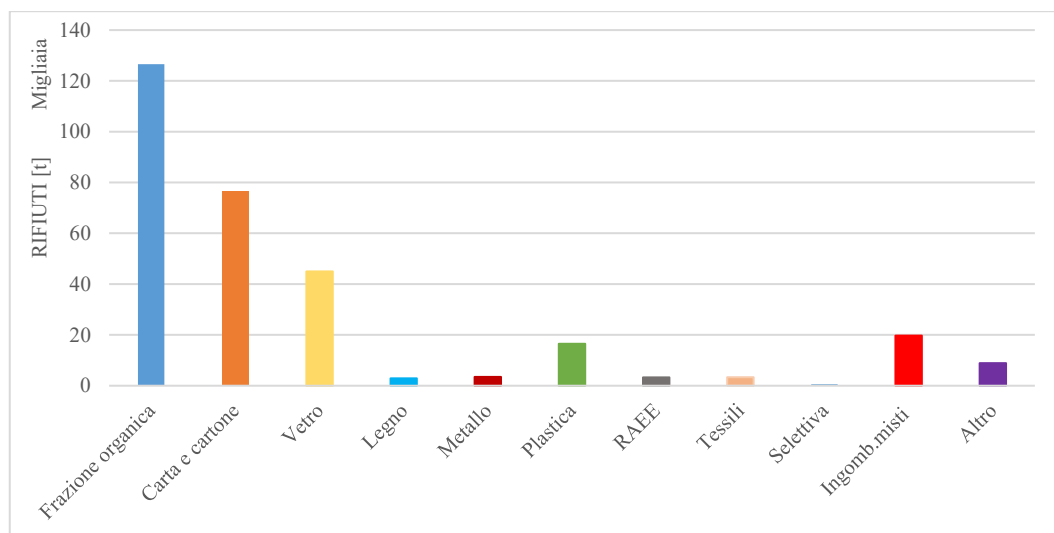
**Figura 3.8.** Andamento della percentuale di raccolta differenziata della regione Calabria, anni 2009-2017. FONTE elaborazione dati ARPACAL.

Per quanto riguarda le singole frazioni merceologiche, si registra una raccolta della frazione organica pari a 126'580 tonnellate, con un aumento di circa il 15% rispetto al 2016, in cui si raccolsero 107'624 tonnellate, (Figura 3.9). La frazione organica raccolta è costituita dall'insieme dei quantitativi di rifiuti biodegradabili prodotti da cucine e mense, dalla manutenzione di giardini e parchi, dalla raccolta presso i

mercati e dai rifiuti biodegradabili destinati alla pratica del compostaggio domestico. L'85.6% dei quantitativi raccolti è costituito dalla frazione umida da cucine e mense, circa 108'352 tonnellate, il 10% pari a 12'658 tonnellate dai rifiuti biodegradabili provenienti dalla manutenzione di giardini e parchi, il 3.7% pari a circa 4680 tonnellate da rifiuti avviati al compostaggio domestico e lo 0.7% circa 886 tonnellate dai rifiuti dei mercati.

La frazione cellulosa e quella organica rappresentano, nel loro insieme, il 66% del totale della raccolta differenziata del 2017. Queste due frazioni, unitamente ai rifiuti tessili e al legno, costituiscono i cosiddetti rifiuti urbani biodegradabili, il cui quantitativo complessivamente raccolto in modo differenziato è pari, nel 2017, a 209'193 tonnellate.

I quantitativi di vetro raccolti nel 2017 sono risultati essere pari a 45'000 tonnellate mentre plastica e metalli rappresentano il 6% della raccolta differenziata regionale con un quantitativo di 19'931 tonnellate.



**Figura 3.9.** Quantitativi di rifiuti raccolti per frazione merceologica, regione Calabria, anno 2017. *FONTE* elaborazione dati ARPACAL.

Attualmente in Calabria il rifiuto differenziato viene trattato o mediante tecnologia meccanico biologico in 8 piattaforme sparse su tutto il territorio regionale, o per quanto riguarda la frazione organica le sottoposto a compostaggio. Da segnalare all'inizio del 2018 l'apertura dell'unico impianto di digestione anaerobica regionale funzionante con rifiuti organici urbani presso a Rende. Il 9% del rifiuto indifferenziato, invece, pari a 43'637 tonnellate viene invece incenerito nell'unico inceneritore regionale che si trova a Gioia Tauro, mentre le rimanenti 423'687

tonnellate di rifiuti non differenziati vengono smaltiti direttamente nelle tre discariche controllate di Celico (3%), Scala Coeli (0.6%) e Crotone (96.5%).

### **3.3 La frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU)**

Con il termine FORSU viene indicata la frazione organica dei rifiuti solidi urbani. La produzione di FORSU e la sua composizione variano in funzione della regione in cui viene prodotta, dal numero di abitanti, dalle condizioni socio-economiche, dalle abitudini alimentari della zona di produzione ed infine dal sistema di raccolta e di differenziazione dei rifiuti solidi urbani [10]. Fino a circa un ventennio fa i rifiuti solidi urbani compresi i residui organici venivano smaltiti direttamente in discariche controllate causando enormi problemi dal punto di vista ambientale e sociale. La crescente attenzione verso la tutela dell'ambiente, il recupero di materie prime seconde ed una crescente consapevolezza sulla riduzione degli sprechi ha fatto sì che nei paesi sviluppati i quantitativi di rifiuti smaltiti in discarica si siano ridotti notevolmente, e la frazione organica di tali rifiuti rappresentasse una risorsa valorizzabile [11]. Il trend mondiale legato all'aumento delle quote di differenti frazioni recuperabili dalla raccolta differenziata farà sì che la produzione di rifiuti organici continuerà ad aumentare. Pertanto se non verrà efficacemente gestito correttamente, l'elevato volume di rifiuti organici potrà in futuro costituire un grave problema ambientale con conseguenti impatti significativi su cibo, energia e risorse idriche. Attualmente le soluzioni tecnologiche per la valorizzazione della FORSU prevede l'utilizzo di due principali tecnologie: il compostaggio e la digestione anaerobica [12,13]. I costi di gestione relativamente bassi e l'assenza di problematiche ambientali rilevanti al termine dei processi rendono entrambe le tecnologie di trattamento della FORSU, compostaggio e Digestione anaerobica, il gold standard rispetto all'incenerimento e allo smaltimento in discarica [15].

Entrambe tali tecnologie sono espressione di un corretto approccio per una corretta gestione dei rifiuti organici e per il riciclo di nutrienti nell'ottica di rinnovabilità delle risorse. Il compostaggio degrada aerobicamente la sostanza organica della FORSU al fine di ottenere una fase gassosa, principalmente CO<sub>2</sub>, calore ed un ammendante organico ricco di sostanze nutritive che può essere utilizzato come fertilizzante e che prende il nome di compost. La digestione anaerobica invece degrada la sostanza organica in assenza di ossigeno convertendola in una fase

gassosa che prende il nome di biogas e in una fase liquida utilizzabile come ammendante agricolo che prende il nome di digestato [14].

La composizione merceologica della FORSU è fortemente influenzata dalla tipologia di approvvigionamento. Infatti, si possono evidenziare due tipologie di frazione organica dei rifiuti solidi urbani, ognuna con caratteristiche diverse a seconda del sistema di raccolta:

- *FORSU ottenuta da raccolta differenziata* proveniente da grandi utenze quali mense o mercati ortofrutticoli e quella di provenienza domestica. Entrambe le tipologie di frazioni organiche vengono generalmente, trattati allo stesso modo. Risulta particolarmente importante evidenziare che il contenuto in secco della frazione organica da raccolte differenziate, intesa come miscela di grandi utenze o di rifiuti domestici, può essere molto variabile, in relazione al peso relativo della componente di residui di cucina ed ortofrutticoli.
- *FORSU ottenuta da separazione meccanica di rifiuti solidi urbani*. Le caratteristiche di tale frazione organica sono fortemente influenzate dalla tipologia di impianto di selezione, oltre che, ovviamente, dalla qualità del materiale in ingresso. Di seguito verranno illustrate le tre differenti tipologie i impianti per la separazione meccanica della FORSU dal rifiuto urbano indifferenziato.

### **3.3.1 Caratteristiche chimico-fisiche della FORSU**

La conoscenza della composizione chimico-fisica della FORSU risulta essenziale per determinare le caratteristiche principali dei flussi in uscita dai trattamenti. Infatti determinate caratteristiche della matrice di partenza possono influenzare sia il biogas, che può avere un tenore più o meno elevato di CH<sub>4</sub>, sia le caratteristiche ammendanti del digestato o del compost [16].

Le caratteristiche chimico-fisiche e bromatologiche variano anche in funzione della regione geografica, al numero di popolazione e allo sviluppo socio-economico, al clima e alle condizioni stagionali, e ai sistemi di raccolta e selezionamento dei rifiuti solidi urbani. La determinazione analitica delle principali caratteristiche chimico fisiche, oltre influenzata dalla grande eterogeneità della matrice FORSU risulta oltremodo fortemente dipendente dalla provenienza della FORSU e dall'eventuale presenza di particelle contaminanti, quali plastiche o piccoli residui metallici non ferrosi [17]. Proprio a causa dell'eventuale presenza di residui di rifiuti non organici

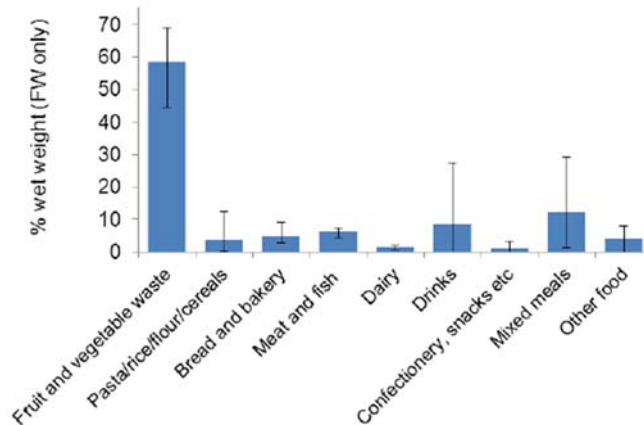
che le norme europee non consentono l'uso del digestato proveniente da digestione anaerobica di FORSU ottenuta da separazione meccanica come fertilizzante [18]. In questi anni sono stati condotti molti studi per cercare di definire dei criteri per una corretta ed univoca caratterizzazione dei rifiuti organici provenienti dai rifiuti solidi urbani [19,20]. Uno dei più importanti progetti che hanno visto coinvolti più gruppi di ricerca provenienti da più parti del mondo è stato il progetto VALORGAS del 2010. Uno degli scopi principali del progetto è stato quello di effettuare delle analisi di composizione del rifiuto organico con la finalità di fornirne indicazioni sulla natura e le proprietà e individuare eventuali variazioni geografiche nella composizione che potessero influenzarne l'utilizzo nei diversi Paesi partner del progetto. In particolare sono stati effettuate analisi in:

- Inghilterra: 35 analisi di composizione del rifiuto in 12 differenti località.
- Finlandia: analisi su un campione prelevato presso un impianto di digestione anaerobica nel sud-est della Finlandia.
- Portogallo: 5 analisi merceologiche sul rifiuto organico domestico raccolto per via differenziata.
- Italia: analisi su un campione di rifiuto in ingresso ad un impianto di digestione anaerobica a Treviso.

I risultati di tale studio hanno indicato che le variazioni giornaliere nella composizione della FORSU nei vari punti di campionamento sono risultati essere simili in relazione alla stagionalità, mentre leggermente variabili in relazione alla composizione merceologica della FORSU (Figura 3.10). Infatti in tutti i casi analizzati, i rifiuti di frutta e verdura costituiscono la proporzione maggiore, con una media del 57.2% e campioni che variano nell'intervallo compreso tra il 45-70% del peso totale umido. I quantitativi in peso umido di carne e pesce è risultata simile in tutti i paesi, questo fornisce indicazione circa il contenuto proteico a di azoto della FORSU. La percentuale di prodotti "Pane e prodotti da forno" è risultata simile in Finlandia, Portogallo e Italia e solo più alta nel Regno Unito.

Solo i rifiuti dall'Italia hanno mostrato un'alta percentuale della categoria Pasta/riso/farina/cereali, mentre in paesi come la Finlandia sono state trovati grandi quantitativi di residui di caffè e nel Regno Unito residui di bustine di tè.





**Figura 3.10.** Composizione media della FORSU determinata da campioni provenienti da Regno Unito, Finlandia, Portogallo e Italia. FONTE VALORGAS 2010.

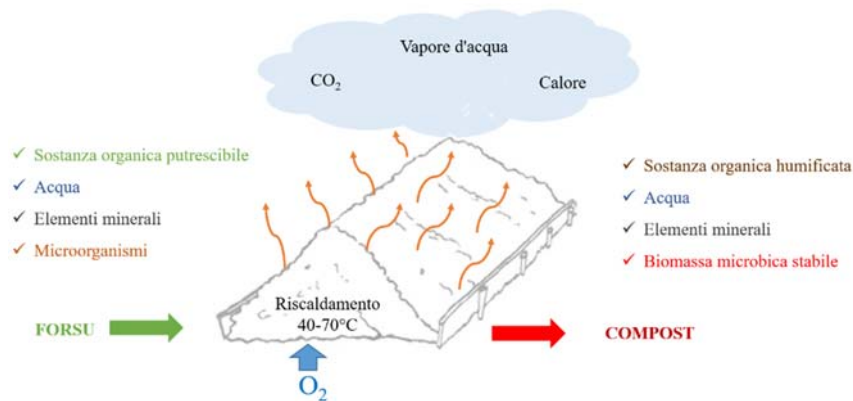
Dal punto di vista chimico-fisico l'elevata eterogeneità delle diverse classi merceologiche che compongono la FORSU fa sì che si riscontrino valori dei principali parametri caratteristici molto differenti tra loro. In tabella 3.2 sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche relative a campioni di FORSU prelevati da 20 differenti paesi del mondo. Dalla tabella si evince come alcuni studi mostrano come i diversi campioni di FORSU presentino valori di pH variabili tra 3.9 e 7.9 [22], valori di solidi totali (ST) che variano nell'intervallo compreso tra il 15% ed il 50.2% e valori di solidi volatili compresi tra il 7.4 e il 36.1% [21]. I valori di fosforo totale presentano importanti differenze tra i diversi paesi variando da 0.4 a 13 g/kg con una media di  $1.7 \pm 2.5$  g/kg [24,25]. Invece il contenuto di carbonio varia dal 37.6 al 51.3% dei solidi totali con una media di  $46.6 \pm 4.4\%$  [23]. Per quanto riguarda il contenuto di sostanza organica espressa in termini di COD, anche in questo caso i valori riportati variano significativamente da 140 a 575g/kg e possono essere correlati al rapporto VS / TS: maggiore è il rapporto VS / TS, maggiore è il COD: per un COD di 575 g / kg, il VS / TS rapporto è 0.92 e per COD di 140 g/kg, il rapporto è 0.43 [26,27].

Country	City	pH	Humidity (%)	TS (%)	VS (%)	VS/TS (%)	KN (g/kg)	TP (g/kg)	Methane (NL/kgVS)	Reactor type	Fermentation	Temperature	Reference
Australia	Brisbane	-	70.6	29.4	22.7	77.1	8.6	-	-	-	-	-	Hla and Roberts (2015)
Belgium	Gent	-	74.5	25.5	24.0	94.0	11.9	0.7	319	Semi	Wet	Meso	Vrieze et al. (2013)
China	Shanghai Canton	4.7	78.8	21.2	19.7	92.8	-	-	465 <sup>a</sup>	Semi	Dry	Meso	Dai et al. (2013)
		5.3	81.6	18.4	11.3	61.6	4.2	0.4	314 <sup>d</sup>	Batch	Dry	Meso	Dong et al. (2010)
Colombia	Bucaramanga	-	84.0	16.0	15.1	94.4	7.7	2.2	297 <sup>a</sup>	Semi	Dry	Meso	Castillo et al. (2006)
Czech Republic	Prague	5.95	67.5	32.5	23.1	71.0	4.5	0.7	-	-	-	-	Hanc et al. (2011)
Denmark	Lyngby Copenhagen	-	84.0	16.0	14.9	93.4	5.2	-	579	Batch	Wet	Meso	Fitamo et al. (2016)
		-	72.0	28.0	24.4	87.0	7.0	1.7	500	Batch	BMP	Thermo	Davidsson et al. (2007)
		-	70.0	30.0	24.0	80.0	6.9	1.5	515	Batch	BMP	Thermo	-
		-	67.0	33.0	26.4	82.0	7.9	1.7	573	Batch	BMP	Thermo	-
		-	70.0	29.4	25.2	85.6	-	1.5	485	Batch	BMP	Thermo	Hansen et al. (2007a)
		-	68.3	31.7	26.4	83.4	-	1.6	468	Batch	BMP	Thermo	-
		-	64.4	35.6	30.7	86.2	6.3	-	373	Batch	BMP	Thermo	Hartmann and Ahring (2005)
Finland	Gistrup	4.6	70.0	30.0	24.4	81.0	6.5	-	580 <sup>b</sup>	Batch	Wet	Thermo	Angelidaki et al. (2006)
		5.3	73.0	27.0	24.9	92.3	6.5	0.7	-	-	-	-	VALORGAS (2010)
France	Rennes	5.3	78.7	21.3	17.5	82.1	4.5	-	-	-	-	-	Adhikari et al. (2013)
Germany	Karlsruhe	5.1	74.5	25.5	22.5	88.2	7.8	-	528 <sup>b</sup>	Batch	Wet	Meso	Nayono et al. (2009)
Greece	Xanthi	-	53.7	46.3	34.9	75.3	6.9	-	-	-	-	-	Komilis et al. (2012)
Greenland	Sisimiut	-	62.6	37.4	33.7	90.0	13.9	13.0	-	-	-	-	Eisted and Christensen (2011)
India	Kerala Indore	6.2	81.3	18.7	16.9	90.6	1.0	-	-	-	-	-	Sajeena Beevi et al. (2015)
		-	85.0	15.0	13.3	88.5	1.7	-	320	Batch	Wet	Meso	Rao and Singh (2004)
Ireland	Cork	4.1	70.6	29.4	28.0	95.0	10.4	-	529	Batch	BMP	Meso	Browne and Murphy (2013)
Italy	Padova	-	69.5	30.5	28.1	92.0	7.7	1.16	490	Batch	BMP	Meso	Alibardi and Cossu (2015)
		4.32	77.7	22.3	19.7	88.3	4.0	-	336	Batch	BMP	Meso	Pognani et al. (2015)
		-	70.0	30.0	27.5	92.0	7.2	0.63	365	Batch	BMP	Meso	Cabai et al. (2013)
	Perugia	-	81.1	18.9	15.8	84.0	-	-	0	Batch	Dry	Thermo	Fantozzi and Buratti (2011)
		4.38	75.8	24.2	22.2	91.6	5.0	0.5	410	Batch	BMP	Meso	Schievano et al. (2010)
		-	71.2	28.8	22.8	79.0	28.0	2.4	-	-	-	-	Bolzonella et al. (2005)
Lebanon	Beirut	6.2	72.5	27.5	23.6	86.6	7.0	1.0	-	-	-	-	VALORGAS (2010)
		-	81.4	18.6	17.2	92.6	-	0.7	350 <sup>b</sup>	Semi	Wet	Thermo	Ghanimeh et al. (2012)
Mexico	Mexico City	-	70.3	29.7	22.3	75.1	5.4	1.8	545	Semi	Wet	Meso	Campuzano and González-Martínez (2015)
Portugal	Lisbon	-	66.2	33.8	27.6	81.7	5.1	1.7	-	-	-	-	VALORGAS (2010)
Republic of Korea	Daejeon	3.9	78.9	21.1	17.4	82.5	13	-	502	Semi	Dry	Meso	Cho et al. (2013)
Spain	Barcelona	-	71.0	29.0	22.3	77.0	5.3	-	382	Batch	BMP	Meso	Ponsá et al. (2011)
		5.26	70.8	29.2	24.9	85.2	7.7	-	-	-	-	-	López et al. (2010)
		7.9	82.8	17.2	7.4	43.0	26.0	-	61 <sup>a</sup>	Batch	Dry	Thermo	Forster-Carneiro et al. (2008b)
Turkey	Ankara	-	64.4	35.6	33.8	94.9	7.2	-	-	-	-	-	Cekmecelioglu and Uncu (2013)

Tabella 3.2. Caratteristiche principali di diversi campioni di FORSU provenienti da 20 paesi del Mondo. FONTE [23].

### 3.4 Il compostaggio della FORSU

Con il termine compostaggio viene indicata la tecnologia biologica che, mediante un processo bio-ossidativo aerobico promosso dai microorganismi naturalmente nella matrice sottoposta a trattamento, porta alla stabilizzazione la sostanza organica mineralizzandola [28]. Il processo trasforma il substrato di partenza in un prodotto stabile, simile all'humus, chiamato compost [29]. Si tratta, essenzialmente, dello stesso processo di trasformazione che in natura ricorre spesso in diversi contesti quali, per esempio, la lettiera dei terreni forestali, nei cumuli di letame in maturazione, con la differenza che, nelle applicazioni tecnologiche, esso viene opportunamente incrementato ed accelerato (Figura 3.11).



**Figura 3.11.** Rappresentazione schematica del processo di compostaggio. FONTE Elaborazione da [59].

Durante il processo di compostaggio, i microorganismi degradano, in maniera più o meno spinta, il substrato organico di partenza, producendo CO<sub>2</sub>, acqua, calore e sostanza organica humificata, vale a dire una matrice finale stabile che non va incontro ad ulteriori trasformazioni biologiche. L'intero processo di compostaggio può essere suddiviso in fasi principali:

- *Fase mesofila di latenza.* Tale fase si protrae da poche ore ad alcuni giorni dall'inizio del processo. Più in particolare in tale fase la biomassa microbica invade la matrice di partenza provocandone progressivamente il riscaldamento.
- *Fase termofila o di stabilizzazione.* Fase nel corso della quale si ha un'intensa attività bio-ossidativa la cui durata è variabile da alcuni giorni a diverse settimane dall'inizio del processo.
- *Fase di raffreddamento o maturazione.* Ultima fase nella quale si ha la stabilizzazione nella quale avviene l'humificazione della sostanza putrescibile variabile da poche settimane ad alcuni mesi.

Il processo che porta alla trasformazione ed alla mineralizzazione della sostanza organica con i vari stadi del compostaggio vede l'alternarsi di differenti popolazioni di microbiche. Le specie microbiche mesofile sono quelle che agiscono nella fase iniziale andando a degradare rapidamente i composti solubili e facilmente degradabili. Il calore prodotto dalle reazioni endogene di questi microorganismi rimane intrappolato nella matrice in trasformazione a causa della scarsa trasmissanza termica della matrice trattata. Il progressivo accumulo di calore porta la temperatura del substrato oltre la soglia mesofila. Infatti, come la temperatura supera i 40 °C, i microorganismi mesofili divengono meno competitivi e sono perciò progressivamente sostituiti da specie termofile. Raggiunta o superata la soglia dei 55°C, un gran numero di microorganismi, ivi comprese le specie patogene per l'uomo e per le piante, è disattivato [30].

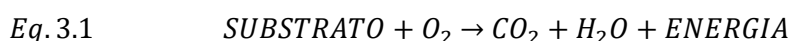
L'aumento di temperatura continua ben oltre i 55°C e quando si raggiungono e superano i 65°C la maggior parte delle specie microbiche muoiono, riducendo così il tasso di decomposizione del substrato. Tuttavia, nelle applicazioni biotecnologiche del compostaggio è opportuno governare il processo affinché la deriva termica sia ristretta ad un lasso di tempo il più limitato possibile [31]. Infatti, nello stadio termofilo del processo, le alte temperature accelerano la degradazione di proteine, grassi e carboidrati complessi quali cellulosa ed emicellulosa. Man mano che la disponibilità dei composti ricchi di energia comincia ad esaurirsi, la temperatura della matrice in trasformazione gradualmente decresce, consentendo alle popolazioni microbiche mesofile di colonizzare il substrato per quella che è stata precedentemente definita la fase di maturazione o finissaggio [32]. Quando lo stadio di affinamento giunge a compimento, il prodotto ormai maturo può essere definito compost.

#### **3.4.1. I principali parametri del processo di Compostaggio**

L'andamento delle reazioni biologiche che portano la sostanza organica ad essere stabilizzata dipendono da una serie di fattori chimico-fisici intrinseci nella matrice sottoposta al trattamento. La corretta evoluzione del processo di compostaggio substrato dipende da come tali parametri vengono governati al fine di avere una definitiva stabilizzazione del substrato. I fattori che vanno presi in considerazione per una rigorosa gestione del processo sono [32]: la concentrazione di ossigeno e l'aerazione; la temperatura, l'umidità del substrato; le proprietà fisico-meccaniche

del substrato quali porosità, struttura, tessitura e dimensione delle particelle o pezzatura della matrice; il rapporto C/N, carbonio/Azoto e il pH.

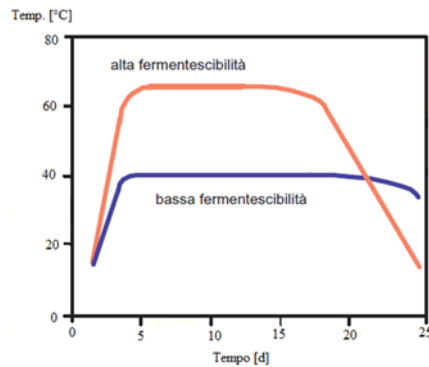
- **La concentrazione di ossigeno e l'aerazione.** La degradazione aerobica di un substrato ricco in sostanza organica determina un forte consumo di ossigeno, producendo come prodotti di processo anidride carbonica, acqua e calore secondo la relazione (Eq. 3.1).



Durante il processo di compostaggio pertanto si ha una continua riduzione di ossigeno a disposizione dei microrganismi occorre pertanto reintegrarlo per mantenere stabile il processo [41]. Il consumo di ossigeno da parte dei microrganismi aerobi nel processo di compostaggio risulta essere notevole, infatti i quantitativi da somministrare per ottenere una buona conversione del substrato è di 1.6 kg di O<sub>2</sub> per 1kg di materia organica [42]. Durante i primi giorni del processo, le componenti più facilmente degradabili della biomassa substrato sono rapidamente metabolizzate, pertanto il bisogno di ossigeno è maggiore in questa prima fase di biostabilizzazione per poi decrescere nelle fasi successive. Per una gestione ottimale del processo, dovrebbero essere garantite, nella matrice, concentrazioni di O<sub>2</sub> comprese tra il 5 ed il 15% [43]. Nelle fasi di maturazione ed umificazione il quantitativo di ossigeno richiesto risulta essere inferiore e si assesta nell'intervallo compreso tra l'1% ed il 5% [44]. L'ossigenazione della massa viene garantita nei cumuli mediante ventilazione forzata in compressione e depressione o con tecniche di rivoltamento [45].

- **La temperatura.** La temperatura di compostaggio è uno dei parametri che meglio rappresenta l'evoluzione del processo ed è anche quello più facilmente monitorabile [36]. Di solito, nel caso di matrici altamente putrescibili, la fase di compostaggio attivo si svolge a temperature comprese tra 45 e 70°C. Le temperature termofile sono importanti per la distruzione degli eventuali organismi patogeni associati alla biomassa substrato di partenza e per l'inattivazione dei semi di erbe infestanti e dei parassiti delle piante [33]. Sono necessarie temperature di oltre 55°C per abbattere la maggior parte degli organismi fitopatogeni, mentre, per i semi delle erbe infestanti, sono necessarie temperature non inferiori a 60°C [37]. La maggiore o minore rapidità con cui si raggiungono temperature elevate all'inizio

del processo dipende dalle caratteristiche del materiale di partenza [38] (Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Andamento della temperatura nei cumuli durante il processo di compostaggio per una biomassa di elevata e bassa fermentescibilità. FONTE ARPAV [34].

Tuttavia occorre contenere l'innalzamento di temperatura entro i 70°C poiché oltre si avrebbe un'elevata mortalità microbica che comprometterebbe l'efficienza del processo. Pertanto per controllare in modo efficace il processo di compostaggio occorre mantenere una temperatura nei livelli tra 55 e 60°C agendo sui cumuli rivoltandoli o prevedendo una opportuna ventilazione forzata [39]. Nella seconda fase del processo le temperature calano significativamente scendendo a 35-45°C, e temperature ancora più basse simili alla temperatura ambientale indicano il termine del processo di compostaggio [40].

- **L'umidità del substrato.** L'acqua è l'elemento necessario affinché i processi metabolici microbici possano attuarsi. Nella fase acquosa avvengono, infatti, le reazioni chimiche, la diffusione ed il trasporto dei nutrienti, i movimenti e la migrazione dei microorganismi.

I valori ottimali di umidità del substrato da compostare sono compresi nell'intervallo tra il 40 ed il 65%. Numerose esperienze hanno dimostrato che, approssimandosi l'umidità della matrice organica al 40%, il processo di compostaggio comincia ad essere inibito e al di sotto del 30-35%, l'attività microbica procede molto lentamente [47]. In condizioni di umidità > 65%, invece, la diffusione dell'ossigeno nel cumulo risulta essere difficoltosa, tale condizione può favorire l'insorgenza di condizioni microaerofile o, addirittura, anossiche [36,46]. Poiché l'umidità del substrato diminuisce col procedere del compostaggio, il contenuto in acqua del materiale di partenza deve essere mantenuto sopra il 55%. Matrici organiche troppo secche per essere avviate direttamente al compostaggio

devono essere bagnate con acqua o mescolate con substrati più umidi, in modo da raggiungere valori di umidità di circa il 60%.

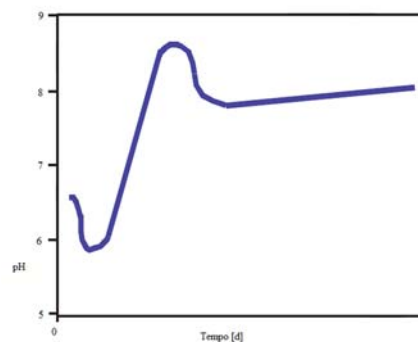
- **Il rapporto Carbonio/azoto e altri nutrienti.** I principali elementi nutritivi richiesti dai microrganismi coinvolti nel processo di compostaggio sono: Carbonio (C), azoto (N), fosforo (P) e potassio (K). La loro presenza è fondamentale per il processo in quanto risultano essere elementi strutturali basilari e soprattutto fonte di energia per i microrganismi. Inoltre azoto, fosforo e potassio rappresentano i principali nutrienti delle piante e pertanto la loro concentrazione influenza in modo considerevole valore agronomico del compost.

Uno dei parametri di processo particolarmente significativi per un corretto bilanciamento dei nutrienti è il rapporto Carbonio/Azoto. Infatti la carenza di tali nutrienti comporta una riduzione dell'attività microbica nonché una riduzione di efficienza del processo di compostaggio [48,49]. In genere vengono utilizzati trenta atomi di carbonio per ogni atomo di azoto, si deduce che il rapporto ottimale C/N all'inizio del compostaggio dovrebbe attestarsi su un valore di 30 [50]. In condizioni di eccesso di carbonio,  $C/N > 30$ , si ha un rallentamento della decomposizione, con allungamento della durata del processo. Per contro con un valore di  $C/N < 20$ , si volatilizza l'eccesso di azoto sotto forma di  $NH_3$ . La liberazione di ammoniaca in atmosfera è particolarmente elevata in presenza di un elevato tenore di azoto e alti valori di temperatura e pH [51]. Qualora si sia in presenza di substrati con rapporti C/N compresi tra 5 e 15 si deve provvedere a miscelare il substrato con residui lignocellulosici in modo tale da consentire un bilanciamento del rapporto C/N [52]. Altri elementi quali fosforo, calcio e oligoelementi, fungono da stimolanti per l'attività microbica e da catalizzatori delle diverse reazioni biochimiche. Particolarmente importante è una adeguata presenza di fosforo nel materiale organico da compostare: il rapporto ottimale con il carbonio è indicato  $100 < C/P < 200$  [53].

- **La proprietà del substrato.** La porosità, la struttura e la tessitura sono correlate con le proprietà fisiche dei materiali quali la pezzatura, la forma e la resistenza meccanica caratteristiche del substrato soggetto a compostaggio. Tali proprietà condizionano il processo di attraverso l'influenza esercitata sull'aerazione. Queste proprietà possono essere corrette per mezzo di operazioni di triturazione e sminuzzamento dei substrati di partenza o mediante la miscelazione di questi con matrici definite agenti di supporto quali cortecce, cippato [54].

Si definisce porosità totale del cumulo, il rapporto tra il volume occupato dagli spazi vuoti all'interno dalla biomassa e quello occupato dalla biomassa stessa. La porosità dipende dalla dimensione delle particelle, dalla distribuzione granulometrica dei materiali e dalla continuità degli interstizi tra le particelle. Ovviamente, particelle più grandi e più uniformi incrementano la porosità. La pezzatura ottimale del materiale risulta dell'ordine di 25-75 mm. Durante il processo la porosità della massa dovrebbe teoricamente diminuire, perché a seguito della decomposizione del prodotto e dell'assestamento del cumulo la granulometria del prodotto si riduce [55].

- **Il pH.** Il compostaggio è poco sensibile al pH dei substrati di partenza; ciò in ragione dell'ampio spettro di microorganismi associati ai substrati stessi e coinvolti nelle reazioni di processo. I valori ottimali del pH cadono nell'intervallo tra 6.0 e 8.0. Tuttavia, la naturale capacità tampone del processo rende possibile l'impiego di substrati con pH compresi in un ben più ampio spettro, [56]. Il compostaggio, in effetti, può innescarsi sia in matrici tendenzialmente acide, con pH fino a 5.5 che alcaline, con pH fino a 9. Il rilascio di acidi organici può temporaneamente abbassare il pH nei primi stadi. Tuttavia, successivamente durante la fase termofila il pH sale fino ad 8-9 a causa dell'eliminazione di CO<sub>2</sub> con l'aerazione ed a seguito della decomposizione delle proteine con produzione di ammoniaca [56], (Figura 3.13).



*Figura 3.13. Andamento del pH durante il processo di compostaggio. FONTE [34].*

### 3.4.2 I sistemi tecnologici di compostaggio

Le tecnologie impiantistiche per l'esecuzione del processo di compostaggio delle biomasse organiche prevedono l'utilizzo essenzialmente di due tipologie di sistemi; sistemi aperti che vengono attuati all'aperto o in locali non completamente chiusi e



sistemi chiusi attuati in ambienti confinati, nei quali è possibile il controllo dell'aria in uscita dai cumuli. I sistemi aperti pur presentando indubbi vantaggi in termini di minori costi d'impianto e di una più agevole gestione di processo, hanno come svantaggio principale l'emissione diretta in atmosfera di emissioni gassose dall'alto impatto odorigeno. Mentre, i sistemi chiusi, pur avendo dei costi d'impianto e di esercizio maggiori presentano vantaggi nella minore dipendenza dalle variabili meteorologiche, nella minore dispersione di calore dalla biomassa e nella possibilità di gestire le emissioni gassose riducendo l'impatto ambientale [34]. Di seguito verranno esposte le principali tipologie impiantistiche.

#### **3.4.2.1 Il compostaggio in cumuli rivoltabili**

Mediante tale tecnologia di compostaggio la biomassa substrato di partenza viene disposta in cumuli con ordinamento principalmente longitudinale che prendono il nome di andane (Figura 3.14). Normalmente i cumuli sono caratterizzati da sezioni trasversali di forma triangolare o trapezoidale più o meno rastremata di base variabile tra i 3 ed i 6 metri.



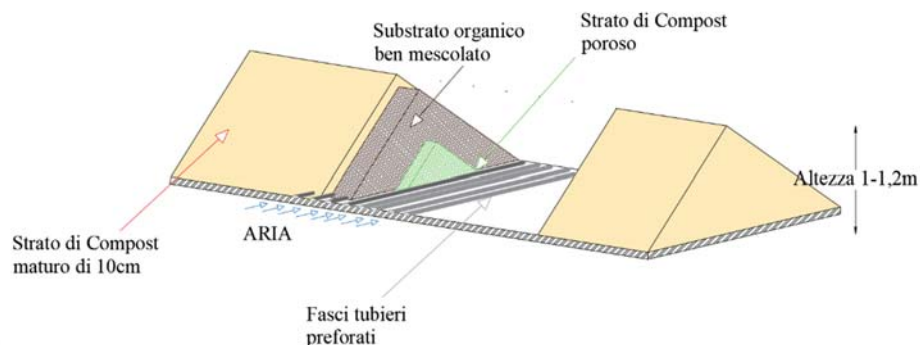
*Figura 3.14. Andane di sezione trasversale triangolare di altezza.*

Al fine di consentire una opportuna areazione della biomassa substrato i cumuli vengono rivoltati periodicamente mediante l'utilizzo di macchine rivoltatrici sia trainate che semoventi e sia mediante l'utilizzo di normali pale meccaniche.

L'altezza delle andane varia a seconda delle caratteristiche del substrato e della macchina movimentatrice. Cumuli alti 1.2-1.5 metri vengono utilizzati per trattare matrici che tendono a compattarsi, mentre con materiali soffici si possono formare cumuli di 2-3 metri.

### 3.4.2.2 Compostaggio in cumuli statici areati passivamente

Mediante tale tecnologia i cumuli non sono soggetti a movimentazione come visto nel caso precedente. Per permetterne l'ossigenazione e quindi l'istaurarsi dei processi di stabilizzazione della biomassa substrato, all'interno dei cumuli si dirama un sistema di tubi diffusori che permettono la circolazione di aria. Poiché i fasci tubieri all'interno del cumulo risultano essere aperti per mezzo di forellini per tutta la lunghezza del cumulo, l'aria fluisce al loro interno e si diffonde nel cumulo anche per effetto della depressione creata dai gas caldi che si portano verso gli stari esterni per poi fuoriuscire dalla superficie del substrato. L'altezza dei cumuli deve essere compresa tra 1 e 1.2 metri e in superficie devono essere ricoperti da uno strato di 10 cm costituito da compost maturo, paglia o torba di sfagno. Questo strato esterno ha funzioni coibenti e di adsorbimento delle emissioni maleodoranti. Poiché, una volta formato, il cumulo non viene più movimentato, se non a fine processo, è necessario miscelare bene il substrato di partenza per renderlo quanto più omogeneo e dotato di una adeguata tessitura, magari ricorrendo all'uso di agenti di supporto ligno-cellulosici (Figura 3.15).



**Figura 3.15.** Schema di cumuli areati passivamente.

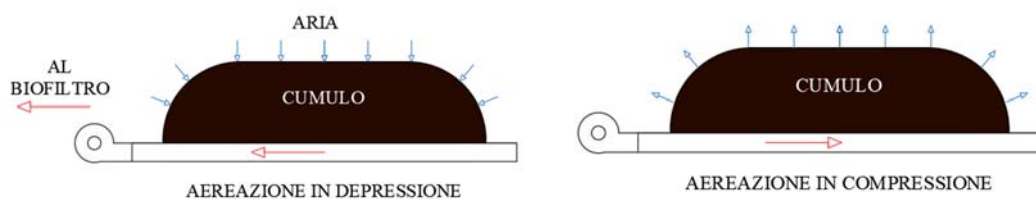
I vantaggi del compostaggio in cumuli areati passivamente risiedono nel fatto che i cumuli non necessitano di rivoltamenti; il mantello di compost maturo di 10cm di paglia ritiene i cattivi odori inoltre tale tecnologia ha bassi costi di esercizio. Gli svantaggi invece risiedono nel fatto che tale metodo di compostaggio risulta fortemente influenzato dal clima; non è utilizzabile con substrati che tendono a compattarsi e che quindi richiedono rivoltamenti per ricostituire la porosità. Inoltre il miscuglio iniziale di matrici è fondamentale per mantenere una buona aereazione durante il compostaggio; i fori dei tubi possono essere facilmente otturati dal

materiale organico così da impedire l'aereazione; l'installazione e rimozione dei tubi può essere problematica con necessità di frequenti sostituzioni [58].

### 3.4.2.3 Compostaggio in cumuli statici con areazione forzata

La tecnologia di compostaggio con i cumuli statici ad areazione forzata si basano sull'utilizzo di soffianti che convogliano e fanno fluire forzatamente dell'aria all'interno della matrice in compostaggio. I cumuli sono realizzati generalmente con sezione triangolare o trapezoidale di altezza comprese tra 1.5 e 2.0 metri, larghezza alla base comprese tra 2.5 e 3.0 metri e lunghezza teoricamente illimitata. Nella pavimentazione sono ricavati i canali, coperti da griglie generalmente metalliche, attraverso i quali viene effettuato il ricambio dell'aria.

Il rifornimento di aria nella matrice organica in trasformazione può essere attuato in due modi aspirandola dalla parte superiore della superficie del cumulo (aereazione in compressione) o insufflandola forzatamente nel substrato in compostaggio (aereazione in depressione), (Figura 3.16). L'aria può essere aspirata; anche in questo caso ad opera di uno o più ventilatori centrifughi, i soli in grado di vincere la resistenza offerta al passaggio dell'aria dalla biomassa in cumulo. Alla ventilazione forzata per aspirazione viene attribuita una più omogenea distribuzione dell'aria e, conseguentemente, una più regolare ossigenazione del materiale. Tuttavia si possono formare più facilmente nella massa percorsi preferenziali per l'aria con la creazione di indesiderate zone anaerobiche. La ventilazione in depressione, dalla base del cumulo, offre anche il vantaggio di poter convogliare l'aria direttamente ad un impianto di trattamento degli inquinanti gassosi. Le portate d'aria utilizzate sono dell'ordine di 50-100 m<sup>3</sup>/h per m<sup>2</sup> di superficie e tra 3.5 e 7.0 m<sup>3</sup>/h per tonnellata di materiale. La tecnologia con aerazione forzata rappresenta, fra tutte le alternative di compostaggio in cumuli statici, la procedura più razionale per la gestione del processo consentendo un miglior controllo della temperatura e dei cattivi odori.

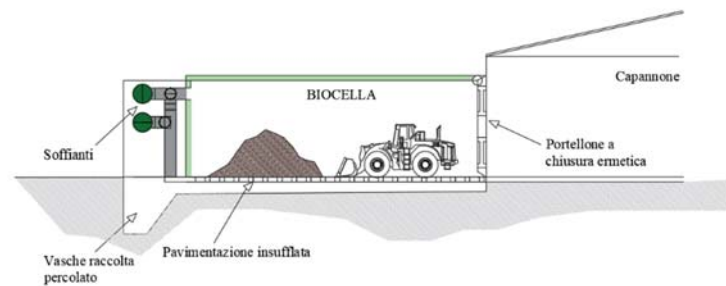


**Figura 3.16.** Schemi di ventilazione cumuli in compressione e depressione.

### 3.4.2.4 Il compostaggio in bioreattori

Il processo di umificazione della biomassa substrato mediante la tecnologia dei bioreattori prevede la sua biostabilizzazione in particolari strutture di contenimento chiuse o aperte dotate di areazione e di appositi apparati di movimentazione. Mediate tale tecnologia si provvede ad una parziale omogenizzazione e trasformazione delle matrici organiche che successivamente continueranno il processo di umificazione uno dei numerosi sistemi in cumulo visti in precedenza. Da un punto di vista delle applicazioni tecnologiche, le più diffuse tipologie di bioreattori sono le biocelle e le trincee dinamiche aerate [61].

**Le biocelle.** Si tratta di impianti chiusi a perfetta tenuta, nei quali il materiale in compostaggio viene mantenuto in ambiente controllato. Peculiarità di questi impianti è la ventilazione forzata attuata generalmente in compressione con insufflazione dalla pavimentazione costituita da una apposita platea cementata e dotata di impianti di aspirazione dalla sommità della cella. Il quantitativo di materiale che è possibile trattare per ciascuna bio-cella risulta essere variabile tra 30 e 60 m<sup>3</sup> e generalmente la singola unità di compostaggio è a pianta rettangolare, di lunghezza pari a circa 50 metri; larghezza di non oltre i 4 metri ed altezza compresa tra 3 e 4 metri. La matrice organica viene caricata mediante l'utilizzo di pale meccaniche tramite un portellone che al termine delle operazioni di caricamento viene chiuso ermeticamente (figura 3.17).

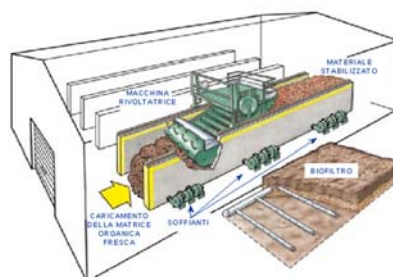


**Figura 3.17.** Schema di un sistema di compostaggio a biocelle.

Tale tecnologia di compostaggio è a tutti gli effetti un sistema statico e pertanto richiede una accurata preparazione della miscela iniziale, sia in termini di bilanciamento dei nutrienti, sia in termini di adeguata porosità e resistenza meccanica al compattamento della matrice substrato. Particolarmente interessante è la possibilità di controllare il processo con sistemi computerizzati: regolando la ventilazione in funzione delle attività biologiche monitorandola con sensori di

temperatura, misuratori di umidità, ossigeno e di CO<sub>2</sub>. Con le biocelle inoltre si ha una maggior controllo delle emissioni di inquinanti in atmosfera attraverso il convogliamento dell'aria esausta al biofiltro. Dopo un tempo di permanenza compreso tra 7 e 12 giorni all'interno della biocella, il substrato organico in trasformazione, essendosi in parte stabilizzato avendo perso buona parte della putrescibilità e della tendenza a rilasciare percolato, viene trattato sistemandola in cumuli, all'esterno, dove raggiunge la completa maturazione in ulteriori 8 settimane. L'intero ciclo di trattamento con il sistema a biocelle richiede un arco temporale di 9-10 settimane, [34].

**Le trincee dinamiche areate.** I sistemi di compostaggio a trincee dinamiche areate vengono definiti anche (agitated beds) e combinano l'aerazione controllata del substrato con il suo periodico [35]. Il processo tecnologico di compostaggio prevede che il substrato organico venga alimentato in strette corsie o vasche dette trincee, delimitate da pareti ad asse prevalentemente longitudinale. Più corsie possono essere sistemate, in batteria, una adiacente all'altra e sul culmine di ogni parete è posizionata una rotaia. Una macchina rivoltatrice si muove lungo ogni corsia, seguendo il binario formato dalle due pareti di contenimento adiacenti. In un tipico schema operativo, la biomassa substrato è alimentata all'estremità di carico della corsia. La macchina rivoltatrice avanza sulle rotaie e la matrice viene rivoltata e scaricata alle spalle della macchina stessa. Così, ad ogni passaggio, la macchina movimentata il materiale in compostaggio verso l'estremità di scarico della corsia. [60]. Generalmente, le trincee hanno una lunghezza compresa tra 25 e 30 metri, sono larghe tra 3 e 4 metri e sono delimitate da pareti alte tra 1.5 e 3 metri (Figura 3.18).



**Figura 3.18.** Schema di un sistema di compostaggio a trincee dinamiche areate. FONTE [59].

Sul pavimento delle longitudinalmente alle singole trincee si trova il sistema di diffusione dell'aria, connesso con una serie di soffianti, in modo da areare anche la

biomassa substrato in fase di stazionamento. Poiché, lungo la trincea, il substrato si trova in stadi di maturazione diversi, questa è suddivisa in sezioni tali da permettere una areazione differenziata tra le sezioni in funzione del grado di maturazione del substrato. Tale tipologia di bioreattori si è rivelato particolarmente efficace nel trattamento di biomasse ad elevato contenuto di umidità, come i rifiuti dei mercati ortofrutticoli per la produzione di compost di elevate specifiche qualitative, [59].

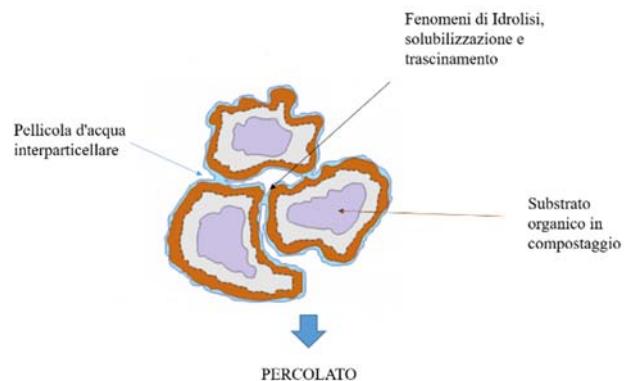
### **3.5 Il percolato da compostaggio**

Il compostaggio rappresenta una efficace tecnologia per trattare i rifiuti organici provenienti da raccolta differenziata o da matrici agroindustriali, in quanto oltre a stabilizzare il materiale organico ne riduce il volume di circa il 50%, [62]. Tuttavia una delle problematiche più impattanti dal punto di vista ambientale è rappresentato dai grandi volumi di percolato che vengono generati durante il processo di compostaggio. Tale percolato è caratterizzato da molteplici sostanze pericolose che possono avere potenzialmente effetti avversi sull'ambiente se questo non viene efficacemente trattato. Durante il processo di biostabilizzazione il percolato viene generato dall'acqua contenuta nella stessa matrice compostata, che come visto in precedenza è compresa tra il 50 ed il 65% in peso, dall'acqua generata durante il processo di stabilizzazione biochimica, dall'acqua aggiunta durante il processo per regolare il contenuto di umidità dei cumuli e infine, laddove il processo di compostaggio avvenga all'aperto, dall'acqua meteorica [63]. I quantitativi di percolato generati giornalmente dipendono essenzialmente dalla tipologia di impianto di trattamento e dalla composizione della matrice organica compostata. Recenti studi mostrano come la produzione di percolato da compostaggio di FORSU varia tra 75 e 100 L per ogni tonnellata di rifiuto trattata [64, 65], mentre compostando matrici composte essenzialmente da residui di verde urbano e da sfalci di giardino, i quantitativi generati scendono tra i 5 ed i 50 L a tonnellata [66]. La genesi del percolato parte dalla percolazione dell'acqua attraverso la matrice organica biodegradabile, dove nel suo fluire porta in soluzione materiale organico solubile, metalli pesanti e microplastiche. La presenza di un elevato contenuto di sostanza organica nei percolati deriva dalla scomposizione delle sostanze organiche complesse in sostanza organica più semplice da parte di vari microrganismi che operano in condizioni aerobiche. Inizialmente, i microrganismi già presenti nella

fase liquida che circonda la materia organica utilizzano la sostanza organica biodegradabile disciolta facilmente reperibile, reagendo con la materia organica solida per rilasciare molecole solubili prontamente disponibili nel biofilm. Oltre all'attività microbica, la materia organica e inorganica, viene trasferita nella fase liquida mediante trasferimento di massa solido-liquido [67]. Tale tipologia di trasferimento può essere dovuta alla somma di tre differenti effetti intrinseci nel processo di degradazione aerobico, (Figura 3.19) [63]:

- Effetto di idrolisi dovuti alle reazioni enzimatiche.
- Effetto di solubilizzazione di molecole organiche e inorganiche.
- Effetto di trascinamento di particolato.

La composizione chimica fisica delle matrici organiche utilizzate nei processi di compostaggio contribuisce in modo considerevole sulla presenza di nutrienti e di sostanze tossiche, nel percolato. Oltre a influenzarne la composizione elementare, il materiale compostato può anche influenzare la quantità di percolato prodotto. Infatti se si utilizza un substrato organico molto compatto con un basso contenuto d'acqua, per far sì che il processo si sviluppi secondo i normali standard tecnologici molto spesso si ricorre all'utilizzo di acque reflue per idratare il substrato, portando ad una maggiore produzione di percolato [68].



**Figura 3.19.** Rappresentazione schematica dei fenomeni di genesi del percolato all'interno della matrice organica in compostaggio. FONTE, Immagine modificata da: Vallini- ANPA ,2002.

Anche la variabilità stagionale della composizione delle materie substrato risulta essere uno dei principali fattori che influenzano i quantitativi e la composizione del percolato prodotto giornalmente all'interno di un impianto di compostaggio [69]. In virtù di ciò il controllo sulle caratteristiche chimico-fisiche dei substrati organici in ingresso al processo di compostaggio risulta fondamentale per limitare la

produzione di percolati caratterizzati da sostanze disciolte costituite da contaminanti tossici indesiderate.

### **3.5.1 Caratteristiche chimico-fisiche dei percolati di compostaggio**

Come detto nei paragrafi precedenti sia le caratteristiche qualitative che quantitative del percolato da compostaggio sono influenzate da fattori esterni quali le tecnologie di compostaggio, la composizione chimico-fisiche dei substrati organici, dalla produzione e il consumo di acqua durante la biodegradazione dei rifiuti nonché dall'uso di acqua per il controllo e la gestione dei cumuli.

Generalmente i due contaminanti principali che si possono trovare nei percolati sono l'azoto ammoniacale ( $N-NH_4^+$ ) e il contenuto in sostanza organica ovvero il COD (Chemical Oxygen Demand) [70]. I valori caratteristici di COD riportati in letteratura sono distribuiti in un ampio intervallo che va dagli 80 mg/L fino a valori riscontrati di 185 g/L. Mediamente i percolati da compostaggio generati da FORSU sono caratterizzati da concentrazioni in termini di COD pari a circa 50 g/L, mentre percolati provenienti dal compostaggio di substrati verdi o residui di giardino sono caratterizzati da valori di COD inferiori, e nell'ordine di 20 g/L. Pertanto a causa degli alti valori di sostanze organiche espressi in termini di COD fanno sì che tali reflui se non vengono trattati in modo efficace e vengono smaltiti direttamente nei corpi idrici, possono recare ingenti danni all'ecosistema acquatico costituito da piante e pesci [71]. Un altro parametro molto importante per valutare il carico inquinante dei percolati ed la relativa biodegradabilità relativa dei contaminanti organici che lo compongono è il rapporto tra  $BOD_5/COD$ . Un valore del rapporto pari a 0.5 è caratteristico dei percolati facilmente biodegradabili, mentre valori inferiori a 0.1 ne indicano una bassa biodegradabilità. Generalmente un percolato da compostaggio di FORSU, mediamente biodegradabile, ha un valore del rapporto  $BOD_5/COD$  pari a 0.33 [72].

L'altro inquinante particolarmente importante per valutare il grado di tossicità dei percolati da compostaggio è la presenza di azoto, che per effetto della degradazione della sostanza organica si trova principalmente come azoto organico disciolto, principalmente composto da: composti proteici e ammine e da sali di ammonio [73]. Andando ad analizzare le concentrazioni di azoto totale Kjeldahl (TKN) si ha che i valori di concentrazioni per i percolati da compostaggio variano tra 7.2 a 18'570



mgN/L. Considerando inoltre la frazione di azoto ammoniacale rispetto alla frazione di azoto totale, si possono trovare valori medi di  $0.6 \text{ mg}_{\text{N-NH}_4^+} / \text{mg}_{\text{Norg}}$ , paragonabile ai liquami domestici in termini di biodegradabilità. Analizzando le concentrazioni di fosfati caratteristici dei percolati di compostaggio troviamo valori compresi tra 0.52 a 485 mgP/L. Il fosforo disciolto proviene principalmente dalla decomposizione di rifiuti organici facilmente biodegradabili come gli scarti di verde pubblico e la FORSU [74]. La presenza di contaminanti disciolti è anche fortemente influenzata dall'effetto di abbassamento del pH a valori inferiori a 6 che si instaura durante il processo di compostaggio che porta in soluzione rilevanti quantitativi di metalli pesanti. Infatti, recenti sudi condotti su percolati provenienti da diversi impianti di compostaggio di FORSU hanno determinato valori medi di alcuni tra i principali metalli pesanti che sono risultati essere al di sopra dei limiti normativi. In particolare sono stati riscontrati valori di cadmio (Cd) pari a 0.36mg/L, di Rame (Cu) pari a 0.61mg/L, di Nickel (Ni) pari a 0.64mg/L, Piombo (Pb) pari a 0.64mg/L e Zinco (Zn) pari a 6.93mg/L, [80,81]. La pericolosità dei metalli disciolti è essenzialmente dovuta alla capacità che alcuni di questi hanno di legarsi alla sostanza organica. In particolare, da recenti sudi il Nickel mostra una forte capacità di complessazione con strutture alifatiche, carboidrati e composti proteici, mentre rame (Cu) e piombo (Pb) risultano essere maggiormente affini con gli etero polimeri umici e fluvici che provengono dalla degradazione della sostanza organica in compostaggio [82,83]. I percolati inoltre sono caratterizzati anche da valori di conducibilità molto elevati ricadenti nell'intervallo tra 1.4 a 82.6 mS/cm, nonché da concentrazioni di cloruri che vanno da 32 a 8'667 mg/L. Per quanto riguarda invece le concentrazioni di solidi sospesi totali (SST) sono compresi nel range tra 86 e 33'680 mg/L. Questa variabilità è ascrivibile alla tipologia di sistema di raccolta del percolato, dal tempo di permanenza della biomassa substrato nell'impianto e dalla dimensione delle particelle compostate. Si evidenzia inoltre la presenza di innumerevoli inquinanti tossici quali: ftalati con concentrazioni variabili tra 17 e 26  $\mu\text{g}_{\text{DEHP}}/\text{L}$ ; benzopirene con concentrazioni tra 25 e 146  $\mu\text{g}_{\text{BPA}}/\text{L}$ . La presenza di tali elementi è da ascrivere principalmente alla presenza di residui plastici originatisi dalla rottura dei sacchetti in cui vengono riposti i rifiuti organici, [75].

### 3.5.2 Gestione e trattamento del percolato da compostaggio

Come evidenziato nel paragrafo precedente, se non opportunamente gestito e smaltito, il percolato può indurre gravi danni all'ecosistema ambientale, agli animali e all'uomo. L'estrema variabilità nella sua composizione chimico-fisica rende difficoltosa la scelta di un trattamento appropriato, che possa garantire un'efficace rimozione delle sostanze contaminanti disciolte. Nella scelta di adozione di una determinata tecnologia di trattamento si devono tenere in considerazione oltre che le caratteristiche del percolato da trattare, anche dei seguenti aspetti:

- Concentrazioni limite da rispettare.
- Bassa richiesta di risorse ed energia.
- Limitata generazione di residui.
- Basso impatto ambientale.
- Gestione del processo semplice, affidabile, efficiente ed economico.

Attualmente esistono diverse tecnologie che con approcci differenti cercano di porre rimedio all'annoso problema dello smaltimento dei percolati da compostaggio. Più in particolare possiamo distinguere tra le seguenti tipologie di trattamenti (Figura 3.21):

- Trattamenti chimico-fisici, Agiscono principalmente nella separazione e concentrazione degli inquinanti. Il concentrato deve poi essere ulteriormente trattato. In generale non esiste un solo trattamento da solo efficace nel raggiungere gli obiettivi di scarico. Tra le tecnologie disponibili per il trattamento dei percolati da compostaggio troviamo: trattamenti di osmosi inversa, nano filtrazione su membrane, trattamenti di coagulazione e flocculazione [76, 77].
- Trattamenti di ossidazione avanzati (AOPs). Tali tecnologie sfruttano la capacità di produrre radicali ossidrilici ( $\text{OH}^\cdot$ ), specie fortemente reattive in grado di degradare efficacemente anche le specie più refrattarie della sostanza organica presente nei percolati. Le principali tecnologie prevedono l'utilizzo di processi Fenton, processi di ozonizzazione, processi  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  e trattamenti di fotocatalisi (UV/ $\text{TiO}_2$ ) [78, 79].
- Trattamenti biologici. Sono generalmente processi a basso costo in cui la sostanza organica presente nel percolato viene convertita a  $\text{CO}_2$ , acqua e biomassa. I trattamenti biologici sono molto efficaci nel ridurre i composti organici

biodegradabili (BOD) e la maggior parte di quelli totali (COD). Anche nel caso di basse concentrazioni di sostanza organica e  $BOD_5/COD < 0.38$  si ha una riduzione del COD fino al 70% [81]. Si possono distinguere trattamenti biologici aerobici e anaerobici. Gli impianti con tecnologia aerobica sono i dischi percolatori, gli impianti a dischi biologici, i biofiltri aerobici e gli impianti a fanghi attivi. Mentre tra le tecnologie anaerobiche quelle principalmente utilizzate sono i lagunaggi anaerobici, che tuttavia risultano essere inefficaci per la rimozione dell'azoto ammoniacale ed i trattamenti di digestione anaerobici che consentono riduzioni di COD nell'ordine del 80% [84].

I bassi costi operativi e un funzionamento più semplice a livello gestionale rendono le tecnologie di trattamento biologico più interessanti per le strutture di compostaggio rispetto alle tecnologie di trattamento chimico fisico avanzate, che di contro presentano costi gestionali più elevati. Tuttavia, nonostante gli indubbi vantaggi di carattere economico, è noto che i trattamenti biologici richiedono tempi di trattamento più lunghi e producono grandi quantità di fanghi che devono essere eliminati. Recentemente un possibile trattamento che produce un duplice effetto positivo in termini di valorizzazione del refluo e riduzione del carico inquinante è rappresentata dalla digestione anaerobica. Infatti, mediante tale tecnologia si utilizza il percolato, ricco in sostanza organica, come substrato da alimentare nei digestori per la produzione del biogas il quale può essere facilmente valorizzato energeticamente. Il biogas come accennato nei capitoli precedenti è una miscela di gas che si producono dalla degradazione anaerobica della sostanza organica composta al 55 – 75% di metano ( $CH_4$ ) e 25 – 40% di anidride carbonica ( $CO_2$ ) e da piccole percentuali di altri gas quali idrogeno solforato ( $H_2S$ ), ammoniaca ( $NH_3$ ) e vapor d'acqua. Inoltre mediante tecnologie di upgrading si possono rimuovere i componenti indesiderati ed eventuali altre impurità presenti nel biogas ottenendo il biometano, gas paragonabile per purezza al gas naturale. Tra gli impieghi finali del biometano, l'autotrazione si configura come uno di quelli dalle potenzialità di sviluppo più interessanti, insieme all'immissione nella rete di distribuzione nazionale. Infine la fase liquida in uscita dai digestori, che prende il nome di digestato, può essere ulteriormente valorizzato mediante tecniche di recupero di molteplici chemicals, quali l'azoto ed il fosforo, riutilizzabili in altri ambiti industriali o agricoli.

## Bibliografia

- [1] [www.overshootday.org/newsroom/past-earth-overshoot-days/](http://www.overshootday.org/newsroom/past-earth-overshoot-days/);
- [2] ISPRA, Rapporto rifiuti urbani edizione 2018, ISBN 978-88-448-0928-7
- [3] Kaza S., Yao L., Bhada-Tata P., Van Woerden F., What a Waste 2.0. A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. World Bank Group.
- [4] UFPE (Federal University of Pernambuco). 2014. “Analysis of the Various Treatment Technologies and Final Disposal of Urban Solid Waste in Brazil, Europe, the United States and Japan. UFPE and National Bank for Economic and Social Development, Recife, Brazil.
- [5] Report ISTAT, Raccolta differenziata di rifiuti: comportamenti e soddisfazione dei cittadini e politiche nelle città. 2018.
- [6] DIRETTIVA (UE) 2018/850 del Parlamento Europeo del 30 maggio 2018 che modifica la direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti.
- [7] D.Lgs. 152/2006, articolo n° 205.
- [8] REPORT dati rifiuti Calabria 2018 ARPACAL. [www.catasto-rifiuti.isprambiente.it](http://www.catasto-rifiuti.isprambiente.it)
- [9] Decreto Ministeriale del 2 Marzo 2018. Decreto Biometano.
- [10] VALORGAS, 2010. Compositional analysis of food waste from study sites in geographically distinct regions of Europe. MTT Agrifood Research Finland (Maa Ja Elintarviketalouden Tutkimuskeskus). VALORGAS Project. Finland.
- [11] Browne, J.D., Murphy, J.D., “Assessment of the resource associated with biomethane from food waste”. Applied Energy, (2013), Vol.104, Pages, 170–177.
- [12] Lin L., Xu F., Ge X., Li Y., “Improving the sustainability of organic waste management practices in the food-energy-water nexus: A comparative review of anaerobic digestion and composting”. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2018), Vol.89, Pages, 151-167.
- [13] Kumar S. “Composting of municipal solid waste. Critical Review” Biotechnology (2011), Vol.31, Pages, 112–36.
- [14] Li Y, Park SY, Zhu J. “Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste”, Renew Sustain Energy Rev (2011), Vol.5, Pages, 821–8266.
- [15] Wang, M., Sun, X., Li, P., Yin, L., Liu, D., Zhang, Y., Li, W., Zheng, G., “A novel alternative feeding mode for semi-continuous anaerobic co-digestion of food waste with chicken manure”. Bioresource Technology (2014), Vol.164, Pages, 309–314.
- [16] Al Seadi T., Lukehurst, C., “Quality management of digestate from biogas plants used as fertiliser”. IEA Bioenergy Task, Energy from Biogas Report. (2012), Vol.37
- [17] Hartmann, H., Ahring, B.K., “Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview”, Water Science Technology (2006), Vol.53, n°8, Pages, 7–22.
- [18] Hansen, T.L., Jansen, J.C., Spliid, H., Davidsson, A., Christensen, T.H., “Composition of source sorted municipal organic waste collected in Danish cities”. Waste Management (2007), Vol.27, n°4, Pages, 510–518.
- [19] Bernstad, A., Jansen, J.C., “Separate collection of household food waste for anaerobic degradation—comparison of different techniques from a systems perspective”. Waste Management (2012), Vol.32, n°5, Pages, 806–815.
- [20] Jansen, J.C., Spliid, H., Hansen, T.L., Svärd, A., Christensen, T.H., “Assessment of sampling and chemical analysis of source-separated organic household waste”. Waste Management (2004), Vol.24, n°6, Pages, 541–549.

- [21] Zhu, B., Zhang, R., Gikas, P., Rapport, J., Jenkins, B., Li, X., “*Biogas production from municipal solid wastes using an integrated rotary drum and anaerobicphased solids digester system*”. *Bioresource Technology* (2010), Vol.101, n°16, Pages, 6374–6380.
- [22] Cho, S.K., Im, W.T., Kim, D.H., Kim, M.H., Shin, H.S., Oh, S.E., “*Dry anaerobic digestion of food waste under mesophilic conditions: performance and methanogenic community analysis.*” *Bioresource Technology* (2013), Vol.131, Pages, 210–217.
- [23] Campuzano R., González-Martínez S., “*Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review*”. *Waste Management* (2016) 54, Pages 3–12
- [24] Eisted, R., Christensen, T.H., “*Characterization of household waste in Greenland.*” *Waste Management* (2011), Vol.31, N°7, Pages 1461–1466.
- [25] Dong, L., Zhenhong, Y., Yongming, S., “*Semi-dry mesophilic anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste (WS-OFMSW)*”. *Bioresource Technology* (2010) Vol.101, n°8, Pages, 2722–2728.
- [26] Alibardi, L., Cossu, R., “*Composition variability of the organic fraction of municipal solid waste and effects on hydrogen and methane production potentials.*” *Waste Management* (2015), Vol.36, Pages, 147–155.
- [27] Forster-Carneiro, T., Pérez, M., Romero, L.I., “*Anaerobic digestion of municipal solid waste: dry thermophilic performance.*” *Bioresource Technology.* (2008) Vol.99, n°17, Pages, 8180–8184.
- [28] Vallini G., (1995). “Compost”. In: *Dizionario dell’Ambiente*, a cura di G. Gamba e G. Martignetti, ISEDI/Utet Libreria, Torino.
- [29] USDA-NRCS (2000). *Composting. Part 637 Environmental Engineering - National Engineering Handbook, Chapter 2*, Washington D.C.
- [30] George M. Savage, Linda L. Eggerth, Clarence G. Golueke, Luis F. Diaz (Eds) (1993). *Composting and recycling municipal solid waste*. Lewis Publishers, CRC Press Inc., Boca Raton, FL - USA - (ISBN: 0-87371-563-2).
- [31] Finstein M.S., Miller F.C., Strom P.F., “*Waste treatment composting as a controlled system.*” *Biotechnology* (1986), Vol.8, Pages, 362- 398.
- [32] De Bertoldi M., Valini G., Pera A. “*Technological aspects of composting including modelling and microbiology.*” *Composting of Agricultural and Other Wastes* (1985). Pages, 27-40.
- [33] Il recupero di sostanza organica dai rifiuti per la produzione di ammendanti di qualità. *Manuali e linee guida 7/2002 ANPA - Unità Normativa Tecnica.*
- [34] Chiumenti R., Chiumenti A., Fior F., Salvatore L., Sanavia T., Vendrame G., et al, “*La tecnologia del compostaggio. Quaderno ARPAV, Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto* (2002).
- [35] Misra R.V., Roy R.N., Hiraoka H., *On-farm composting methods. Food and agriculture organization of the united nations*, Rome, 2003.
- [36] Keener H.M., Dick W.A., Hoitink H.A.J. “*Composting and beneficial utilization of composted by-product materials.*” *Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products*, (2000), Pages. 315-341.
- [37] Dumontet S., Dinel H., Baloda S.B. “*Pathogen Reduction in Sewage Sludge by Composting and Other Biological Treatments: A Review.*” *Biological Agriculture & Horticulture* (1999), Vol.16, n.4, Pages, 409-430.
- [38] Tuomela M., Vikman M., Hatakka A., Itavaara M. “*Biodegradation of lignin in a compost environment: a review.*” *Bioresource Technology*, (2000) Vol.72, n.2, Pages, 169-183.

- [39] Ekinci K., Keener H.M., Elwell D.L. “*Composting short paper fiber with broiler litter and additives. Part I: effects of initial pH and carbon/nitrogen ratio on ammonia emission.*” *Compost Science & Utilization* (2000), Vol.8, n.2, Pages, 160-172.
- [40] Freeman T.M., Cawthon D.L. “*Use of composted dairy cattle solid biomass, poultry litter and municipal biosolids as greenhouse growth media.*” *Compost Science & Utilization*, (1999) Vol.7, n.3, Pages, 66-71.
- [41] Maynard A.A. “*Compost: the process and research. The Connecticut Agricultural Experiment Station*” *Bulletin n. 966*, (2000), Pages, 14-28.
- [42] Michel F., “*Managing compost piles to maximize natural aeration.*” *BioCycle*, (1999) Vol.40, n.3, Pages, 56-58.
- [43] Labance S.E., Heinemann P.H., Miller F.C., Graves R.E., Beyer D.M., Evaluation of the effects of forced aeration during phase I mushroom substrate preparation on odor production and microbial heat generation. ASAE Annual International Meeting, Milwaukee, Wisconsin, USA, 9-12 Luglio 2000, pp. 1-20.
- [44] Iwabuchi K., Nakano Y. (1999). “Effects of oxygen supply rate and the concentration on composting of dairy manure.” ASAE/CSAE-SCGR Annual International Meeting, Toronto, Ontario, Canada, 1999.
- [45] Tiquia S.M., Richard T.L., Honeyman M.S., “*Effect of windrow turning and seasonal temperatures on composting of hog manure from hoop structures.*” *Environmental Technology*, (2000) Vol.21, n.9, Pages, 1037-1046.
- [46] Shaw K., Day M., Krzymien M., Mohamad R., Sheehan S., “*The role of feed composition on the composting process. I. Effect on composting activity.*” *Journal of Environmental Science and Health*. (1999), Vol.34, n.6, Pages. 1341-1367.
- [47] Ndegwa P.M., Thompson, S.A., Merka W.C., “*A dynamic simulation model of in-situ composting of caged layer manure.*” *Compost Science & Utilization*, (2000) Vol.8, n.3, Pages, 190-202.
- [48] Tiquia S.M., Tam N.F.Y., “*Fate of nitrogen during composting of chicken litter. Environmental Pollution*”, (2000), Vol.110, n.3, Pages, 535-541.
- [49] Komilis D.P., Ham R.K., “*A laboratory method to investigate gaseous emissions and solids decomposition during composting of municipal solid wastes.*” *Compost Science & Utilization*, (2000), Vol.8, n.3, Pages, 254-265.
- [50] Wong J.W.C., Mak K.F., Chan N.W., Lam A., Fang M., Zhou L.X., Wu Q.T., Liao X.D., “*Co-composting of soybean residues and leaves in Hong Kong.*” *Bioresource Technology*, (2001), Vol.76, n.2, Pages, 99-106.
- [51] Boucher V.D., Revel J.C., Guirese M., Kaemmerer M., Bailly J.R. “*Reducing ammonia losses by adding FeCl<sub>3</sub> during composting of sewage sludge.*” *Water, Air, and Soil Pollution*, (1999), Vol.112, n.3-4, Pages, 229-239.
- [52] Sikora L.J. “*MSW compost reduces nitrogen volatilization during dairy manure composting*”. *Compost Science & Utilization*, (1999) Vol.7, n.4, Pages 34-41.
- [53] Potter C.L., Glaser J.A., Chang L.W., Meier J.R., Dosani M.A., Herrmann R.F. “*Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons under bench-scale compost conditions.*” *Environmental Science & Technology*, (1999), Vol.33, n.10, Pages, 1717-1725.
- [54] Silvestri S., Nappi P., Barberis R., “*Il processo di compostaggio.*” *L’Informatore Agrario*, (1997) supplemento al n. 44, Pagine, 11-14.

- [55] Ginkel J.T. van, Raats P.A C., Haneghem I.A. van, “*Bulk density and porosity distributions in a compost pile.*” Netherlands Journal of Agricultural Science, (1999), Vol.47, n.2, Pages, 105-121.
- [56] Kithome M., Paul J.W., Lavkulich L.M., Bomke A.A., “*Effect of pH on ammonium adsorption by natural zeolite clinoptilolite.*” Communications in Soil Science and Plant Analysis, (1999), Vol. 30, n.°9-10, Pages, 1417-1430.
- [57] Epstein E., Willson G.B., Burge D.C., Enkiri N.K. “*A forced aeration system for composting wastewater sludge.*” Journal of Water. Pollution (1976), Vol.48, Pages 688-694.
- [58] Palese A.M., Persiani A., Pastore V., Pergola M., Celano G., “I principi del compostaggio e le soluzioni tecnologiche.” In: La produzione di compost nell'azienda agricola, Edizione (2015), Capitolo II. Pubblicato da Il Segno Arti Grafiche, Potenza, Editors: R. Sileo, G. Ippolito, M. Lombardi, pp.8-18.
- [59] Vallini, G., Il compostaggio dei rifiuti solidi urbani. In: Applicazioni per la salvaguardia degli ambienti naturali e della salute. (2006).
- [60] Eliot Epstein (1997). The science of composting. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA - USA - (ISBN: 1-56676-478-5).
- [61] Roger T. Haug (1993). The practical handbook of compost engineering. Lewis Publishers, CRC Press Inc., Boca Raton, FL - USA - (ISBN: 0-87371-373-7).
- [62] Gutiérrez-Miceli FA, García-Gómez RC, Oliva-Llaven MA, Montes-Molina JA, Dendooven L “*Vermicomposting leachate as liquid fertilizer for the cultivation of sugarcane (Saccharum sp.)*” Journal Plant Nutrition (2017), Vol.40 n°1, Pages, 40–49.
- [63] Krogmann U, Woyczehowski H., “*Selected characteristics of leachate, condensate and runoff released during composting of biogenic waste.*” Waste Management (2000), Vol.8, n°3, Pages, 235–248.
- [64] Hashemi H, Zad TJ, Derakhshan Z, Ebrahimi AA “*Determination of sequencing batch reactor (SBR) performance in treatment of composting plant leachate.*” Health Scope (2017) Vol.6 n°3.
- [65] Liu Q, Chen W, Zhang X, Yu L, Zhou J, Xu Y, Qian G., “*Phosphate enhancing fermentative hydrogen production from substrate with municipal solid waste composting leachate as a nutrient.*” Bioresour Technol (2015) Vol.190, Pages, 431–437.
- [66] Rajabi S, Vafajoo L., “*Investigating the treatability of a compost leachate in a hybrid anaerobic reactor: an experimental study.*” International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering (2012) Vol.6 n°1, Pages, 42–45.
- [67] De Guardia A, Brunet S, Rogeau D, Matejka G. “*Fractionation and characterisation of dissolved organic matter from composting green wastes.*” Bioresour Technol (2002) Vol.83 n°3, Pages, 181–187
- [68] Zahrim A.Y., Asis T., Hashim M.A., Al-Mizi T.M.T.M.A., Ravindra P., “*A review on the empty fruit bunch composting: life cycle analysis and the effect of amendment(s).*” Advances in bioprocess technology (2015), Pages, 3–15
- [69] Hashemi H, Ebrahimi A, Khodabakhshi A., “*Investigation of anaerobic biodegradability of real compost leachate emphasis on biogas harvesting.*” International Journal Environmental Science Technology (2015) Vol.12 n° 9, Pages, 2841–2846.
- [70] Romero C., Ramos P., Costa C., Márquez M.C. “*Raw and digested municipal waste compost leachate as potential fertilizer: comparison with a commercial fertilizer.*” Journal Cleaner Production (2013) Vol.59, Pages, 73–78.

- [71] Hashemi H., & Khodabakhshi A., “*Complete treatment of compost leachate using integrated biological and membrane filtration processes.*” Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering, (2016) Vol.35, n°4, Pages, 81-87.
- [72] Krogmann U, Woyczehowski H., “*Selected characteristics of leachate, condensate and runoff released during composting of biogenic waste.*” Waste Management & Research (2000), Vol.18, n°3, Pages, 235–248.
- [73] Popa R., Green T.R., “*Using black soldier fly larvae for processing organic leachates.*” Journal Economic Entomology, (2012), Vol.105, n°2, Pages, 374–378
- [74] Tas D.O., Karahan O., Vez Orhon D., Spanjers H., “*Biodegradability and denitrification potential of settleable chemical oxygen demand in domestic wastewater.*” Water Environmental Research (2009), Vol.81, n° 7, Pages, 715–727
- [75] Roy D., Azaïs A., Benkaraache S., Drogui P., Tyagi R.D. “*Composting leachate: characterization, treatment, and future perspectives.*” Reviews in Environmental Science and BioTechnology, Vol.17, n°2, Pages 323-349.
- [76] Maleki A., Zazouli M.A., Izanloo H., Rezaee R., “*Composting plant leachate treatment by coagulation-flocculation process.*” American Eurasian Journal Agricultural Environmental Science (2009), Vol.5, n° 5, Pages, 638–643.
- [77] Cakmakci M, Ozyaka VS “*Aerobic composting leachate treatment by the combination of membrane processes.*” Waste Management Research (2013), Vol.31, n° 2, Pages, 187–193.
- [78] Mokhtarani N, Nasiri A, Ganjidoust H, Yasrobi SY, “*Posttreatment of composting leachate by ozonation.*” Ozone Science Engineering, (2014), Vol.36, n° 6, Pages, 540–548
- [79] Mahdad F., Younesi H., Bahramifar N., Hadavifar M. “*Optimization of Fenton and photo-Fenton-based advanced oxidation processes for post-treatment of composting leachate of municipal solid waste by an activated sludge process.*” KSCE Journal of Civil Engineering (2016), Vol.20, n° 6, Pages, 2177–2188.
- [80] Zuriaga-Agusti E., Mendoza-Roca J.A., Bes-Pià A., Alonso- Molina J.L, Fernández-Giménez E., Alvarez-Requena C., Munagorri-Manueco F., Ortiz-Villalobos G., “*Comparison between mixed liquors of two side-stream membrane bioreactors treating wastewaters from waste management plants with high and low solids anaerobic digestion.*” Water Research (2016) Vol.100, Pages, 517–525
- [81] Amani T., Veysi K., Elyasi S., Dastyar W., “*A precise experimental study of various affecting operational parameters in electrocoagulation-flotation process of high-load compost leachate in a batch reactor.*” Water Science Technology (2014), Vol.70, n° 8, Pages, 1314–1321.
- [82] Weng L., Temminghoff E.J., Lofts S., Tipping E., Van Riemsdijk W.H., “*Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil.*” Environmental Science Technology (2002), Vol.36, n° 22, Pages, 4804–4810.
- [83] He X.S., Xi B.D., Zhang Z.Y., Gao R.T., Tan W.B., Cui D.Y., Yuan Y. “*Composition, removal, redox, and metal complexation properties of dissolved organic nitrogen in composting leachates.*” Journal Hazard Mater (2015), Vol.283, Pages, 227–233.
- [84] Amani T., Veysi K., Dastyar W., Elyasi S. “*Studying interactive effects of operational parameters on continuous bipolar electrocoagulation–flotation process for treatment of high-load compost leachate.*” International Journal Environmental Science Technology (2015), Vol.12, n° 8, Pages, 2467–2474.



## CAPITOLO 4

### 4.1 Introduzione

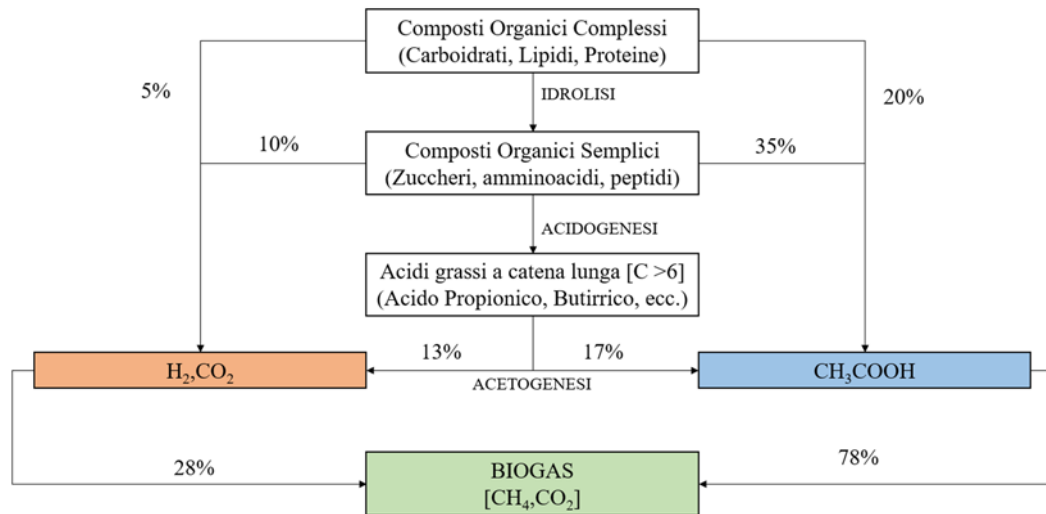
Uno dei fattori principali nello studio della digestione anaerobica riguarda un'adeguata comprensione delle popolazioni di microrganismi coinvolti nel processo e nella definizione dei sottoprodotti che si generano durante la degradazione della sostanza organica. Il processo anaerobico consiste in una serie di reazioni metaboliche interdipendenti che coinvolgono pathway di reazione di diversi gruppi di microrganismi. Mediante una serie di reazioni, tali microrganismi, degradano la sostanza organica generando come prodotto metabolico un gas composto essenzialmente da  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , chiamato biogas. L'elevato valore aggiunto di tale prodotto ha portato negli anni a sviluppare tecnologie impiantistiche e tecniche di controllo del processo anaerobico sempre più efficaci ed efficienti in grado di massimizzare le rese di produzione.

### 4.2 La conversione organica nei sistemi anaerobici

La sostanza organica presente nei substrati alimentati in digestione anaerobica è composta essenzialmente da macromolecole complesse come, proteine, carboidrati e lipidi. La loro trasformazione in prodotti finali come il metano,  $\text{CH}_4$  e il biossido di carbonio,  $\text{CO}_2$ , è accompagnata da una serie di fasi metaboliche mediate da diversi gruppi di microrganismi. Questi vivono in associazione sintropica e mediante diverse reazioni simultanee degradano la sostanza organica. Il processo di degradazione avviene seguendo uno schema ben delineato che si sviluppa secondo 4 fasi principali tra loro interconnesse, sintetizzate in figura 4.1 e discusse di seguito:

- **Idrolisi** fase in cui i composti organici complessi come le proteine i carboidrati e i lipidi sono trasformati in prodotti semplici solubili come aminoacidi, zuccheri e acidi grassi a catena lunga per azione di enzimi extracellulari escreti dai batteri fermentanti [1]. L'idrolisi può risultare limitante nell'intero processo di

trattamento anaerobico per quei rifiuti che contengono lipidi e una significativa quantità di solidi sospesi come i reflui zootecnici ed i residui agroalimentari [2,3].



**Figura 4.1.** Fasi di conversione dei composti organici nella digestione anaerobica. FONTE: elaborazione da [61].

- **Acidogenesi** fase chiamata anche fermentazione acidogenica dei composti organici idrolizzati. I batteri fermentano i prodotti solubilizzati del primo step come zuccheri, amminoacidi, peptici, in una miscela di acidi organici, idrogeno, e CO<sub>2</sub>. Con formazione di acidi grassi volatili (VFA con C>2) come acido l'acido propionico (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) e l'acido butirrico (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).
- **Acetogenesi**, fase in cui si ha la trasformazione di tutti gli acidi volatili prodotti nella fase precedente ad opera dei batteri acetogeni e dei microrganismi OHPA (*Obligate Hydrogen Producing Acetogens*) in acido acetico (CH<sub>3</sub>-COOH) idrogeno, H<sub>2</sub>, e CO<sub>2</sub>. L'acetogenesi è un processo termodinamicamente sfavorevole eccetto quando la pressione parziale d'idrogeno è al di sotto di 10<sup>-3</sup> atm attraverso un efficiente rimozione d'idrogeno attuata da organismi consumatori di idrogeni noti come metanogeni idrogenotrofi [4] e dai batteri omoacetogeni [5].
- **Metanogenesi**, fase terminale del processo anaerobica in cui si ha la produzione di metano, anidride carbonica e altri gas in tracce. I principali substrati per la metanogenesi sono l'acido acetico l'idrogeno e la CO<sub>2</sub>. Il 72% della produzione di metano in termini di abbattimento del COD deriva dalla decarbossilazione dell'acetato, mentre la rimanente dalla riduzione della CO<sub>2</sub> [6]. Il gruppo di microrganismi coinvolti nella generazione del CH<sub>4</sub> a partire dall'acido acetico prendono il nome di metanogeni acetoclasti o acetotrofi. Il rimanente 28%

di metano prodotto è generato da H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> da batteri metanogeni idrogenotrofi. La metanogenesi acetotrofica rappresenta uno step limitante nel trattamento anaerobico poiché il metano è principalmente generato dall'acido acetico [7]. Infatti esiste una relazione simbiotica tra i batteri acetogeni ed i metanogeni, che rende il sistema anaerobico ben bilanciato. Gli acidi grassi volatili sono acidi organici a catena corta e costituiscono gli intermedi che si formano durante la fermentazione anaerobica della sostanza organica [8]. Quando la relazione simbiotica è perturbata a causa di un sovraccarico, tossicità, deficit di nutrienti o wash out della biomassa, c'è un accumulo di acidi volatili nell'ambiente di reazione. Ciò comporta un repentino abbassamento del pH e una successiva acidificazione del reattore anaerobico, con l'arresto della fase metanigena.

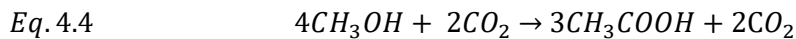
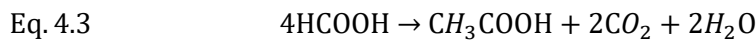
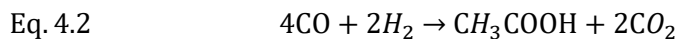
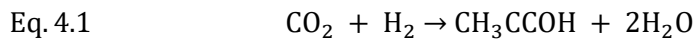
### 4.3 Ceppi batterici coinvolti nella digestione anaerobica

La degradazione anaerobica di matrici organiche complesse è resa possibile da diverse tipologie di batteri tra i quali esiste una coordinata interazione; tuttavia il processo di digestione anaerobica può fallire se anche un solo gruppo di batteri risulta essere inibito da fattori esterni o da condizioni proprie dell'ambiente di reazione. Di seguito verranno esposti i principali gruppi batterici coinvolti nel processo anaerobico.

- **Batteri fermentanti.** Tale gruppo di batteri è responsabile delle prime fasi del processo di digestione anaerobica, in particolare l'idrolisi e l'acidogenesi. Si tratta di specie batteriche appartenenti alla famiglia degli Streptococchi e delle Enterobacteriaceae e al genere dei *Bacteroides*, *Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Eubacterium*, *Bifidobacterium* e *Lactobacillus* [9]. Le caratteristiche intrinseche del substrato e le condizioni ambientali dell'ambiente di reazione influiscono sui prodotti finali del metabolismo di tali batteri. L'incompleto abbattimento di matrici organiche da parte dei batteri fermentanti comporta la formazione di prodotti utili al processo come gli acidi organici, alcuni solventi, e l'idrogeno.
- **Batteri acetogeni produttori di idrogeno.** Si tratta di batteri che metabolizzano acidi organici con un numero di atomi di carbonio maggiore di 3 superiore come acido propionico, o acido butirrico, etanolo, in acido acetico, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> [10]. L'ossidazione dell'acido propionico ad acido acetico diventa

termodinamicamente favorevole a pressioni parziali di idrogeno al di sotto di  $10^{-4}$  atm mentre per il butirrato e l'etanolo, al di sotto di  $10^{-3}$  e 1 atm rispettivamente [11]. Durante il trattamento anaerobico di matrici organiche complesse il 30% degli elettroni risulta associato all'ossidazione del propionato [12]. In questo modo l'ossidazione del propionato risulta essere molto più critica rispetto all'ossidazione degli altri acidi organici [13].

- **Omoacetogeni.** I batteri omoacetogenetici risultano particolarmente interessanti poiché il loro prodotto finale, l'acido acetico, è un importante precursore nella generazione di metano. I batteri omoacetogenetici possono essere sia autotrofi che eterotrofi. Gli autotrofi utilizzano una miscela di  $H_2$  e  $CO_2$ , che funge da fonte di carbonio, per la sintesi cellulare. Gli eterotrofi invece, utilizzano substrati organici come fonte di carbonio per produrre acido acetico come prodotto finale. Di seguito le principali reazioni di trasformazione nel caso di batteri omoacetogenici



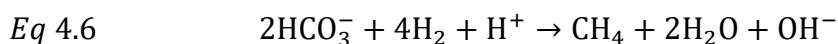
*Clostridium aceticum* e *Acetobacterium woodii* costituiscono i due principali ceppi batterici di batteri omoacetogeni mesofilici isolati dai fanghi di depurazione [14]. Tali batteri hanno un'alta efficienza termodinamica [15] ed i parametri cinetici caratteristici in condizioni mesofile sono uno specifico tasso di crescita ( $\mu$ ) di 0.4-1.9 [ $d^{-1}$ ] ed un rendimento di crescita ( $Y$ ) di 0.35-0.85 [16].

- **Batteri metanogeni.** I principali ceppi batterici della metanogenesi comprendono *Methanosarcina*, *Methanotrix*, *Mathanobacterium* e *Matanococcus*. Con la loro attività svolgono due importanti funzioni nell'ambito della catena trofica anaerobica: da un lato degradano l'acido acetico e quello formico a  $CH_4$  eliminando gli acidi dal mezzo ed impedendo quindi l'inibizione dei fenomeni di degradazione di substrati organici per eccesso di acidità, e dall'altra mantengono la concentrazione di  $H_2$  a livelli tali da consentire la conversione degli acidi grassi a catena lunga e degli alcoli ad acetato ed  $H_2$  [17].

#### 4.4 Il Metabolismo nella digestione anaerobica

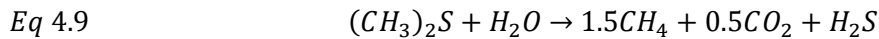
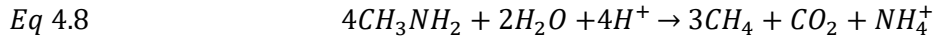
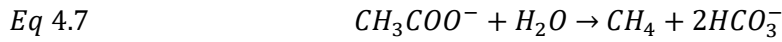
Il metabolismo batterico che porta alla produzione di metano durante un processo anaerobico avviene attraverso due fasi differenti: la metanogenesi idrogenotrofa e la metanogenesi acetotrofica. Con la loro attività le due vie di produzione del CH<sub>4</sub> svolgono due importanti funzioni nell'ambito della catena trofica anaerobica: da un lato degradano l'acido acetico e quello formico a CH<sub>4</sub> eliminando gli acidi dal mezzo ed impedendo quindi l'inibizione dei fenomeni di degradazione di substrati organici per eccesso di acidità, e dall'altra mantengono la concentrazione di H<sub>2</sub> a livelli tali da consentire la conversione degli acidi grassi a catena lunga e degli alcoli ad acetato ed H<sub>2</sub>. Infatti, se la via idrogenotrofa è rallentata si osserva un accumulo di H<sub>2</sub> nel mezzo che inibisce la produzione del metano, mentre la via acetoclastica può essere rallentata da fenomeni di inibizione da substrato in presenza di elevate concentrazioni di acido acetico.

La via idrogenotrofica contribuisce alla produzione di CH<sub>4</sub> al 28% nei sistemi di trattamento anaerobici. La produzione di CH<sub>4</sub> parte dalla riduzione della CO<sub>2</sub> o dell'HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> [18]. La fonte di elettroni per le reazioni viene fornita dal H<sub>2</sub>, che viene utilizzata dai batteri metanogeni idrogenotrofi nel loro metabolismo. L'H<sub>2</sub> presente nell'ambiente di reazione rappresenta il prodotto catabolico dei batteri fermentanti idrolitici. Inoltre alcuni metanogeni idrogenotrofi utilizzano anche l'acido formico come fonte di elettroni allo scopo di ridurre la CO<sub>2</sub> per la formazione di CH<sub>4</sub>. Le due reazioni coinvolte nella via metanogena idrogenotrofa sono:

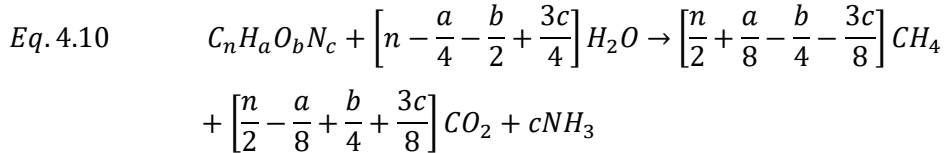


Mediante la via acetotrofica conosciuta anche come acetogenica o acetoclastica si ottiene circa il 72% della produzione totale di CH<sub>4</sub> [19]. La via acetoclastica, prevede la dismutazione anaerobica dell'acido acetico con formazione di metano e biossido di carbonio, operata da microrganismi acetotrofi [20]. I due più importanti ceppi batterici coinvolti nella via acetotrofica sono i *Metanosarcine* ed i *Metanoseta*. I primi formano gruppi di unità sferiche che utilizzano diversi substrati metanogeni come il metanolo le metilammine [22]. I secondi invece sono bacilli e metabolizzano solo l'acetato. La via metilotrofica catabolizza composti che contengono gruppi metilici, come il metanolo, mono-, di- e trimetilammina e dimetilsolfossido. Il gruppo metilico è trasferito ad un carrier metilico e ridotto a

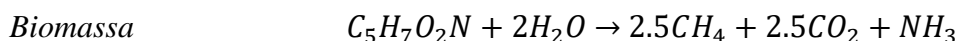
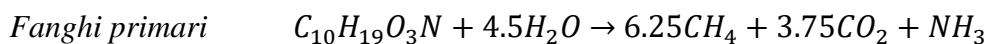
metano [21]. Recentemente si è evidenziato come composti solforici metilati, ridotti quali il dimetilsolfossido, il metilmercaptano e il dimetildisolfossido portino ad una produzione di metano per azione dei metanogeni derivanti dai sedimenti. Il pathway di reazioni coinvolte nella via acetoclastica è:



In condizioni standard ( $0^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ Atm}$ ), la produzione teorica di metano per unità di massa di COD degradato è pari a  $0.35\text{L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{COD}}$  [52]. In generale se la composizione chimica dei substrati è nota, la resa teorica in  $\text{CH}_4$  può essere accuratamente conosciuta utilizzando l'equazione di Bushwell [23].



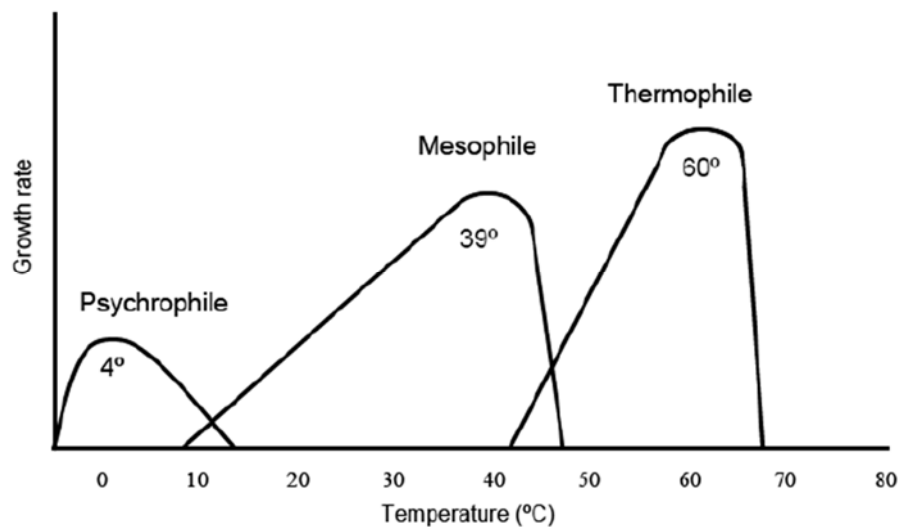
In studi condotti in laboratorio con substrati semplici è possibile determinare la resa teorica in metano. Invece per i substrati complessi come le acque reflue municipali, i residui agroindustriali e i fanghi di cui risulta praticamente impossibile conoscere l'esatta composizione chimica di ciascuna frazione organica si ricorre a stime basate sul contenuto in COD. A titolo di esempio ipotizzando che la formula chimica della frazione organica dei fanghi primari è  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$  [24], mentre quella della biomassa è  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , [25], risulta che la resa di produzione teorica in metano risulta essere:



#### 4.5 Parametri di stabilità del processo di digestione anaerobica.

I microrganismi anaerobici, in particolare i metanigeni, sono batteri particolarmente suscettibili a cambi delle condizioni nell'ambiente di reazione. Un attento controllo del processo ai fini di una corretta esecuzione della digestione risulta essere essenziale a causa della loro estrema vulnerabilità e dal loro basso tasso di crescita in ambiente anaerobico. Uno dei punti focali del controllo del processo digestivo è la stabilità del sistema nelle condizioni operative ottimali, mediante il continuo monitoraggio di alcuni parametri caratteristici quali: temperatura, pH e alcalinità, acidi grassi volatili, nutrienti e concentrazione di metalli. Risulta pertanto importante il corretto monitoraggio di tutti quegli elementi che potenzialmente possono creare tossicità all'ambiente di reazione provocando l'arresto dell'attività metabolica. In seguito verranno esposti i principali parametri che influenzano il processo digestivo.

- **Temperatura.** La temperatura di esecuzione della digestione anaerobica, così come per altri processi biologici è uno dei parametri più importanti, che influiscono direttamente ed in modo significativo sulla buona riuscita del processo. La temperatura condiziona le cinetiche biologiche con impatti significativi sulle due fasi maggiormente limitanti il processo, l'idrolisi e la metanogenesi. Generalmente l'efficienza dei processi anaerobici aumenta con la temperatura di esecuzione [26]. Infatti esistono tre range ottimali per una corretta esecuzione della metanogenesi classificabili in: digestione in psicrofilia, digestione in mesofilia e digestione in termofilia, [51] (Figura 4.2).



**Figura 4.2.** Effetto della temperatura di processo sulle cinetiche biologiche dei batteri. FONTE [51].

Nei diversi range di temperatura di esercizio la digestione anaerobica ha il suo massimo in termini di crescita batterica. In psicofilia il massimo viene raggiunto a temperature comprese tra 5-15°C, in mesofilia a temperature comprese tra 35 e 40°C mentre in termofilia in termofilia tra 55e 60°C (Figura 4.2) [27,28].

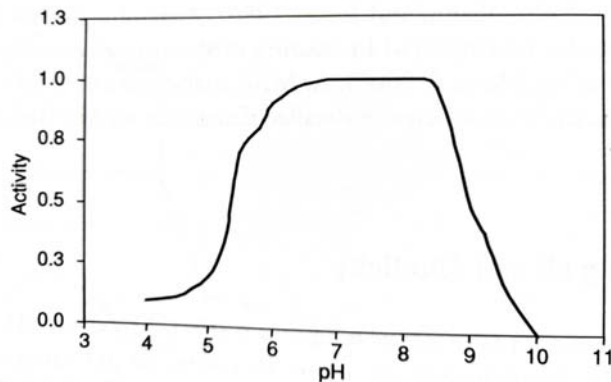
Appare dunque particolarmente importante la definizione della temperatura di processo dal momento che il metabolismo anaerobico viene condotto da specie microbiche eterogenee che sono fortemente influenzate da variazioni di temperatura. Infatti al variare della temperatura, non si ha un semplice rallentamento o accelerazione dei processi metabolici, ma una vera e propria sostituzione delle popolazioni batteriche coinvolte, che risultano essere presenti solo in alcuni ristretti intervalli di temperatura.

Variazioni di soli 2-3 °C possono influire sulle prestazioni generali del processo, specialmente in prossimità dei limiti dell'intervallo operativo. Variazioni di temperatura superiori a 1°C/d possono causare il calo dell'attività della biomassa metanigena. Di fatto, la temperatura di processo definita in sede progettuale stabilisce il tempo minimo di residenza cellulare (età del fango) che bisogna garantire al sistema per ottenere una soddisfacente rimozione di sostanza organica. In generale si può osservare che, all'interno dell'intervallo ottimale, la produzione di biogas e la rimozione di substrato aumentano al crescere della temperatura [51].

- **pH.** I processi di digestione anaerobica sono influenzati negativamente da leggere variazioni del pH rispetto ai valori ottimali [29]. Il pH ottimale di esecuzione del processo risente molto delle caratteristiche delle specie batteriche coinvolte. Infatti è possibile distinguere due macro gruppi batterici a seconda del valore di pH: i batteri acidogeni caratterizzati da un valore ottimale compreso tra 5.5 e 6.5, ed i batteri metanogeni con valori di pH ottimale compresi tra 7.8 e 8.2. Poiché entrambe le specie batteriche sono essenziali per una corretta evoluzione del processo biologico, occorre bilanciare attentamente il valore di pH. Il valore ottimale di pH per colture combinate varia da 6.8 a 7.4. Quindi per consentire efficacemente la metanogenesi, considerata fase limitante del processo, è necessario mantenere il pH del reattore prossimo alla neutralità. Di contro gli acidogeni sono molto meno sensibili a bassi valori di pH. Tuttavia se il pH del reattore si discosta di molto dai valori ottimali di esecuzione del processo e si sposta verso condizioni più propense ai batteri acidi, la fermentazione acida prevale sulla metanogenesi



bloccando la produzione di  $\text{CH}_4$  [28]. La relazione tra pH e metanogenesi è mostrata in figura 4.3.

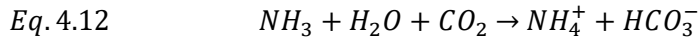
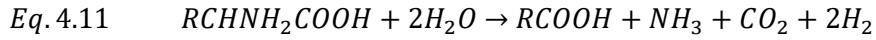


*Figura 4.3. Dipendenza dell'attività metanogenica dal pH. FONTE [13]*

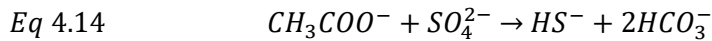
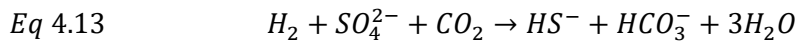
Dalla figura è possibile osservare come la riduzione dell'attività metanogenica per valori di pH appena superiori ad 8 è dovuta alla conversione dell'ammonio libero  $\text{NH}_4^+$  nella forma più tossica non ionizzata  $\text{NH}_3$  [30]. Alcuni studi dimostrano una ridotta ma stabile produzione di metano per valori di pH più bassi rispetto al valore ottimale [31]. Anche a valori pH pari a 5, la metanogenesi è considerata sostenibile ma con circa il 25% dell'efficienza rispetto a quella osservata a pH compresi tra 6.5 e 8. In generale durante il processo anaerobico la riduzione di pH è dovuta all'accumulo di acidi grassi volatili e ad un'eccessiva produzione di  $\text{CO}_2$ . Una delle prime opzioni per risolvere il problema consiste nel ridurre il carico organico volumetrico (OLR). Esaurito l'eccesso di VFA, il pH del reattore può essere riportato gradualmente ai normali valori operativi. Nel caso in cui si siano verificate condizioni particolarmente estreme è possibile accoppiare la riduzione del carico organico volumetrico all'immissione di reattivi atti all'innalzamento del pH. Recenti studi riportano la possibilità di dosare periodicamente una certa aliquota di ossigeno al reattore [32]. Tali studi riportano che quantitativi anche minimi di ossigeno aiutano i microrganismi anaerobici facoltativi ad eliminare l'eccesso di acidi grassi volatili.

- **Alcalinità.** Poiché i batteri metanogeni sono vulnerabili a repentine variazioni di pH, il sistema di digestione anaerobica richiede capacità tampone in grado di limitarne le variazioni. Il pH, allo scopo di operare entro intervalli di riferimento accettabili viene principalmente controllato mediante l'alcalinità autoprodotta o quella propria del substrato. L'alcalinità autoprodotta durante il

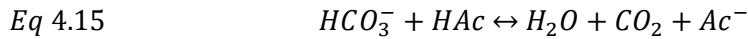
processo deriva dalla degradazione delle proteine che rilasciano azoto ammoniacale. Teoricamente ciascuna mole di azoto organico genera un equivalente di alcalinità [33]. L'azoto ammoniacale reagendo con la CO<sub>2</sub> produce bicarbonato ammoniacale che contribuisce ad innalzare all'alcalinità del sistema.



Chiaramente i substrati maggiormente ricchi in proteine contribuiscono ad innalzare il contenuto in alcalinità maggiormente rispetto a substrati più ricchi in carboidrati. L'alcalinità può essere anche generata da substrati ricchi in solfati e solfiti per la riduzione solfati-solfiti. Come illustrato nelle successive reazioni teoricamente dalla riduzione di 1g di SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> si genera 1.04g di alcalinità [34].



L'effetto tampone dovuto all'alcalinità va a contrastare l'accumulo di acidi grassi volatili all'interno del reattore consentendo la stabilità del processo a valori di pH idonei. La reazione che si verifica all'aumentare degli acidi grassi volatili è:



Quando l'accumulo di acidi inizia ad essere incontrollato l'alcalinità non riesce a bilanciare il sistema. Conseguentemente si ha una maggiore produzione di CO<sub>2</sub> che contribuisce ad abbassare il valore del pH. La relazione esistente tra alcalinità, pH e diossido di carbonio in fase gassosa è data da [29].

$$Eq. 4.16 \quad Alcalinità_{gCaCO_3} = 6.3 * 10^{-4} * \left[ \frac{pCO_2}{10^{-pH}} \right]$$

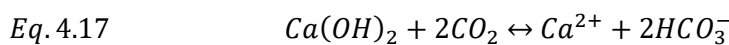
Dove:

- $pCO_2$  rappresenta la pressione parziale del diossido di carbonio in fase gassosa in atmosfera.

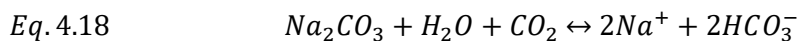
La correzione del valore di alcalinità può anche avvenire mediante l'immissione nell'ambiente di reazione di alcuni reattivi alcalini quali: il bicarbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), il carbonato di sodio (NaHCO<sub>3</sub>), l'idrossido di ammonio (NH<sub>4</sub>OH), l'azoto ammoniacale gassoso, la calce (Ca (OH)<sub>2</sub>), l'idrossido di potassio (KOH) e il carbonato acido di potassio (KHCO<sub>3</sub>). L'immissione unitamente al substrato di

tali tipologie di reattivi è richiesta in casi particolari di instabilità del processo allo scopo di mantenere il pH nel bioreattore a valori ottimali.

Il bicarbonato di sodio è preferito per la sua alta solubilità, l'impatto duraturo e la bassa tossicità. Lo svantaggio principale del bicarbonato di sodio è legato agli eccessivi costi legati ad un suo utilizzo. L'idrossido di calce è un reattivo più economico tuttavia precipitando sotto forma di carbonato di calcio provocare un ridimensionamento dei volumi del reattore. Gli ioni idrossido provenienti dall'idrossido di calce reagiscono con la CO<sub>2</sub> generando alcalinità secondo la reazione:



Anche con l'aggiunta di carbonato di sodio si genera alcalinità, secondo (Eq. 4.18):



Entrambe le reazioni (Eq. 4.17 e 4.18) mostrano come da 2 moli di CO<sub>2</sub> si formano 2 moli di bicarbonato. L'alcalinità generata dai carbonati invece richiede 1 sola mole di CO<sub>2</sub> per ottenere un quantitativo di alcalinità analogo.

- **Nutrienti.** Affinché si abbia la sintesi di nuova biomassa l'ambiente anaerobico deve essere caratterizzato da una sufficiente concentrazione di azoto e fosforo e di micronutrienti minerali. La quantità di azoto e fosforo richiesta per la sintesi della biomassa può essere calcolata assumendo la formula empirica di batteri anaerobi, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N [35]. Complessivamente la massa cellulare è costituita al 12% da azoto; ciò vuol dire che per ogni 100 g di biomassa anaerobica prodotta occorrono circa 12 g di azoto. Per quanto riguarda invece il fosforo, si ha che la sua concentrazione deve essere in rapporto con l'azoto N:P 7:1 o 5:1.

Nella pratica comune si fa riferimento alla concentrazione del COD per calcolare efficacemente il contenuto di nutrienti presente nell'ambiente di reazione.

Ipotizzando che circa il 10% del COD venga utilizzato per la sintesi di nuova biomassa si ha che il rapporto minimo teorico COD/N/P è 350:7:1 per alti carichi organici e di 1000:7:1 per bassi carichi organici [36]. In caso di deficit di nutrienti si ricorre all'aggiunta di reattivi a base di urea, azoto liquido e cloruro di ammonio per quanto riguarda l'azoto e acido fosforico o sali fosfato per quanto riguarda il fosforo.

Una corretta evoluzione del processo anaerobico necessita anche di una sufficiente quantità di microelementi come ferro, cobalto, molibdeno, selenio, calcio, magnesio, solfuro di zinco, rame, manganese, tungsteno e boro oltre ad azoto e fosforo al fine di consentire delle buone rese in CH<sub>4</sub> [37]. Recenti studi inoltre evidenziano l'importanza del nichel sulla crescita dei batteri metanogeni [38]. Il cobalto, riveste invece importanza in quanto costituente strutturale della vitamina B<sub>12</sub> che catalizza la metanogenesi. Il nichel, il cobalto e altri minerali in tracce sono essenziali per la degradazione del metanolo in reattori UASB in condizioni mesofile. Una concentrazione di cobalto pari a 0.05 mg/L risulta ottimale per i metanogeni metilotrofici e gli omoacetogeni [40].

#### 4.6 La tossicità nell'ambiente anaerobico.

La tossicità nel processo di digestione anaerobica è dovuta essenzialmente a sostanze presenti nell'influenza al reattore come, ammoniaca, metalli pesanti, composti alogenati, cianuri e fenoli, o ai sottoprodotti dell'attività metabolica dei microrganismi quali, ammoniaca, solfuri, acidi grassi a catena lunga (C>6). Di seguito verranno esposti i principali agenti che rendono tossico l'ambiente di reazione.

- **Ammoniaca.** Può essere presente nell'influenza o essere prodotta durante la degradazione anaerobica dei composti azotati organici quali proteine e aminoacidi. Generalmente i reflui ad alto carico di azoto sono generati dalle aziende agricole zootecniche. Da analisi sugli influenti zootecnici sono stati riscontrati livelli di azoto ammoniacale maggiori di 4g<sub>N</sub>/L che hanno successivamente provocato inibizione al processo anaerobico, [41]. I batteri metanogeni acetoclasti tollerano livelli di ammoniaca libera superiori a 0.7g<sub>N</sub>/L [42]. Studi riportano che una concentrazione di ammoniaca libera che supera 1.1g<sub>N</sub>/L inibisce le colture in modalità batch a un pH pari a 8.0 e a una temperatura di 55 °C mentre livelli maggiori di ammoniaca libera ne riducono la crescita [43,44]. Per valori di azoto ammoniacale che superano i 3g/L lo ione ammonio stesso diventa tossico indipendentemente dal pH, come riportato in tabella 4.1 [45].

Ammoniaca g/L	Effetti
0.05-0.1	Inibizione da basse concentrazioni
0.2-1	Range ottimale di processo
1.5-3	Inibizione a valori di pH>8
Superior a 3	Effetto tossico

**Tabella 4.1.** Effetti delle concentrazioni di ammoniaca nella digestione anaerobica. FONTE elaborazione da [59].

L'azoto in forma ammoniacale nell'ambiente di reazione anerobico esiste con due forme che risultano essere dipendenti dal pH, come evidenziato dall'equilibrio della seguente equazione:



In tale relazione l'azoto totale ammoniacale è dato da:

$$N_{ammoniacale\ TOT} = NH_4^+ + NH_3 \text{ con } pKa = 9.2455 \text{ a } 25^\circ C$$

Da queste equazioni, la percentuale di distribuzione del NH<sub>3</sub> in funzione del pH è data dalla seguente formula:

$$Eq. 4.20 \quad \%NH_3 = \frac{100}{1 + ([H^+]/K_a)}$$

A basse concentrazioni di ammoniaca si ha come effetto la riduzione del pH per la riduzione dell'effetto tampone in vece a pH neutro, l'azoto ammoniacale libero rappresenta circa lo 0.5% dell'azoto ammoniacale totale (N-NH<sub>3</sub> + N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

L'ammoniaca libera rappresenta la forma più tossica di azoto ammoniacale per i metanogeni poiché nella forma non ionizzata può penetrare la membrana cellulare. Alcuni studi mostrano come addirittura meno di 100 mg/L di ammoniaca libera risultano essere sufficienti ad inibire la metanogenesi. Mentre altri studi affermano come su reattori già acclimatati sono riusciti a metabolizzare reflui con un contenuto in ione ammonio superiore a 7-9 gN/L senza effetti tossici per il reattore [46]. Da ciò risulta che mantenendo il pH del reattore in condizioni di neutralità l'effetto tossico dell'ammoniaca può essere evitato.

- **Solfuri.** Sono i batteri solfato riduttori a produrre i solfuri durante il trattamento anaerobico di rifiuti ricchi di zolfo. Rifiuti industriali provenienti da concerie, raffinerie petrolchimiche contengono un elevato carico di solfuri, i quali vengono prodotti anche durante la degradazione di matrici organiche caratterizzate dall'aver un elevato contenuto proteico come i liquami suinicoli. Il solfuro non

ionizzato ( $\text{H}_2\text{S}$ ) è considerato più tossico per i metanogeni rispetto alla forma ionizzata ( $\text{HS}^-$ ).

- **Metalli pesanti.** I metalli pesanti che si rinvencono nei substrati da avviare a digestione anaerobica derivano da attività industriali, ad esempio le concerie e altre industrie di lavorazione dei metalli. I metalli pesanti solubili risultano essere molto più tossici all'ambiente di reazione rispetto a quelli insolubili [47]. La presenza dei solfuri nell'ambiente anaerobico favorisce la precipitazione degli ioni metallici in soluzione attraverso la formazione di metalli solforati insolubili, che precipitando riducono l'effetto tossico. Approssimativamente, 0.5 mg di solfuri sono necessari per far precipitare 1.0 mg di metalli pesanti. L'ordine di tossicità dei metalli pesanti è il seguente:  $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Zn}$ , con il ferro considerato molto più benefico che dannoso poiché va a ridurre la tossicità dei solfuri [48].

- **Acidi grassi a catena corta.** Il livello di VFA indica lo stato di salute di un sistema anaerobico finalizzato alla produzione di biogas. Durante la digestione anaerobica, la matrice organica complessa è idrolizzata e fermentata in composti a basso peso molecolare quali acidi grassi a catena corta (C-2-C-6). Questi includono principalmente acido acetico, propionico e butirrico e in minore quantità, acido isobutirrico, valerico, isovalerico e caproico. In un efficiente sistema di digestione anaerobica, la concentrazione di VFA nell'effluente è relativamente bassa e generalmente ricade nel range di 50-250  $\text{mg}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{L}$  [49]. Quando viene meno la relazione simbiotica tra acidogeni e metanogeni, si accumulano i VFA. L'inibizione dei metanogeni a causa della tossicità dovuta ai solfuri, dell'ammoniaca o ai metalli pesanti, unitamente ai cambiamenti nei fattori ambientali quali pH, temperatura e potenziale ossido-riduttivo, e delle condizioni che limitano i nutrienti, provoca un accumulo di acetato e idrogeno. Un'eccessiva pressione parziale di idrogeno inibisce gravemente i batteri che degradano l'acido propionico risultando pertanto in un accumulo di quest'ultimo. Diversi studi dimostrano che concentrazioni di VFA che superano i 2  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{L}$ , inibiscono i metanogeni, ma né l'acido acetico né l'acido butirrico a concentrazioni superiori di 10  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{L}$  inibiscono la formazione del metano a pH neutro. L'acido propionico risulta inibitorio alla concentrazione di 6  $\text{mg}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{L}$  a pH neutro. Una così alta concentrazione è improbabile che si trovi in un sistema di digestione anaerobica che opera a pH neutro [50]. Tuttavia se il valore di pH rimane nel range

ottimale di funzionamento, 6.8 e 8 la concentrazione di VFA sembra non influire sul processo.

#### 4.7 I principali parametri di processo della digestione anaerobica

Una buona conduzione del processo anaerobico in termini di efficienze di rimozione della sostanza organica e di produzione del biogas, prevede oltre ad un'attenta analisi dei principali parametri chimico-fisici del contenuto del reattore anche la definizione di alcuni parametri operativi. Quelli di maggiore interesse in termini operativi sono elencati di seguito.

- Il tempo medio di residenza idraulico, HRT (*Hdraulic Retention Time*), definito come il rapporto tra volume del digestore e la portata alimentata:

$$HRT = \frac{m_{digestore}^3}{Q_{ingresso}}$$

Tale parametro, in condizioni ideali, rappresenta il tempo di permanenza di ogni particella all'interno di un reattore. A livello reale rappresenta il tempo di permanenza medio per i vari elementi di fluido, che permangono per tempi diversi all'interno del reattore in relazione alla sua geometria e ad altri parametri caratteristici del reattore

- Carico organico volumetrico OLR (*Organic Loading Rate*) è rappresentativa della quantità di sostanza organica alimentata giornalmente per unità volumetrica del reattore. Tale parametro viene espresso dimensionalmente come:

$$OLR = \frac{kg_{CODalimento}}{m_{digestore}^3 d}$$

La produzione specifica di biogas è funzione del carico organico volumetrico applicato. Il valore del carico organico volumetrico da applicare varia in funzione del substrato in ingresso.

- La produzione specifica di gas, SGP, rappresenta la quantità di biogas che viene prodotta per quantità di sostanza volatile alimentata nel reattore:

$$SGP = \frac{Q_{Biogas\ prodotto}}{Q_{substrato\ alimentato} * COD_{substrato\ alimentato}}$$

Questo parametro è molto utilizzato per definire le rese dei processi di digestione anaerobica. In realtà, però, è strettamente correlato alla biodegradabilità del substrato trattato che alle proprietà del processo adottato.

- Il tempo medio di residenza dei fanghi, SRT (*Sludge Retention Time*) è dato dal rapporto tra la massa totale di solidi volatili presenti nel reattore e la portata di solidi estratta dal reattore:

$$SRT = \frac{m_{digestore}^3 * X_{Biomassa}}{W_{solidi\ volatili\ OUT}}$$

Se la quantità di biomassa prodotta per crescita cellulare è pari alla quantità estratta dal reattore, la concentrazione di biomassa attiva all'interno rimane costante nel tempo e si parla di condizioni di stato stazionario

- La velocità di produzione del biogas, GPR (*Gas Production Rate*) è definita come portata di biogas prodotto rispetto al volume del reattore ed al tempo:

$$GPR = \frac{Q_{Biogas}}{m_{digestore}^3 * d}$$

- L'efficienza di rimozione del substrato,  $\eta\%$ , può essere espressa in diversi modi sia a causa dei diversi parametri utilizzati per esprimere la concentrazione della sostanza organica. Se si considera la percentuale di COD rimosso, la più semplice relazione utilizzata è:

$$\eta[\%] = \frac{m_{sustrato}^3 * COD_{sustrato} - m_{digestato}^3 * COD_{Digestato}}{m_{sustrato}^3 * COD_{sustrato}}$$

## 4.8 Le tecnologie impiantistiche della digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo di tipo biochimico che richiede per una massimizzazione le rese di produzione a scopi energetici un'attenta gestione ed un utilizzo di adeguate tecnologie impiantistiche. Le tecnologie impiantistiche che rendono possibile il processo sono molteplici, ma in linea generale possiamo suddividerle in tre macro-categorie contraddistinte dalla percentuale di sostanza secca presente nel substrato:

- Digestione ad umido (*wet*), quando il substrato in digestione ha un contenuto di sostanza secca inferiore al 10%. Questa è la tecnica più diffusa, in particolare con i liquami zootecnici.



- Digestione a secco (*dry*), quando il substrato in digestione ha un contenuto di sostanza secca superiore al 20%.
- Digestione a semisecco (*semi-dry*), quando il substrato in digestione presenta valori intermedi di sostanza secca 15÷20%.

Inoltre le tecnologie di digestione si suddividono anche in funzione della temperatura di processo in: processi psicrofili, processi mesofili e processi termofili. Un'ulteriore suddivisione delle tecnologie impiantistiche riguarda la continuità del processo, possiamo trovare infatti:

- Processi continui, in cui la matrice fresca viene alimentata giornalmente e miscelata alla biomassa in digestione.
- Processi discontinui (o batch) in cui la matrice fresca entra nel processo senza mai entrare in contatto con le precedenti cariche di matrice sottoposte al processo di digestione.

Infine è possibile effettuare una suddivisione delle tecnologie impiantistiche in funzione degli stadi di funzionamento dei reattori:

- Sistemi monostadio: le fasi di fermentazione anaerobica (idrolisi, fermentazione e metanazione) avvengono contemporaneamente nei medesimi volumi di processo; in questi casi si ha una parzializzazione dei volumi di processo per aumentare i tempi di ritenzione e ridurre le criticità impiantistiche.
- Sistemi bi-stadio: in un primo volume di processo avviene la fase di idrolisi e la prima fase della fermentazione (acidogenesi), mentre nei secondi volumi di processo viene completata la fermentazione e avviene la metanazione.

#### 4.8.1 Tipologie reattoristiche per la digestione anaerobica

Di seguito verranno esposte le differenti tipologie di reattori utilizzate nei più comuni processi di digestione anaerobica.

- **Reattori Batch.** Nei reattori di tipo batch o SBR l'alimentazione avviene una tantum e non in continuo. Il reattore viene riempito e la biomassa inserita all'atto dell'alimentazione che funge da inoculo, inizia a degradare il substrato organico. La produzione temporale di biogas e la sua composizione non è pertanto costante nel tempo ma aumenta nella prima fase fino a raggiungere un massimo all'incirca in corrispondenza della metà del tempo di residenza. Successivamente la produzione di biogas si riduce fino ad arrestarsi del tutto. Al termine del processo,

il reattore viene svuotato e vengono lasciate solo piccole quantità di digestato che fungono da inoculo per il carico successivo. Lo schema di un reattore batch è riportato in figura 4.4.

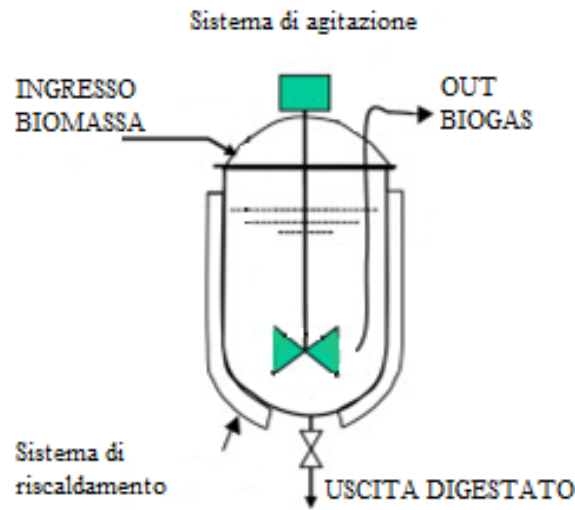


Figura 4.4 Schema di un reattore batch. Fonte: modificato da [68]

Generalmente i reattori batch presentano vantaggi nei bassi costi di esercizio e degli ausiliari meccanici, mentre svantaggi relativi alla discontinuità della produzione di biogas ed agli elevati costi di manutenzione.

- **Reattori plug-flow.** I reattori plug-flow o a flusso a pistone sono costituiti da vasche longitudinali miscelate e compartimentate, vengono generalmente utilizzati per trattare quantità modeste di reflui zootecnici. In una prima sezione del reattore longitudinale vi è l'accumulo e l'idrolisi del materiale sospeso mentre in una seconda sezione della vasca avviene la metanazione. Il passaggio tra la prima sezione e la seconda avviene per stramazzo. Lo schema di un reattore a pistone è in figura 4.5.

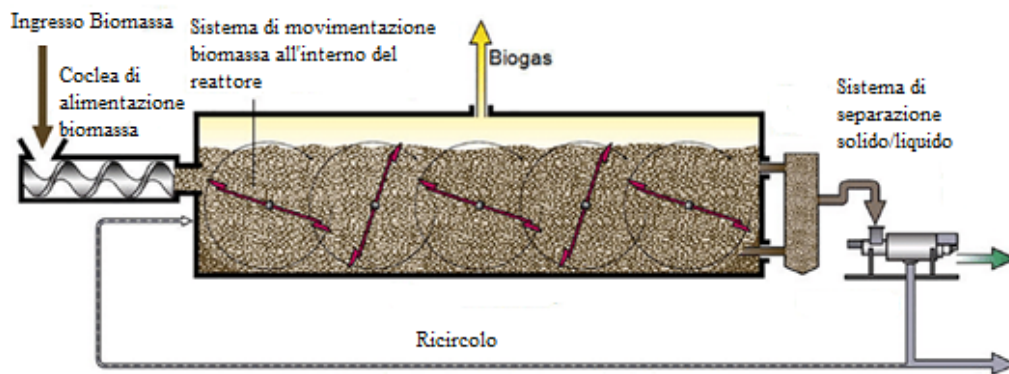
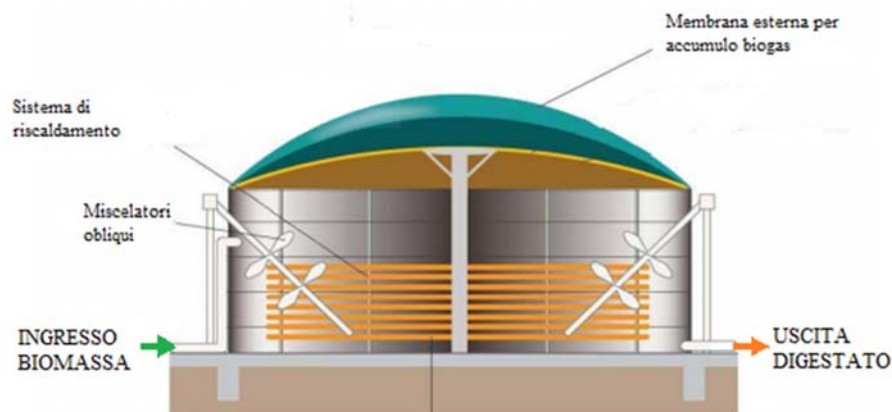


Figura 4.5. Sezione impianto plug-flow. Fonte: modificato da [81].

L'utilizzo di tali tecnologie è demandato principalmente al trattamento degli effluenti zootecnici e nella stabilizzazione dei fanghi dalla flottazione degli effluenti zootecnici. Per caratteristiche intrinseche nella tecnologia non sono atti a trattare reflui con un contenuto di solidi inferiore al 10%, in quanto possono essere soggetti a fenomeni di stratificazione. Un campo di applicazione dei reattori plug-flow che sta riscontrando particolare successo negli ultimi anni è il trattamento della FORSU. L'utilizzo di tale tecnologie infatti garantisce velocità di processo superiori rispetto ad un reattore completamente miscelato, risentendo in modo minore anche dell'eventuale presenza di materiale inerte.

- **Reattori CSTR** (*Continuous Stirrer Tank Reactor*). I reattori a completa miscelazione o CSTR rappresentano la tipologia più comune di reattori per la digestione anaerobica. Tale tipologia di reattori è idonea a trattare substrati con un tenore di secco fino al 20% e generalmente vengono utilizzati per la digestione anaerobica di reflui zootecnici, colture energetiche dedicate e scarti provenienti dall'agroindustria. Costruttivamente sono costituiti da vasche di forma cilindrica di altezza variabile, che possono essere interrate o semi-interrate. Sono dotati di un sistema di miscelazione e possono operare sia in condizioni di mesofilia che di termofilia. L'agitazione meccanica nei reattori CSTR è una tecnologia ben consolidata che garantisce una buona efficienza di degradazione del carico organico. La copertura della vasca che funge da gasometro può essere fissa, mobile o flottante. La prima configurazione è quella tipica nell'ambito della digestione dei substrati di provenienza agricola e di miscele di liquami di altri substrati. I principali svantaggi legati alla tecnologia CSTR sono legati agli elevati costi impiantistici e di gestione.



**Figura 4.6.** Schema di reattore CSTR per la digestione di reflui agroindustriali e zootecnici.

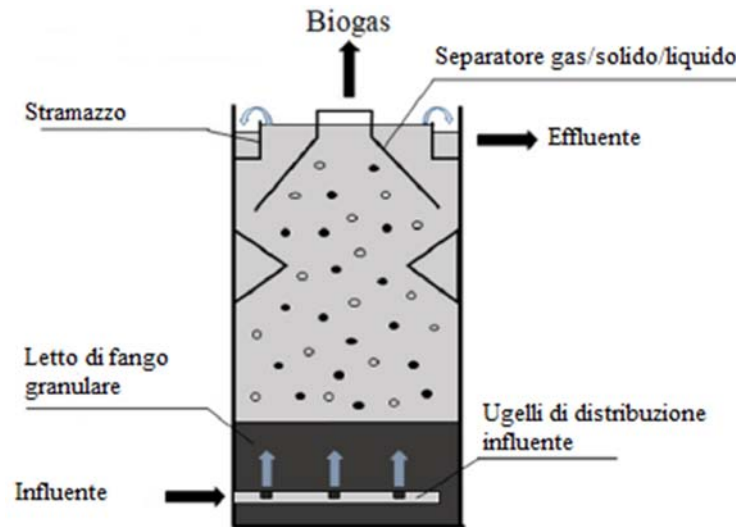
I criteri per il dimensionamento dei reattori a completa miscelazione prevedono l'utilizzo dei bilanci di materia e di energia caratterizzate e prevedono l'utilizzo di equazioni che tengono conto della cinetica di crescita della biomassa all'interno del reattore. Nei reattori CSTR, la concentrazione di sostanza organica tra il digestato ed il substrato presente nell'ambiente di reazione è assunta omogenea.

- **Reattori ad alto carico.** Per trattare reflui ad alto carico organico, generalmente si fa riferimento all'utilizzo di tecnologie impiantistiche che utilizzano un letto di biomassa immobilizzato all'interno del reattore. Tali tipologie reattoristiche consentono di trattare efficacemente reflui con bassa presenza di materiale particolato come siero caseario, percolati, reflui provenienti dall'industria casearia o reflui di distilleria. Le tipologie di reattori afferenti a tale tipologia di trattamenti sono principalmente i reattori a biomassa adesa, i reattori UASB ed i reattori MBR anaerobici.

- **Reattori a biomassa adesa.** Nei reattori a biomassa adesa il substrato organico fluisce attraverso uno strato di materiale solido, costituito da materiale inerte pietre o piccoli elementi in plastica, a cui aderisce la biomassa formando un biofilm microbico. Nel passaggio tra gli elementi attivi il substrato subisce il trattamento di degradazione ad opera dei batteri adesi. Tale tipologia di reattori possiedono un'area superficiale per unità di volume superiore a quella di altre tipologie di reattori permettendo un migliore trasferimento di massa. Tra le tipologie di reattori anaerobici a biomassa adesa troviamo: i reattori a biomassa adesa a letto fisso e flusso ascendente, reattori anaerobici a biomassa adesa a letto espanso e flusso ascendente, reattori anaerobici a biomassa adesa a letto fluidizzato, processi a biomassa adesa a flusso discendente. Di seguito verranno descritte le principali tecnologie

- **Reattori UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*).** In tale tipologia reattoristica la biomassa è in forma fioccosa o granulare ed è sospesa nel letto fluido del reattore. Il refluo influente viene distribuito sul fondo del reattore e si muove con flusso ascendente attraverso il letto di fango. Generalmente sono di forma cilindrica e si sviluppano maggiormente in altezza per garantire un maggiore

trattamento del refluo. A valle del reattore è presente un sedimentatore che consente il ricircolo della biomassa e per l'immissione del substrato fresco.



*Figura 4.7. Sezione reattore UASB. FONTE. Modificato da [57].*

La dimensione delle particelle di biomasse granulari risulta essere variabile tra 1 e 3 mm. Tali particelle conferiscono al fango granulare eccellenti caratteristiche di sedimentabilità ed ispessimento con bassi valori di SVI. Nella fase di avvio del reattore la formazione del fango granulare rappresenta una fase molto critica e i tempi necessari per una sua completa formazione possono anche essere necessari alcuni mesi. La formazione e la composizione del fango granulare dipende fortemente dalle caratteristiche del substrato alimentato all'impianto. Infatti la formazione degli aggregati granulari granulazione è favorita con substrati caratterizzati da elevate concentrazioni di carboidrati e di zuccheri. Di contro substrati ricchi in proteine generano una biomassa granulare con caratteristiche qualitative peggiori. Altri fattori in grado di influenzare la granulazione sono la velocità del flusso ascendente in regime di moto a pistone, il pH che dovrebbe mantenersi intorno la neutralità e la presenza di nutrienti con un rapporto COD:N:P di 300:5:1 e durante la fase stazionaria inferiore a 60:5:1. La velocità del flusso deve essere controllata in modo da consentire la rimozione del fango non in grado di granulare. Gli elementi critici nella progettazione dei sistemi sono il sistema di distribuzione dell'influente, del separatore gas-solidi e del sistema di scarico dell'effluente.

- **Reattori AF (Anaerobic Filter).** I reattori AF sono costituiti da uno o più letti verticali costituiti da un medium filtrante composto da rocce o materie plastiche, che fungono da supporto per l'adesione della biomassa anaerobica (Figura 4.8).

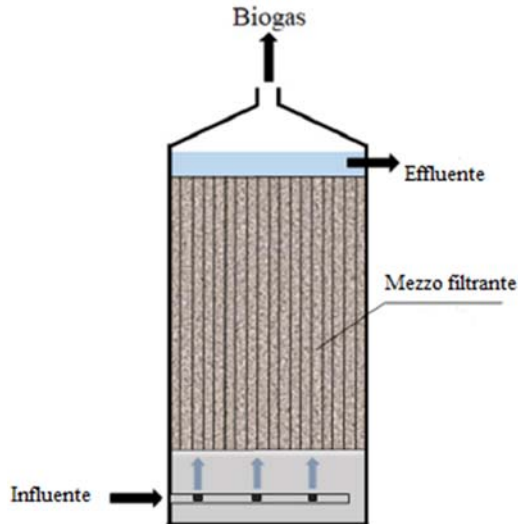


Figura 4.8. Sezione reattore AF. FONTE. Modificato da [57].

L'influente viene pompato verso l'alto, attraversa il medium su cui è adesa la biomassa, dove subisce il trattamento di degradazione [58,59]. I reattori AF mostrano buone efficienze di rimozione del substrato generando un effluente con un basso tenore di solidi sospesi, eliminando in tal senso la necessità di effettuare una sedimentazione successiva. Inoltre sono reattori che ben si adattano ai picchi di carico e mostrano una rapida ripresa dell'attività biologica al riavvio dopo un periodo di interruzione del processo anaerobico. Tale caratteristica risulta essere particolarmente favorevole in applicazioni su scala industriale contribuendo a ridurre i costi di costruzione, gestione e manutenzione [60].

- **Reattori EGSB (Expanded granular sludge bed).** I reattori a letto granulare espanso sono nati con la necessità di ottimizzare il contatto tra la biomassa sospesa e il refluo da trattare e superare problemi quali flussi preferenziali, zone morte e scorciatoie idrauliche che si possono verificare in reattori di tipo UASB [61,62]. Tali reattori funzionano con una maggiore velocità del flusso di refluo da trattare verso, ottenuta con un adeguato rapporto tra altezza/diametro dell'unità reattoristica e da un elevato ricircolo dell'effluente (Figura 4.9). In queste condizioni, la maggiore energia cinetica del liquido influente e la maggiore altezza del letto

granulare espanso, portano a prestazioni di rimozione della sostanza organica migliori rispetto a un reattore UASB convenzionale [63]. Per il loro principio di funzionamento, con elevate velocità di ricircolo, i reattori EGSB sono adatti a trattare reflui con un basso contenuto in solidi sospesi. Inoltre recenti studi inoltre hanno dimostrato che i reattori EGSB sono particolarmente idonei a trattare reflui anche in condizioni di basse temperature, pertanto risultano particolarmente adatti in zone del mondo non temperate [61].

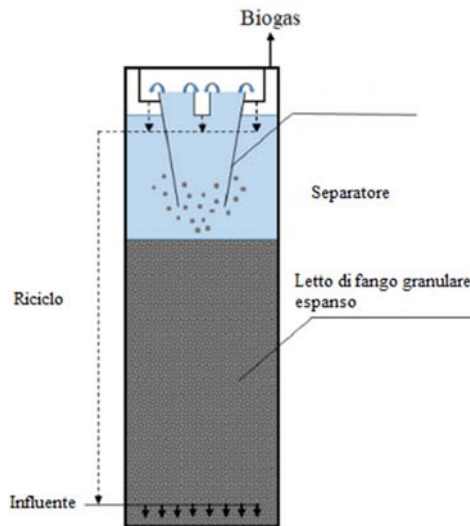


Figura 4.9. Sezione reattore EGSB. FONTE, modificato da [57].

- **Reattori ABR (Anaerobic baffled reactor).** I reattori ABR possono essere assimilati costruttivamente ad una serie di reattori UASB in serie. Costruttivamente gli ABR sono reattori compartimentati, in cui i vari setti sono divisi parzialmente da deflettori verticali sospesi e alternati in grado di dirigere il flusso del refluo verso l'alto e verso il basso da una sezione all'altra (Figura 4.10) [64].

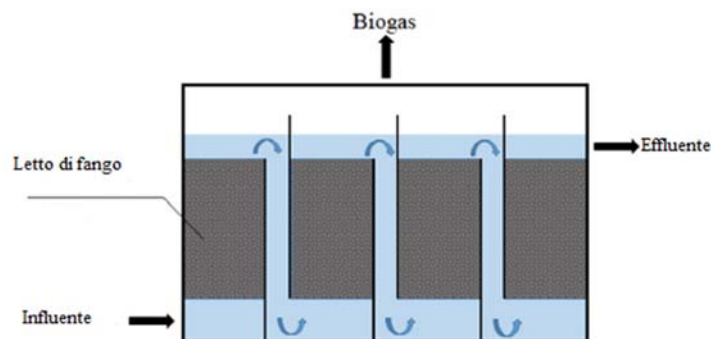


Figura 4.10. Sezione reattore ABR. FONTE, modificato da [57].

La biomassa sospesa viene mantenuta nella regione di deflusso di ciascun compartimento, ciò garantisce elevate prestazioni di rimozione della sostanza organica influente con un'esigua produzione di fango [58,61].

Lo sviluppo prevalentemente longitudinale dei reattori ABR gli consente di funzionare come un reattore a due fasi, con i processi di idrolisi e acidogenesi che avvengono nei primi setti e la metanogenesi nei secondi, consentendo di aumentare le rese di trattamento, rimozione e trasformazione della sostanza organica fino a 4 volte rispetto ai reattori UASB [66,67,68]. Altri vantaggi rispetto ad altri reattori anaerobici ad alta velocità includono una maggiore tolleranza ad elevati carichi organici volumetrici ed un'estrema tolleranza ai sovraccarichi organici.

- **Reattori anaerobici MBR (*Membrane Bio-Reactor*).** Mediante l'utilizzo di tali tecnologie si utilizzano delle membrane in cui viene trattenuta la biomassa. Il refluo è obbligato a passare tramite la biomassa e viene trattato. Generalmente viene utilizzato per trattare reflui con elevate concentrazioni di sostanza organica ma con portate limitate. Inoltre consentono di ottenere degli effluenti con una concentrazione di solidi sospesi molto ridotta. I potenziali vantaggi derivano dalla possibilità di incrementare la biomassa all'interno del reattore con conseguenti miglioramenti nella capacità di trattare carichi più elevati. Si possono avere inoltre aumenti dei tempi di residenza cellulare e massimizzare la cattura dei solidi sospesi tali da consentire miglioramenti qualitativi di trattamento dell'effluente [69].

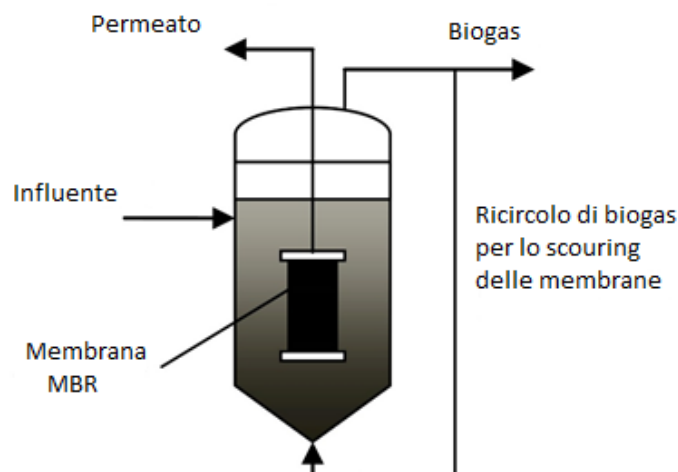


Figura. 4.11. Schema di impianto MBR. FONTE [69].

- **Processi in lagune anaerobiche coperte.** Le lagune anaerobiche vengono utilizzate per il trattamento di reflui industriali ad alto contenuto di inquinanti. I



tempi di residenza idraulica variano tra i 20 e 50 giorni [54]. Costruttivamente sono costruiti da vasche rettangolari della profondità compresa tra 5 e 10 metri, una lunghezza compresa tra i 30 ed i 60 metri ed una larghezza di circa 30 metri. Il fondo di tali lagune è completamente impermeabilizzato e dotato di una serie di tubazioni atte all'alimentazione del substrato.

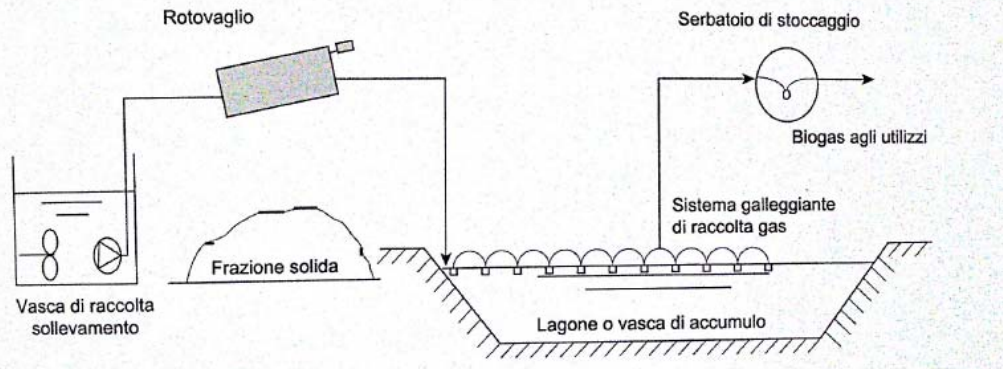


Figura 4.12. Esempio di schema di lagunaggio anaerobico. FONTE, [53]

Uno dei principali vantaggi consiste nella possibilità di alimentare alle lagune tipologie di substrati molto eterogenee. I costi di gestione e di manutenzione risultano essere molto contenuti e viste le dimensioni delle vasche consentono una elevata equalizzazione del carico in ingresso. Gli svantaggi principali consistono nell'ampia area richiesta e le basse efficienze di trattamento, così come i costi relativi alla manutenzione della membrana di copertura [53].

#### **4.9 Tecnologie innovative nel processo anaerobico: la digestione in pressione.**

Generalmente gli impianti di biogas convenzionali funzionano a pressione ambiente o con una leggera sovrappressione operativa di 10 mbar [70]. Anche i microrganismi presenti nella biomassa dei reattori ed introdotti dall'aggiunta di substrati e inoculi, normalmente prediligono un ambiente di crescita e sviluppo a pressione atmosferica. Tuttavia alcuni di essi possono adattarsi anche a condizioni particolarmente severe come i sedimenti marini, le sorgenti geotermiche e gli sfiati idrotermali sia superficiali che profondi [71]. Infatti contrariamente ad alcuni ceppi metanigeni piezosensibili che si sviluppano durante il processo digestivo, la maggior parte di essi è piezotollerante o addirittura piezofilo, il che significa che

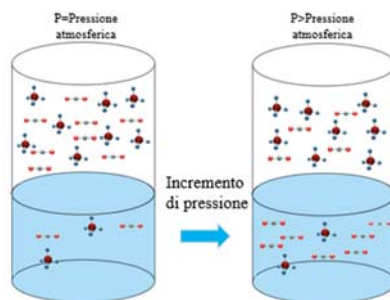
sono in grado di crescere a pressioni superiori alla pressione atmosferica [72]. In particolare alcuni di essi come i ceppi di *Methanococcus thermolithotrophicus* sono stati isolati in acque oceaniche profonde a pressioni da 100 bar a 1030 bar e studi successivi ne hanno dimostrato la crescita con pressioni fino a 500 bar [73,74]. Con tale sfondo teorico è stata sviluppata negli ultimi anni la digestione anaerobica in pressione [75,76]. In quest'ultima, la pressione operativa all'interno del reattore aumenta in modo graduale ed autonomo per effetto della produzione di biogas. L'uscita del biogas prodotto nel reattore viene permessa solo se viene raggiunta la pressione operativa desiderata. Uno dei principali effetti dell'aumento di pressione all'interno del reattore è legato alla maggiore solubilità dei gas presenti; infatti all'aumentare della pressione aumenta proporzionalmente la pressione parziale della CO<sub>2</sub> e del CH<sub>4</sub> prodotti in accordo con la legge di Henry (Eq 4. 20).

$$Eq\ 4.20 \quad p = K_H C$$

Dove:

- $p$  è la pressione parziale del composto nel gas, [bar].
- $K_H$  è la costante di Henry del singolo composto [g/L bar].
- $C$  è la concentrazione nella frazione liquida del composto [g/L].

Poiché il metano è caratterizzato da una solubilità molto bassa, rimane in fase gassosa [77]. Il biossido di carbonio invece, ha una solubilità che aumenta considerevolmente con l'aumentare della pressione parziale e conseguentemente si solubilizza maggiormente (Figura 4.13). Per tale effetto il biogas prodotto risulta essere maggiormente ricco in CH<sub>4</sub> e caratterizzato da un potere calorifico maggiore [78], Recenti studi sulla digestione in pressione hanno mostrato come è possibile ottenere un contenuto di CH<sub>4</sub> fino all'87% a 5.9 bar in reattori funzionanti in continuo e addirittura del 95% con pressioni di esercizio fino a 90 bar in test batch [75,79].



**Figura 4.13.** Effetto dell'aumento di pressione sulla solubilità della CO<sub>2</sub> e del CH<sub>4</sub>, in accordo alla legge di Henry.

Uno degli effetti legati alla maggiore quantità di CO<sub>2</sub> solubilizzata è la formazione dell'acido carbonico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e dei carbonati (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Tale aumento di protoni in soluzione ha come effetto la riduzione del pH. Infatti recenti studi sulla digestione in pressione mostrano un calo significativo del valore di pH da 7.2 a 6.5 con pressioni di esercizio che vanno da 1 a 9 bar [80].

## Bibliografia

- [1] Henze M., Harremoës P., “*Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactor- a literature review.*” Water Science Technologies (1983), Vol.15 n°101.
- [2] Van Haandel A.C., Lettiga G. “*Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with hot climate.*” Jon Wiley & Sons, Chichester, England, 1994.
- [3] Gujer W., Zehnder A.J., “*Conversion processes in anaerobic digestion.*” Water Science Technologies (1983), Vol.15, Pages, 127-167.
- [4] Zinder S.H. Conversion of acetic acid to methane by thermophiles. In anaerobic digestion, pp 1-12. Atti del quinto simposio internazionale sulla digestione anaerobica, Bologna 1988.
- [5] Speece R. E. “*Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatments.*” Archea Press, Nashville TN, USA.
- [6] McCarty P.L. “*Anaerobic waste treatment fundamentals.*” Public Works (1964), Pages, 91-95
- [7] Mackie R.L., Bryant M.P. “*Metabolic activity of fatty acids oxidising bacteria and the contribution of acetate, propionate, butyrate and CO<sub>2</sub> to methanogenesis in cattle waste at 40-60 °C.*”, Applied Environmental Microbiology (1981), Vol 40, Pages,1363-1373.
- [8] Sawyer C.N., McCarty P.L., Parkin G.F. Chemistry for Environmental Engineering and Science, quinta edizione McGraw-Hill Companies, Inc., N.Y. USA, 2003.
- [9] Novaes R.F.V., “*Microbiology of anaerobic digestion.*”, Water Science Technologies, (1986), Vol.18, n°12, Pages 1-1.
- [10] Hungate R.E. “*Hydrogen as intermediate in a rumen fermentation.*” Archea Microbiology (1967), Vol.59, Pages, 158-164.
- [11] Pohland F.G. Anaerobic treatment: Fundamental concept, application, and new horizon. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal waste, Technomic Publishing Co. Lancaster USA 1992.
- [12] McCarty P.L., Smith D.P. “*Anaerobic wastewater treatment.*” Environmental Science Technologies, (1986), Vol.20, n°12, Pages, 200-1206.
- [13] Ahring B.K., “*Perspectives for anaerobic digestion.*” Biomethanation, (2003), Pages, 1-30.
- [14] Novaes R.F. “*Microbiology of anaerobic digestion*”, Water Science Technology, (1986) Vol.18, n°12, Pages 1-14.
- [15] Chartrain M., Zeikus J.G. “*Microbial ecophysiology of whey biomethanation: intermediary metabolism of lactose degradation in continuous culture*”. Applied and Environmental Microbiology (1986), Vol.51, n°1, Pages 180-187,
- [16] Kim, In S., et al. “*Kinetics of Acetogenesis and Methanogenesis in Anaerobic Reactions under Toxic Conditions.*” Water Environment Research, (1994), Vol.66, n°2, pages 119–132.
- [17] Boone D.R., Whitman W.B., Rouvière P. Diversity and Taxonomy of Methanogens. Chapman & Hall Microbiology Series (1993),
- [18] Lei L., Qin H., Yao M., Xiaoming W., Xuya P., “*Dynamics of microbial community in a mesophilic anaerobic digester treating food waste: Relationship between community structure and process stability*”. Biores. Technology, (2015) Vol.189, Pages 113-120.

- [19] Chynoweth D.P., Owens J. M. Legrand R., “*Renewable methane from anaerobic digestion of biomass, Renewable Energy.*” (2001), Vol.22, n° 1–3, Pages 1-8.
- [20] Wang Y., Zhang Y., Wang J., Meng L., “*Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria.*” *Biomass and Bioenergy*, (2009) Vol.33, n°5, Pages, 848-853.
- [21] Garcia J.L, Patal B.K.C, Ollivier B., “*Taxonomic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of Methanogenic Archaea.*” *Anaerobe*, (2000) Vol.6, n°4, Pages 205-226.
- [22] Santosh Y., Sreekrishnan T.R., Kohli S., Rana V., “*Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques a review.*” *Bioresource Technology*, (2004) Vol.95, n° 1, Pages 1-10.
- [23] Buswell A. M., Mueller H. F., “*Mechanism of Methane Fermentation.*” *Industrial & Engineering Chemistry* (1952), Vol.44, n°3, Pages 550-552
- [24] Reith J.H., Wijffels R.H., Barten H., *Bio-methane & Bio-hydrogen Status and perspectives of biological methane and hydrogen production.* ISBN: 90-9017165-7, (2003).
- [25] Lettinga G., L.W. Hulshoff P. Zeeman G., *Lecture notes: Biological Wastewater Treatment; Part I Anaerobic Wastewater Treatment.* 1999, Wageningen University and Research: Wageningen, The Netherlands.
- [26] IEA, *Biogas from Municipal solid waste - Overview of systems and markets for anaerobic digestion of MSW.* 1994, IEA Bioenergy agreement.
- [27] Lettinga G., Rebac S., Zeeman G., “*Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment.*” *Trends in Biotechnology.* (2001). Vol.19, n°9, Pages 363–370.
- [28] Baere, L.D., “*Anaerobic Digestion of solid waste: state-of-the-art.*” *Water Science and Technology*, (2000), Vol41, n° 3, Pages 283-290.
- [29] Grady C.P.L., Daigger G.T. Lim H.C. “*Biological wastewater treatment,*” II edition Marcel Dekker Inc, NY 1999.
- [30] Lay J.J., Li Y.Y., Noike T., “*Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion.*” *Water Research*, (1997) Vol.31, n°6, Pages 1518-1524.
- [31] Angelidaki I., Chen X., Cui J., Kaparaju P., Ellegaard L., “*Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of household municipal solid waste: Start-up procedure for continuously stirred tank reactor.*” *Water Research*, (2006), Vol.40, n°14, Pages 2621-2628.
- [32] Khanal, S.K. “*Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications.*” Wiley-Blackwell, Oxford, UK; John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 161-188, (2008)
- [33] Morgan J.W., Goodwin J.A.S., Wase D.A.J., Forster C.F. “*The effects of using various types of carbonaceous substrate on UASB granules and on reactor performance.*” *Biological Wastes*, (1990), Vol.34, n° 1, Pages 55-71.
- [34] Greben H.A., Maree J.P., Singmin Y., Mnqanqeni S. “*Biological sulphate removal from acid mine effluent using ethanol as carbon and energy source.*” *Water science and technology*, (2000). Vol.42, n°3-4, Pages 339-344.
- [35] Möller K., Müller T., “*Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review.*” *Engineering in Life Sciences*, (2012), Vol.12, n°3, Pages 242-257.
- [36] Acharya B.K., Mohana S., Madamwar D., “*Anaerobic treatment of distillery spent wash— A study on upflow anaerobic fixed film bioreactor.*” *Bioresource technology*, (2008), Vol.99, n°11, Pages 4621-4626.
- [37] Karakashev D., Batstone D.J., Angelidaki I., “*Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors.*” *Applied Environmental Microbiology* (2005), Vol.71, n°1, Pages 331-338.
- [38] Schönheit P., Moll J., Thauer R. K. “*Nickel, cobalt, and molybdenum requirement for growth of Methanobacterium thermoautotrophicum.*” *Archives of Microbiology*, (1979), Vol.123, n°1, Pages 105-107.

- [39] Gustavsson J., Yekta S.S., Sundberg C., Karlsson A., Ejlertsson J., Skyllberg U., Svensson B.H. "Bioavailability of cobalt and nickel during anaerobic digestion of sulfur-rich stillage for biogas formation." *Applied energy*, (2013), Vol.112, Pages 473-477.
- [40] Weijma J., Stams A.J.M. "Methanol conversion in high-rate anaerobic reactors." *Water Science and Technology*, (2001), Vol.44, n°8, Pages 7-14.
- [41] Gallert C., Bauer S., Winter J.J.A.M., "Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population." *Applied Microbiology and Biotechnology*, (1998), Vol50, n°4, Pages 495-501.
- [42] Angelidaki I., Ahring B.K., "Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature." *Water Research*, Vol28, n°3, Pages 727-731.
- [43] De Baere L.A., Devocht M., Van Assche P., Verstraete W., "Influence of high NaCl and NH<sub>4</sub>Cl salt levels on methanogenic associations." *Water Research*, (1994), Vol.18, n°5, Pages 543-548.
- [44] Hansen K.H., Angelidaki I., Ahring B.K. "Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia." *Water research*, (1998), Vol 32, n°1, Pages 5-12.
- [45] Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., "Inhibition of anaerobic digestion process: a review." *Bioresource technology*, (2008), Vol99, n° 10, Pages 4044-4064.
- [46] Sung, S., & Liu, T. "Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion." *Chemosphere*, (2003). Vol. 53, n° 1, Pages 43-52.
- [47] Stronach S. M., Rudd T., & Lester J. N. "Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment (Vol. 2)". Springer Science & Business Media. (2012).
- [48] Hayes T.D., & Theis T.L., "The distribution of heavy metals in anaerobic digestion." *Journal Water Pollution Control Federation* (1978), Pages 61-72.
- [49] Lund P.D., Byrne J., Berndes G.O.R.A.N., Vasalos I. A. *Advances in Bioenergy*. John Wiley & Sons (2016).
- [50] Yenigün, O., Demirel, B., "Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review." *Process Biochemistry*, (2013), Vol.48 n° 5-6, Pages 901-911.
- [51] Madigan M. T., & Martinko J. M. (2006). *Microorganisms and microbiology*. Brock biology of microorganisms. 11 th ed. Upper Saddle River, New Jersey (NJ): Pearson Prentice Hall, 1-20.
- [52] Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 2003.
- [53] Vismara R., Canziani R., Malpei F., Piccinini S., *Biogas da agrozootecnica e agroindustria*, Dario Flacco editore s.r.l ISBN 978-88-579-0020-9, (2011).
- [54] Arecco F., Ghelardi G.P., *Biometano da Biogas - Manuale per la progettazione, autorizzazione e gestione degli impianti*. Edizioni Ambiente ISBN 978-88-662-7236-6, (2018).
- [55] Masotti L., *Depurazione delle acque. Tecniche ed impianti per il trattamento delle acque di rifiuto*. Edagricole-New Business Media, 2011.
- [56] Piccinini S., Bonazzi G., Fabbri C., Sassi D., Shiff M.C., Soldano M., Verzellesi F., *Energia da biogas prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto*, Manuale pratico, C.R.P.A. Centro ricerche produzioni animali, Editore AIEL- Padova 2007.
- [57] Stazi V., Tomei M. C., "Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: State of the art, innovative technologies and future perspectives." *Science of the Total Environment*, (2018), Vol.635, 78-91.
- [58] Bajpai P., "Anaerobic reactors used for waste water treatment." *Anaerobic Technology in Pulp and Paper Industry*. Springer (2017), Pages 37–53
- [59] Switzenbaum M.S., "Anaerobic fixed film wastewater treatment." *Enzymatic Microbiology Technology* (1983), Vol.5, Pages 242–250.
- [60] Manariotis I.D., Grigoropoulos S.G., "Municipal-wastewater treatment using up flow anaerobic filters." *Water Environmental Research* (2006), Vol.78, Pages 233–242.

- [61] Gömec C.Y., “High-rate anaerobic treatment of domestic wastewater at ambient operating temperatures: a review on benefits and drawbacks.” *Journal of Environment Science and Health*, (2010), Vol.45, Pages 1169–1184.
- [62] Rinzema A., van Veen H., Lettinga G., “Anaerobic digestion of triglyceride emulsions in expanded granular sludge bed reactors with modified sludge separators.” *Environmental Technology* (1993), Vol.14, Pages 423–432.
- [63] Van Haandel A., Kato M.T., Cavalcanti P.F.F., Florencio L., “Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater.” *Environmental Science Biotechnology* (2006), Vol.5, Pages 21–38.
- [64] Chinwetkitvanich S., Ruchiraset A., “The anaerobic baffled reactor (ABR): performance and microbial population at various COD loading rates.” *International Journal Geomate* (2017), Vol.12, Pages, 78–84.
- [65] Tomei M.C., Di Pinto A.C., Limoni N., Rozzi A., “Calibration of an automatic instrument for bicarbonate monitoring.” *Environmental Technology* (1994), Vol.15, Pages 363–372.
- [66] Barber W.P., Stuckey D.C., “The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review.” *Water Reserch* (1999), Vol.33, Pages 1559–1578.
- [67] Rozzi A., Di Pinto A.C., Limoni N., Tomei M.C., “Start-up and operation of anaerobic reactors with bicarbonate control.” *Biores. Technology* (1994), Vol.48, Pages 215–219.
- [68] Alexandre C.D., Costin S.B., Anton A.K., “Integrated Design and Simulation of Chemical Processes II edition.” Elsevier (2014), Vol.13, Pages 449-488.
- [69] Chang S. “Anaerobic Membrane Bioreactors (AnMBR) for Wastewater Treatment.” *Advances in Chemical Engineering and Science* (2014), Vol.4, Pages 56-61.
- [70] Köppel W., Götz M., Graf F., “Biogas upgrading for injection into the gas grid.” *GWF Gas Erdgas* (2009), Vol.150, Pages, 26-35.
- [71] Jones W.J., Nagle D.P., Whitman W.B., “Methanogens and the diversity of archaeobacteria.” *Microbiology Review* (1987), Vol.51, Pages 135-177.
- [72] Abe F, Horikoshi K. “The biotechnological potential of piezophiles.” *Trends Biotechnology* (2001), Vol.19, Pages, 102-108.
- [73] Bartlett DH. “Pressure effects on in vivo microbial processes.” *BBA Protein Structure Molecular Enzymology* (2002), Vol.1595, Pages, 367e81.
- [74] Bernhardt G., Jaenicke R., Lüdemann H.D., Konig H, Stetter K.O. “High pressure enhances the growth rate of the thermophilic archaeobacterium *Methanococcus Thermolithotrophicus* without extending its temperature range.” *Applied Environmental Microbiology* (1988), Vol.54, Pages 1258-1261.
- [75] Lindeboom R.E.F.; Feroso F.G.; Weijma J.; Zagt K.; van Lier J.B., “Autogenerative high pressure digestion: Anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system.” *Water Science Technology* (2011), Vol.64, Pages 647–653.
- [76] Chen Y., Röbller, B., Zielonka S.; Lemmer A.; Wonneberger A.M., Jungbluth T., “The pressure effects on two-phase anaerobic digestion.” *Applied Energy* (2014), Vol.116, Pages, 409–415.
- [77] Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J., “Low pressure solubility of gases in liquid water.” *Chemical Review* (1977), Vol.77, n° 2, Pages, 219-262.
- [78] Gevantman L.H. Section 5: solubility of selected gases in water. In: Haynes WM, editor. *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: Taylor & Francis; 1992. p. 82-83.
- [79] Lemmer A., Chen Y., Wonneberger A.M., Graf F., Reimert R., “Integration of a water scrubbing technique and two-stage pressurized anaerobic digestion in one process.” *Energies* (2015), Vol.8, Pages, 2048-2065.
- [80] Liu C., Yuan X., Zeng G., Li W., Li J., “Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste.” *Bioresource Technology* (2008), Vol.99, Pages 882-888.
- [81] Mohanakrihnan L., Chettiyappan V., “Management strategies for anaerobic digestate of organic fraction of municipal solid waste: Current status and future prospects” *Waste Management & Research* (2019), Vol 37, n°1, Pages 27-39.

## CAPITOLO 5

### 5.1 Introduzione

La gassificazione è un processo termochimico attraverso il quale le biomasse, vengono convertite in fuels gassosi e chemicals riutilizzabili. Processi termochimici legati alla gassificazione sono: la pirolisi, l'ossidazione parziale e l'idrogenazione. Anche la combustione converte materiali carboniosi in prodotti gassosi, tuttavia esistono delle differenze sostanziali con la gassificazione. Infatti, con la combustione si ha la rottura dei legami chimici per la produzione di calore in ambienti ossidanti che cedono calore, mentre con la gassificazione, che ha luogo in ambienti fortemente riducenti che tendono ad assorbire calore, i legami chimici vengono intrappolati e convertiti in prodotti gassosi e liquidi [1]. Inoltre, lo scopo della gassificazione non è solo la conversione energetica di una biomassa, ma anche quella di creare chemicals riutilizzabili. Generalmente una biomassa è composta da biopolimeri quali cellulosa, emicellulosa, lignina, e piccole percentuali di altre sostanze, tra cui minerali e molecole organiche. I processi termochimici di trasformazione aggiungono idrogeno e sottraggono carbonio dalla biomassa per generare un gas o un liquido con un alto rapporto idrogeno-carbonio. Più in particolare, il processo di gassificazione, applicabile a biomasse solide o liquide, porta all'ossidazione parziale della sostanza organica per produrre un gas sintetico. Infatti le principali reazioni coinvolte nel processo, sia esotermiche che endotermiche [2,3,4], portano alla produzione di specie gassose quali CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e idrocarburi gassosi [5], ed anche di piccole quantità di composti in fase solida chiamati *char*, idrocarburi pesanti facilmente condensabili chiamati *tars* e ceneri. Nei processi di gassificazioni convenzionali, si ha l'impiego di aria, ossigeno e vapore d'acqua come medium di reazione raggiungendo elevate rese di conversione per biomasse secche. Tuttavia, in presenza di biomasse umide la gassificazione risulta alquanto inefficiente. Infatti, la principale di tale inefficienza è imputabile all'acqua contenuta nella biomassa che deve essere asportata per evaporazione prima che lo stadio di gassificazione abbia inizio con un consumo di energia di circa 2260 kJ/kg<sub>acqua</sub>, [1]. Studi di letteratura mostrano come l'efficienza di gassificazione si riduce dal 67% al 27% se il contenuto d'acqua nell'alimentazione

aumenta del 50%, [6]. Per risolvere tale problematica una tecnica che desta un interesse sempre maggiore e che rappresenta una nuova frontiera della gassificazione delle biomasse umide è la gassificazione idrotermica supercritica, (SCWG, *Supercritical Water Gassification*).

## 5.2 Gassificazione idrotermica delle biomasse

Nei processi di gassificazione l'efficienza globale del processo è fortemente influenzata dal grado di umidità caratteristico delle biomasse utilizzate. Infatti l'efficienza di un sistema di gassificazione si riduce drasticamente se il contenuto di acqua nell'alimentazione aumenta supera il 15% del peso totale [7,8]. Tuttavia dalla metà degli anni settanta diversi studi hanno mostrato come era possibile decomporre termochimicamente composti organici mediante la loro ossidazione in acqua supercritica (SCWO, *Supercritical Water Oxidation*). Infatti nella SCWO i gas che vengono prodotti come l'ossigeno e il diossido di carbonio sono altamente miscibili in condizioni supercritiche e sono tali da permettere reazioni in grado di ossidare le molecole organiche decomponendo completamente rifiuti pericolosi altrimenti difficilmente trattabili [9,10].

Dallo studio sull'utilizzo delle tecniche di ossidazione si è passati negli anni ad una maggiore definizione delle tecnologie di gassificazione supercritica anche su matrici acquose. La naturale evoluzione è stata l'utilizzo di tali tecniche di gassificazione idrotermiche con biomasse umide. La loro adozione rappresenta, infatti, una promettente alternativa nel trattamento delle biomasse umide, con ottime rese di conversione gassosa, attuabili senza la necessità di effettuare essiccamento o trattamenti preventivi, necessari invece nelle normali tecnologie di gassificazioni convenzionali. La gassificazione idrotermica supercritica converte completamente il materiale organico in un gas di sintesi costituito essenzialmente da H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO, (Syngas) senza necessità di ulteriori operazioni di reforming.

Un ulteriore vantaggio è rappresentato dalla completa separazione nella fase liquida in uscita dal processo degli eventuali composti inorganici presenti nella biomassa, essendo questi ultimi praticamente inerti nelle condizioni di reazione.

Come avviene nei processi di gassificazione convenzionali, anche nei processi di gassificazioni in condizioni supercritiche vi è la necessità di avere un medium di



reazione per consentire la conversione delle biomasse in prodotti gassosi e/o liquidi. Nel caso della gassificazione idrotermica il medium è costituito da acqua a temperatura e pressione tali da raggiungere condizioni prossime o al di sopra del suo punto critico [10].

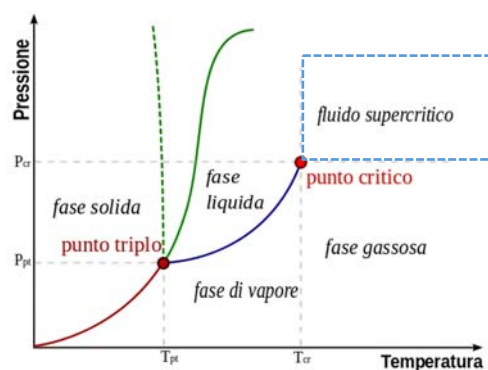
Le tecnologie di decomposizione idrotermica attualmente messe a punto sono [11]:

- **SCWG:** la gassificazione in acqua supercritica.
- **CSCWG:** la gassificazione in acqua supercritica catalizzata
- **SCWO:** l'ossidazione in acqua supercritica

In condizioni supercritiche le proprietà dell'acqua risultano essere eccellenti per il trattamento delle biomasse umide. Infatti il comportamento di tale medium varia passando da solvente polare a non-polare. Di conseguenza i composti organici risultano facilmente miscibili e il processo di decomposizione termochimico si svolge con maggiore facilità [12]. Nel processo di gassificazione con acqua supercritica solo una piccola parte dell'acqua partecipa alle reazioni mentre quella in eccesso, che agisce da solvente, viene riscaldata nel processo. Dal momento che si ottengono rendimenti di gassificazione migliori a concentrazioni più elevate di acqua, il recupero di energia dalle correnti in uscita dalle apparecchiature è una componente essenziale a garantire la sostenibilità del processo [13].

### 5.2.1 Proprietà ed applicazioni dell'acqua supercritica.

Le condizioni supercritiche si realizzano quando l'acqua è portata al di sopra delle sue condizioni critiche ovvero una temperatura  $T_C$  superiore a  $374.29^\circ\text{C}$  e una pressione  $P_C$  superiore a  $22.089\text{ MPa}$ , [1] (Figura 5.1).



**Figura 5.1.** Diagramma di fase dell'acqua, con la regione supercritica in evidenza. FONTE immagine modificata da [1].

Dalla figura si evince che all'aumentare della temperatura a cui è soggetta l'acqua, la pressione richiesta per mantenerla in uno stato liquido è sempre maggiore. Tuttavia oltre il punto critico la linea il comportamento non è più ben identificabile e non è più possibile la distinzione tra la fase liquida e la fase gassosa. Infatti il comportamento che manifesta l'acqua quando è riscaldata oltre la sua pressione critica è quello di una continua transizione da uno stato liquid-like ad uno vapor-like. Tale transizione avviene senza dispendio energetico, al contrario di quanto accade in condizioni subcritiche. Al di sopra della pressione critica, non esiste una temperatura di saturazione con la quale discernere lo stato liquido da quello vapore. Tuttavia, per valori di pressione maggiore di quella critica, è pratica comune riferirsi ad una temperatura, nota come temperatura pseudo-critica, univoca per ogni valore di pressione. La temperatura pseudo-critica ( $T_{SC}$ ) è caratterizzata da un forte innalzamento del calore specifico del fluido ed essa è solitamente stimata attraverso la seguente equazione empirica [14].

$$Eq. 5.1 \quad T^* = (P^*)^F$$

$$Eq. 5.2 \quad F = 0.1248 + 0.01424P^* - 0.026P^{*2}$$

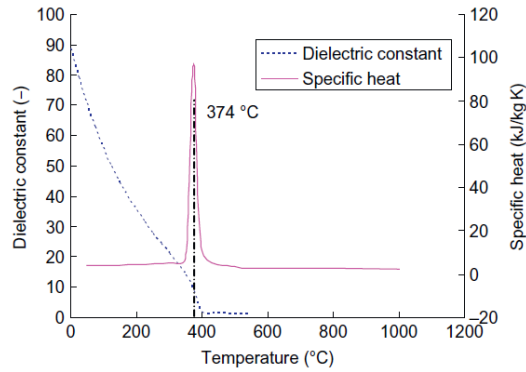
$$Eq. 5.3 \quad T^* = \frac{T_{SC}}{T_C}; P^* = \frac{P}{P_C}$$

Dove

- $P_C$  è la pressione critica dell'acqua pari a 22.089 MPa.
- $T_C$  è la temperatura critica dell'acqua pari a 374.29 °C.
- $T_{SC}$  è la temperatura pseudocritica alla pressione  $P > P_C$ .

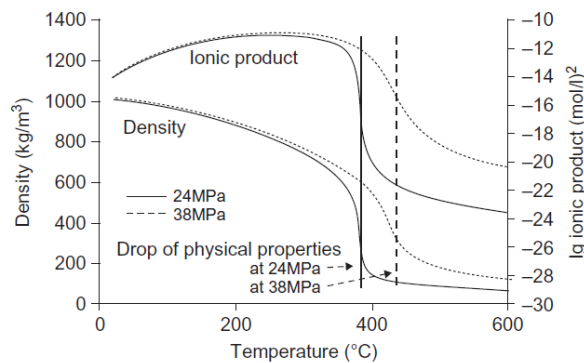
Il punto critico segna un cambiamento significativo delle proprietà termofisiche dell'acqua. Infatti il calore specifico in prossimità del punto critico registra un improvviso aumento seguito da una brusca riduzione. Si registra inoltre anche una riduzione della conduttività termica che passa da valori di 0.330 W/mK a 400°C a valori di 0.176 W/mK a temperature di 425°C (Figura 5.2). Alle condizioni critiche anche la viscosità molecolare diminuisce salvo poi aumentare quando la temperatura supera la soglia critica. Al di sopra di tale soglia l'acqua subisce una sostanziale modificazione nella sua natura di solvente a causa della perdita del legame idrogeno. La costante dielettrica diminuisce da un valore di 80, in condizioni ambientali, a circa 10 nel punto critico. Pertanto l'acqua che in condizioni ambientali è un solvente altamente polare, nel suo stato supercritico diventa un solvente non polare simile al benzene. Tali condizioni pertanto rendono

l'acqua un buon solvente per le molecole organiche non polari, quali la lignina e i carboidrati, che mostrano una scarsa solubilità in acqua subcritica. Inoltre molte sostanze ioniche quali i sali inorganici risultano insolubili in acqua supercritica [15].



**Figura 5.2.** Costante dielettrica e calore specifico in funzione della temperatura, FONTE [1].

Visualizzando la figura 5.3, è possibile notare come in prossimità del suo punto critico l'acqua abbia un prodotto ionico maggiore rispetto alle condizioni ambiente. Grazie all'alto contenuto di ioni, l'acqua risulta un buon medium per reazioni organiche acido o base-catalizzate [16]. Tuttavia oltre il punto critico il prodotto ionico si abbassa drasticamente e l'acqua perde la caratteristica di ottimo medium per le reazioni ioniche. L'acqua supercritica possiede eccellenti proprietà di trasporto: la densità, la bassa viscosità, la bassa tensione superficiale e l'elevata diffusività ne sono la dimostrazione più immediata. In particolare gli alti valori di diffusività consentono un rapido accesso nei pori della biomassa con conseguenti velocità di reazione molto spinte. Tutto ciò, unito alla possibilità di condurre l'intero processo in una fase omogenea, con resistenze al trasporto di materia molto ridotte e ottime solubilità delle sostanze organiche reagenti, facilita il mescolamento del sistema reagente fino al raggiungimento di elevate conversioni.



**Figura 5.3.** Densità e Prodotto Ionico in funzione della temperatura. FONTE [17].

Nella tabella seguente sono riassunte alcune delle proprietà dell'acqua in condizioni supercritiche (Tabella 5.1).

Proprietà	U.M.	Acqua Subcritica	Vapore	Acqua Supercritica
Temperatura	[°C]	25	150	400
Pressione	[MPa]	0,1	0,1	30
Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	997	0,52	358
Viscosità dinamica	[kg/m s] x10 <sup>6</sup>	890,8	14,19	43,83
Diffusività	[m <sup>2</sup> /s]	~1,0 x10 <sup>-9</sup>	~1,0 x10 <sup>-5</sup>	~1,0 x10 <sup>-8</sup>
Costante dielettrica		78,46	1,0	5,91
Conducibilità termica $\lambda$	[W/m K]	0,607	0,029	0,330
Numero di Prandtl, Pr = $C_p \mu / \lambda$		6,13	0,97	3,33

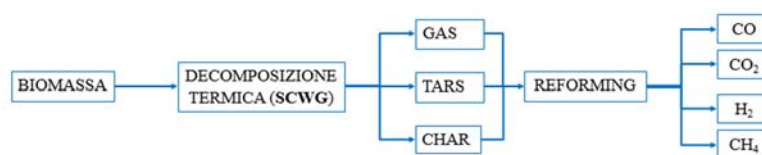
**Tabella 5.1.** Principali proprietà chimico-fisiche di acqua, vapore e SCW. FONTE [1].

### 5.2.2 Il processo di gassificazione in acqua supercritica.

I processi termochimici che operano in condizioni supercritiche per la conversione della biomassa in energia sono sostanzialmente tre, ciascuno caratterizzato da differenti condizioni operative e di prodotti recuperabili. Essi sono:

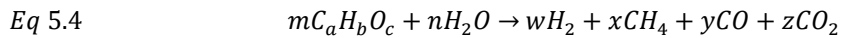
- Liquefazione: al di sopra della pressione critica (22.1 MPa) e in prossimità della temperatura critica (300 - 400 °C) con prodotti principali costituiti da di una fase idrocarburica liquida;
- Gassificazione in CH<sub>4</sub>: conversione in acqua supercritica in presenza di opportuni catalizzatori a temperature comprese tra i 350 e i 500 °C, con prodotti principali costituiti da di idrocarburi leggeri in fase gas;
- Gassificazione in H<sub>2</sub> con conversione in acqua supercritica con o senza catalizzatori a temperature superiori ai 600 °C.

La gassificazione di biomasse in acqua supercritica è effettuata tipicamente in un range di temperature tra i 500 e i 750 °C in assenza di catalizzatori, mentre si ha un range operativo più basso se il processo è catalizzato (350-500 °C). La biomassa di partenza si decompone in char, tars, gas e altri composti intermedi, che possono essere sottoposti, in un secondo momento, a un processo di reforming per produrre gas quali CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Tale processo è schematicamente mostrato in figura 5.4 [1].



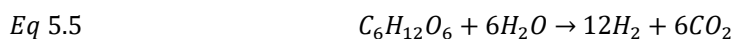
**Figura 5.4.** Processo di conversione della biomassa. FONTE Elaborazione da [1].

Se si considera, a titolo di esempio, una generica biomassa con formula chimica  $C_aH_bO_c$ , il processo di gassificazione può essere rappresentato globalmente dalla seguente reazione chimica:



La ricerca dei meccanismi cinetici alla base della gassificazione in acqua supercritica sono tutt'ora in fase di studio vista la complessità del processo in esame.

Poiché i materiali sottoposti a gassificazioni risultano essere molto eterogenei tra di loro risulta molto difficile realizzare dei modelli cinetici ad un elevato livello di generalità, validi per tutte le situazioni. La scarsa versatilità di tale approccio ha indirizzato la ricerca verso l'analisi e la realizzazione di modelli basati su molecole semplici, rappresentative di composti più complessi in uno stadio intermedio di decomposizione idrotermica. Il maggior numero di modellazioni di gassificazione in acqua supercritica è limitato all'utilizzo di composti modello quali metanolo, etanolo e glucosio, la cui semplicità consente di dettagliare meglio i fondamenti del chimismo della reazione, soprattutto se in presenza di un numero ridotto di specie chimiche reagenti [16, 18]. Tuttavia sono presenti pochi modelli cinetici basati su molecole più complesse quali cellulosa, emicellulosa e lignina [19-20], e pochissimi basati su biomasse reali [21]. Prendendo ad esempio lo studio condotto sulla cinetica del glucosio gassificato in acqua supercritica in un reattore a flusso a pistone si ha:



Possiamo definire la velocità di reazione  $r$ , come la perdita della frazione di carbonio della biomassa  $C$ , nel tempo che con una cinetica di pseudo-primo ordine si ha:

$$\text{Eq 5.10} \quad r = -\frac{dC}{d\tau} = K_g C$$

Dove

- $r$  è la velocità di scomparsa di  $C$ ,
- $\tau$  il tempo di residenza nel reattore
- $K_d$  è la costante cinetica.

In tabella 5.2 sono riportati alcuni dei valori di costanti cinetiche determinati in alcuni lavori di modellazione.

Combustibile	U.M.	Acqua di scarto da gassificatore a legna/TOC	Lolla di riso	Glucosio/COD	Glucosio
Reattore		Plug flow	Batch	Plug flow	Plug flow
Temperatura	[K]	723-821	673-873	740-1023	573-673
Tempo di residenza $\tau$	[s]	60-120	3600	16-50	0,02-2
Contenuto solido	[g/L]	07-gen	9,4	0,6	0,007
Fattore pre-esponenziale A	[s <sup>-1</sup> ]	1018±494	184	897±29	
Energia di attivazione	[kJ/mol]	75,7±22	77,4	71±3,9	96
Kg	[s <sup>-1</sup> ]		0,0002-0,006	0,01-0,55	0,15-9,9
Autore		[22]	[23]	[24]	[25]

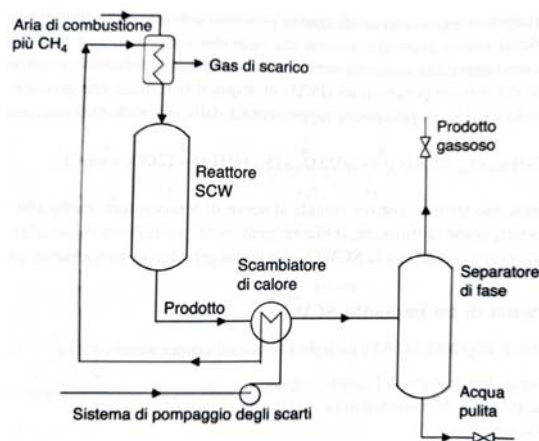
**Tabella 5.2.** Parametri cinetici per diversi composti modello sottoposti a SCWG. FONTE elaborazione da [1].

### 5.2.3 Design di un impianto di gassificazione supercritica

Gli elementi principali che compongono un tipico impianto di gassificazione in acqua supercritica sono:

- Un apparato di alimentazione e pressurizzazione del combustibile.
- Un apparato atto al preriscaldamento del combustibile.
- Il reattore/gassificatore.
- Un apparato costituito da uno scambiatore di calore con recupero energetico.
- Un apparato di separazione gas-liquido
- Eventuali apparecchiature per il trattamento dei prodotti.

Nella figura 5.5 è riportato un tipico schema di un impianto di gassificazione in condizioni supercritiche.



**Figura 5.5.** Schema di un tipico impianto per la SCWG di biomasse. FONTE [1].

Seguendo lo schema impiantistico proposto in figura, la biomassa umida viene alimentata nel reattore che si trova alla pressione supercritica. Il fluido di alimentazione viene riscaldato fino alla temperatura di ingresso progettata per il gassificatore. Il calore dei prodotti di gassificazione può essere parzialmente recuperato in uno scambiatore di calore e utilizzato per il preriscaldamento parziale dell'alimentazione. Per il completo preriscaldamento è necessario fornire dall'esterno del calore supplementare, ottenuto mediante una delle seguenti operazioni [1]:

- Utilizzo di utility calde esterne;
- Combustione di una parte del gas prodotto;
- Combustione controllata del char non convertito e depositato nel reattore.

Dopo la gassificazione, il prodotto viene inviato nell'unità di recupero del calore e successivamente si completa il raffreddamento fino a temperatura ambiente in un secondo scambiatore di calore con l'ausilio di un refrigerante esterno. La fase successiva consiste nella separazione dei prodotti di reazione: preliminarmente si realizza una separazione di massima tra la fase gassosa e la fase liquida gassificata, e successivamente si separano le singole specie gassose.

I reattori utilizzati per la ricerca in campo di gassificazione supercritica sono del tipo batch o plug flow. In funzione del tipo di miscelazione i reattori possono essere ulteriormente suddivisi in:

- Reattori ad agitazione.
- Reattori capillari al quarzo.
- Reattori a letto fluido.
- Reattori tubolari in acciaio.
- Reattori autoclave.

Il tipo di reattore ha un effetto importante sull'influenza della concentrazione di combustibile. In particolare nei reattori tubolari si riscontra una riduzione dell'efficienza di gassificazione in funzione dell'aumento della concentrazione del combustibile, mentre tale effetto non è stato riscontrato nei reattori ad agitazione [36]. Con i reattori capillari al quarzo hanno evidenziato che una notevole formazione di tars, soprattutto per basse temperature e alte concentrazioni nell'alimentazione. Mentre i reattori a letto fluidizzato rappresentano una valida alternativa per risolvere il problema della formazione di tars e ceneri [54].

### 5.2.4 Principali parametri operativi

Il prodotto di un processo di gassificazione è definito in base alla resa ottenuta e alla composizione dei gas finali, che però sono fortemente influenzati dal design del gassificatore e da altri parametri operativi. I principali parametri per la progettazione di un impianto di gassificazione in acqua supercritica sono:

- Temperatura di gassificazione.** La temperatura ha un effetto considerevole sulla distribuzione dei prodotti e sull'efficienza energetica di un gassificatore operante in condizioni supercritiche. Il range ottimale di temperatura per ottenere ottimi valori di conversione della biomassa varia tra i 600-700 °C [26,27,28,29]. L'incremento della temperatura aumenta la conversione del carbonio, il consumo dei solidi e la resa in idrogeno, mentre si ha un calo nella formazione di metano. Pertanto con l'aumento della temperatura di reazione si ha un percorso di reazione ben preciso del tipo: solidi → liquidi → gas [30,31,32]. In figura 5.6 viene mostrato la dipendenza dalla temperatura della resa dei prodotti gassosi. L'andamento mostra come la resa in H<sub>2</sub> aumenta esponenzialmente oltre i 600 °C, così come si hanno delle crescite, se pur più modeste, per le rese in CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, mentre la resa in CO aumenta con la temperatura fino a 600 °C per poi decrescere per effetto della reazione di water gas shift.

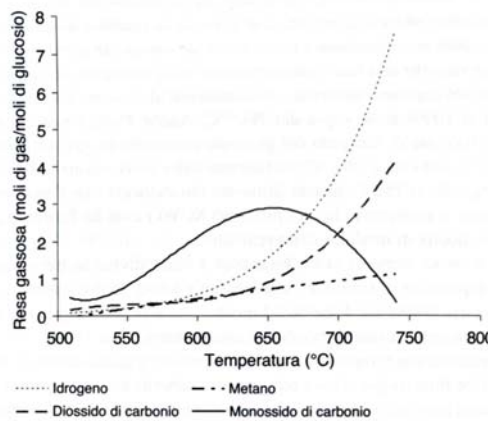
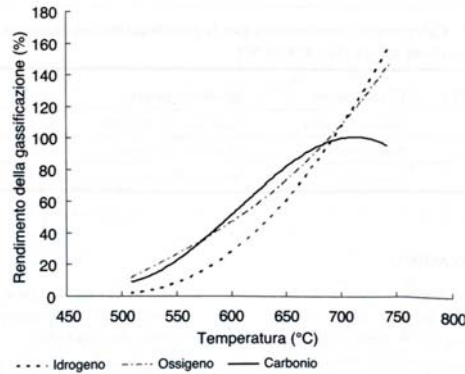


Figura 5.6. Effetto della temperatura sulla resa dei prodotti gassosi. FONTE [1].

La temperatura influenza inoltre anche l'efficienza del processo di gassificazione [33]. Tale efficienza viene misurata in termini di rapporto tra carbonio, idrogeno e ossigeno presenti nei gas finali e quelli presenti nella biomassa trattata.

Dalla figura 5.7 è possibile notare come la conversione del carbonio aumenta in funzione della temperatura, fino al raggiungimento di quasi il 100% per una temperatura di 700 °C.





**Figura 5.7.** Effetto della temperatura sull'efficienza del processo di SCWG. FONTE [1].

Per quanto riguarda la conversione dell'idrogeno si assiste, invece, ad un aumento con la temperatura di processo, ma si ha una conversione del 158 % per valori di temperatura di 740 °C. Questo dimostra che l'acqua supercritica oltre che essere un medium di reazione rappresenta anche un significativo ed importante reagente.

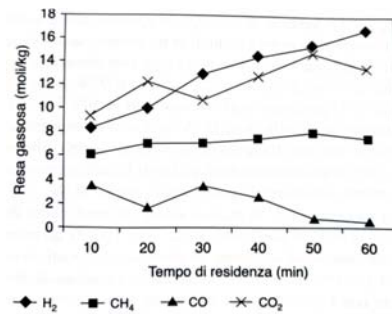
Andando a considerare la temperatura operativa in relazione ai prodotti, è possibile distinguere tre macro categorie di processi di gassificazione in acqua supercritica: processi ad alta, media e bassa temperatura [10]. Dalla tabella 5.3 è possibile osservare come nel primo gruppo riferito alle alte temperature rientrano i processi di gassificazione in cui l'obiettivo è la massimizzazione della resa in idrogeno: la temperatura operativa supera i 500 °C e tipicamente non prevedono l'utilizzo di catalizzatori. Per le medie temperature rientrano i processi con l'obiettivo di ottimizzare la resa in CH<sub>4</sub> con un range di temperature operative compreso tra i 500 °C e la temperatura critica dell'acqua. Infine nel terzo gruppo rientrano i processi in cui si opera con temperature subcritiche e nei quali si processano biomasse con strutture molecolari molto semplici. Gli ultimi due gruppi, a causa dei range di temperatura in cui operano, necessitano dell'impiego di catalizzatori:

Temperatura [°C]	Catalizzatore	Prodotto target
Alta (>500)	Non necessario	Gas ricco di H <sub>2</sub>
Media (T <sub>c</sub> -500)	Necessario	Gas ricco di CH <sub>4</sub>
Bassa (>500)	Essenziale	Altri gas

**Tabella 5.3.** Categorie temperature per la SCWG in funzione dei prodotti target. FONTE [1].

- **Tempo di residenza di gassificazione.** La resa di processo è fortemente influenzata dal tempo di permanenza della biomassa nel reattore [34]. Infatti, molti sudi riportano come aumentando il tempo di residenza nel gassificatore da tre a sei volte si registrano degli aumenti stabili di H<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub> [35]. Ciò è testimoniato dalla

riduzione del carbonio totale nella frazione liquida in uscita e dall'aumento dell'efficienza di gassificazione (Figura 5.8). Il tempo di permanenza ottimale, oltre il quale nessun ulteriore miglioramento dell'efficienza è possibile, dipende da molteplici fattori, tanto da rendere l'analisi estremamente complessa. Tale fattore è comunque funzione della temperatura operativa: per valori di temperatura più elevati, il tempo di residenza richiesto per una data conversione è più breve.



**Figura 5.8.** Effetto del tempo di residenza sulla distribuzione dei prodotti gassosi. SCWG in reattore batch di buccia di riso al 2% w/w,  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 30\text{ MPa}$ . FONTE [34]

- Pressione di gassificazione.** L'influenza dell'effetto dell'aumento di pressione sull'efficienza della gassificazione e sulla distribuzione dei prodotti gassosi è stata dimostrata essere molto più blanda rispetto alla variazione di temperatura, tuttavia risultano essere molto più complessi [28,29,37,38,39]. Molti lavori mostrano la scarsissima dipendenza della pressione operativa sulla velocità di reazione, sulla conversione del carbonio e sulla distribuzione dei prodotti, [40]. Si riscontra vi siano degli effetti indiretti della pressione che non possono certo essere ignorati, visto che alcune significative proprietà della gassificazione in acqua supercritica, come la densità, la costante dielettrica e il prodotto ionico, aumentano con la pressione [41]. Ad esempio, valori più elevati di prodotto ionico possono frenare le reazioni che coinvolgono radicali liberi [41], mentre valori maggiori della densità favoriscono la produzione di CH<sub>4</sub> ed inibiscono la produzione di H<sub>2</sub>.
- I catalizzatori nel processo SCWG.** L'effetto più importante nell'impiego di catalizzatori nella SCWG è la riduzione della temperatura di gassificazione ottenendo comunque una data resa di gassificazione. Infatti l'impiego di catalizzatori aiuta la gassificazione della biomassa a temperature più basse mantenendo, allo stesso tempo, valori di alta conversione e di alta efficienza energetica. Alcuni catalizzatori come l'ossido di zirconio (ZrO<sub>2</sub>) o l'idrossido di sodio (NaOH) o il carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), aiutano anche la gassificazione di materiali il cui trattamento risulta più difficile, come ad esempio la lignina [31,42].

- La concentrazione di solidi nel combustibile.** Le concentrazioni di solidi presenti nella miscela di combustibile alimentata in un impianto di gassificazione in acqua supercritica ha un effetto rilevante nelle rese del processo. Termodinamicamente la conversione di carbonio in gas diminuisce rapidamente quando il contenuto di solido nell'alimentazione è superiore al 50% [43]. Tuttavia risultati sperimentali mostrano come già a partire dal 2% di solidi l'efficienza globale di gassificazione tende a diminuire [44,45]. In tabella 5.4, è presentata una elaborazione in cui sono presentate le evidenze sperimentali che mostrano l'effetto del contenuto di solidi nell'alimentazione, confrontando differenti lavori disponibili in letteratura. Dalla tabella inoltre si evince come è possibile classificare i risultati in gruppi di basso, medio ed alto contenuto di solido, anche se le condizioni sperimentali e le materie prime variano [46].

8	U.M.	C < 2% in peso			2 < C < 10 % in peso			C > 10% in peso	
		Glucosio	Glucosio	Legno	Glucosio	Acido Formico	Alimenti per bambini	Glucosio	Glucosio
Combustibile									
Concentrazione combustibile	[wt%]	0.01	1.8	1	7.2	2.8	5.4	14.4	22
Pressione	[bar]	246	345	350	250	345	300	345	345
Temperatura	[°C]	600	600	450	650	600	500	600	600
Tipo di reattore		Reattore a flusso	Reattore tubolare	Autoclave	Reattore tubolare	Reattore tubolare	CSTR	Reattore tubolare	Reattore tubolare
Tempo di residenza	[s]	6	34	7200	210	34	300	34	34
Efficienza conversione C	[%]	100	90	91.8	89.9	93	60	68	80
H <sub>2</sub>	[%]	61.3	61.6	28.9	21.5	49.2	44	25	11
CO <sub>2</sub>	[%]	36.8	29	48.4	35.5	48.1	41	16.6	5.7
CO	[%]		2	3.3	18.3	1.7	0.4	41.6	62.3
CH <sub>4</sub>	[%]	1.8	7.2	19	15.8	1	14.6	16.7	16.5
C <sub>2,3</sub>	[%]				5.3				4,5
AUTORI		[47]	[16]	[48]	[49]	[50]	[52]	[16]	[50]

**Tabella 5.4.** Effetto del contenuto di solidi del combustibile sul processo di SCWG. FONTE [46].

Pertanto ad una concentrazione inferiore al 2% (basso contenuto di solidi) la conversione del carbonio si attesta a valori compresi tra 100% e 92% e si riduce al 60-90% per una concentrazione intermedia (2-10%), fino al 68-80% per valori di concentrazione di solidi superiore al 10%. Dunque, in un processo di gassificazione con acqua supercritica è necessario, al fine di raggiungere alti valori di conversione del carbonio, trattare biomasse con basso contenuto di solidi.

- La velocità di preriscaldamento.** La velocità di riscaldamento è un parametro rilevante nei processi di SCWG dal momento che influenza fortemente

la transizione di fase e, nel caso di riscaldamenti lenti, favorisce condizioni eterogenee per l'idrolisi. Aumentando la velocità di riscaldamento si supera più rapidamente il punto critico dell'acqua, con rapida dissoluzione della biomassa e raggiungimento di condizioni di reazione in fase pseudo-omogenea. Ciò spiega l'incremento della resa in gas con l'aumento di tale parametro.

### 5.2.5 Utilizzo delle biomasse in SCWG: Applicazioni pratiche.

Per le biomasse umide le principali aree di applicazione nei processi di gassificazione in acqua supercritica sono [1]:

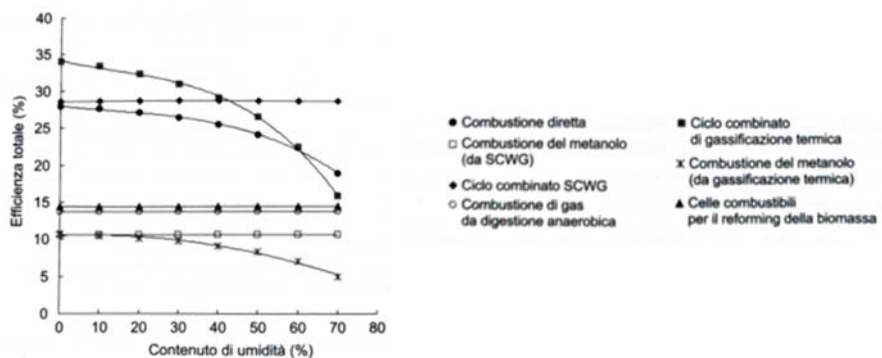
- **Trattamento dei rifiuti.** Attualmente un'altra interessante applicazione del processo di gassificazione in acqua supercritica è costituita dalla possibilità di trattare e valorizzare energeticamente i rifiuti umidi. Il settore agricolo, infatti, produce elevati volumi di prodotti di scarto come reflui zootecnici e residui ortofrutticoli caratterizzati da un potenziale energetico molto alto e necessitano di essere smaltiti in modo produttivo. Per alcune tipologie di rifiuti visto l'elevato contenuto di umidità i processi di trattamento convenzionali quali la combustione diretta o la gassificazione termica, risultano essere fortemente limitati, pertanto la gassificazione in condizioni supercritiche si pone come alternativa utile e percorribile.

- **Conversione energetica.** Attraverso la conversione delle biomasse in acqua supercritica possono essere prodotti tre tipi di combustibili: *bio-olio* utilizzabile nei trasporti; *metanolo*, utilizzabile come combustibile e come materia prima chimica; *idrogeno*, utilizzabile nelle celle a combustibile per autotrazione o produzione di energia elettrica. L'efficienza globale di un sistema di conversione di energia dipende dalla tecnologia utilizzata, dal contenuto di umidità della biomassa. Il contenuto di umidità gioca un ruolo fondamentale nei processi di conversione termica delle biomasse. Mettendo a confronto i rendimenti elettrici di 7 differenti tipologie di generazione di energia elettrica da biomasse troviamo (Figura 5.11):

1. Combustione diretta della biomassa.
2. Combustione del metanolo prodotto da SCWG.
3. Ciclo combinato a gassificazione in SCW.
4. Combustione del metanolo da gassificazione convenzionale.
5. Ciclo combinato a gassificazione termica convenzionale (IGCC).

6. Combustione del biogas prodotto da digestione anaerobica.
7. Celle a combustibile da reforming di biomasse.

È interessante notare come il sistema basato sulla SCWG mostri un'efficienza totalmente indipendente dal contenuto di umidità, mentre per tutti gli altri sistemi, l'efficienza diminuisca con l'aumento dell'umidità. L'efficienza di generazione di energia elettrica è addirittura superiore a quella riscontrata per i sistemi basati sulla combustione convenzionale. Il ciclo combinato a gassificazione termica (IGCC) mostra un valore di efficienza superiore a quello del sistema integrato con SCWG esclusivamente per biomasse contenenti meno del 40% di umidità: al di sopra del 40%, la sua efficienza scende ben sotto quella della SCWG (Figura 5.9).



**Figura 5.9.** Dipendenza dal contenuto di umidità sul rendimento elettrico netto per differenti processi di trattamento di biomasse [2]

- **Produzione di prodotti chimici secondari (chemicals).** La produzione di prodotti chimici utili dalle biomasse costituisce uno dei possibili utilizzi della gassificazione in acqua supercritica. Infatti la biomassa durante la sua degradazione produce sostanze che hanno un elevato valore aggiunto, quali i fenoli. Poiché i fenoli sono un componente importante per la produzione di resina verde, per i lavorati del legno e dei laminati rappresentando in tal senso un ottimo medium per la chimica verde [51]. Inoltre grazie alle proprietà dell'acqua supercritica, la SCWG può agire come solvente per svariate reazioni di idratazione, di disidratazione, così come le reazioni di idrolisi, [52,53,54].

## Bibliografia

- [1] Basu P. Biomasse e produzione di energia: dalla gassificazione alla pirolisi. Hoepli 2013 ISBN 978-88-203-5199-1;
- [2] Higan C., Van der Burgt M., Gassification, II edition. Gulf Professional Publishing-Elsevier.
- [3] Klass D.L., *"Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals."* Academic press, (1998), ISBN 978-012-41-0950-6
- [4] Knoef H.A.M. Inventory of Biomass Gasifier Manufactures and Installations, Final report to European Commission, Contract DIS/1734/98-NL, Biomass Tecnology Group B.V. University of twente, Enshede, Olanda, 2000.
- [5] Kirk-O., Encyclopedia of Chemical Technology (2007) Vol.3, Pages 683–707.
- [6] Yoshida Y., Dowaki K., Matsumura Y., Matsuhashi R., Li D, Ishitani H, Komiyama H., *"Comprehensive comparison of efficiency and CO<sub>2</sub> emissions between biomass energy conversion technologies—position of supercritical water gasification in biomass technologies."* Biomass and Bioenergy, (2003) Vol.25, n.3, Pages 257–272.
- [7] Casademont P., García-Jarana M.B., Sánchez-Oneto J., Portela J.R., de la Ossa E.J.M. *"Supercritical water gasification: a patents review"*. Reviews in Chemical Engineering, (2017). Vol.33, n°3, Pages 237-261.
- [8] Yoshida Y., Dowaki K., Matsumura Y., Matsuhashi R., Li D., Ishitani H., Komiyama H., *"Comprehensive comparison of efficiency and CO<sub>2</sub> emissions between biomass energy conversion technologies—position of supercritical water gasification in biomass technologies."* Biomass and Bioenergy, (2003), Vol.25, n°3, Pages 257–272.
- [9] Amin S., Reid R.C., Model M., Reforming and decomposition of glucose in an aqueous phase. Intersociety Conference on Environmental System, San Francisco, ASME 75-ENAS-21, 1975.
- [10] Peterson A., Vogel F., Lachance R.P., Fröling M., Antal M.J., Tester J.W., *"Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies,"* Energy Environmental Science (2008), Vol.1, n°1, Page 32.
- [11] Y. Yun, J. Kamler, and J. A. Soria, *"Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge: A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery,"* Gasification for practical applications, (2012), Pages 131–182.
- [12] Byrd A., Pant K., Gupta R., *"Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,"* Fuel, (2008), Vol.87, n°13–14, Pages 2956–2960.
- [13] Calzavara Y., Jousot-Dubien C., Boissonnet G., Sarrade S., *"Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production,"* Energy Convers. Management, (2005), Vol.46, n°4, Pages 615-631.
- [14] A. Malhotra, Thermodynamic Properties of Supercritical Steam. 2006
- [15] Molino A., Nanna F., Lauro V., Santarcangelo G., Iovane P., Macri D., Villone A., *"Produzione di biocombustibili attraverso processo integrato di gassificazione in acqua supercritica di biomasse umide."* Report (2014) RdS/PAR2013/130.
- [16] Yu D., Aihara M., Antal M.J., *"Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water,"* Energy & Fuels (1993), Vol.7, Pages 574–577.
- [17] Kritzer P., *"Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review."* Journal of Supercritical Fluids, (2004), Vol.29, n°1–2, Pages 1–29.

- [18] Boukis N., Diem V., Galla U., Dinjus E., “*Methanol Reforming in Supercritical water for hydrogen production*” *Combustion Science and Technology*, (2006) Vol.178. Pages 467–485.
- [19] Sakaki T., Shibata M., Miki T., Hirose H., Hayashi N., “*Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation of products.*” *Bioresource Technology*, (1996), Vol.58, Pages 197–202.
- [20] Sasaki M., Kabyemela B., Malaluan R., Hirose s., Takeda N., Adschiri T., Arai K., “*Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water,*” *Journal of Supercritical Fluids*, (1998), Vol.13, Pages 261–268.
- [21] Matsumura Y., “*Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan,*” *Energy Conversion Management*, (2002), Vol.43, n°9-12, Pages 1301–1310.
- [22] Chang K.C., Li L., Gloyna E. F., “*Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate,*” *Journal of Hazardous Materials*, (1993), Vol.33, n°1, Pages 51–62.
- [23] Lee I.G., “*Effect of metal addition to Ni/activated charcoal catalyst on gasification of glucose in supercritical water,*” *International Journal of Hydrogen Energy*, (2011), Vol.36, Pages 8869–8877.
- [24] Malhotra A., *Thermodynamic Properties of Supercritical Steam*. 2006,
- [25] Matsumura Y, Sasaki M., Okuda K., Takami S., Ohara S., Umetsu M., Adschiri T., “*Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery.*” *Combustion Science Technology*, (2006), Vol.178, n°1–3, Pages 509–536.
- [26] Elliott D.C., “*Catalytic hydrothermal gasification of biomass,*” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, (2008), Vol.2, n°3, Pages 254–265.
- [27] Susanti R.F., Veriansyah B., Kim J.D., Kim J., Lee Y. W., “*Continuous supercritical water gasification of isooctane: A promising reactor design,*” *International Journal Hydrogen Energy*, (2010), Vol.35, Pages 1957–1970.
- [28] D’Jesus P., Boukis N., Kraushaar-Czarnetzki B., Dinjus E., “*Influence of process variables on gasification of corn silage in supercritical water,*” *Industrial Engineering Chemistry Research*, (2006), Vol.45, Pages 1622–1630.
- [29] D’Jesús P., Boukis N., Kraushaar-Czarnetzki B., Dinjus E., “*Gasification of corn and clover grass in supercritical water,*” *Fuel*, (2006), Vol.85, Pages 1032–1038.
- [30] Fang Z., Minowa T., Smith R. L., Ogi T., Koziński J., “*Liquefaction and Gasification of Cellulose with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Ni in Subcritical Water at 350 ° C,*” *Industrial Engineering Chemistry Research*, (2004), Vol.43, Pages 2454–2463.
- [31] Minowa T., Ogi T., “*Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst.*” *Catalysis Today*, (1998), Vol.45. Pages 411–416.
- [32] Kruse A., Gawlik A., “*Biomass Conversion in Water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways.*” *Industrial Engineering Chemistry Research*, (2002), Vol.42, n°2, Pages 267–279.
- [33] Lee I., Kim M.S., Ihm S.K., “*Gassification of glucose in supercritical water.*” *Industrial and Engineering Chemistry Reserch* (2002), Vol.41, Pages 1182-1188.
- [34] Lu Y.J., Guo L.J., Ji C.M., Zhang X.M., Hao X.H., Yan Q.H., “*Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study,*” *International Journal Hydrogen Energy*, (2006), Vol.31, Pages 822–831.
- [35] Basu P., Mettanant V., Leon A., “*Gasification of rice husk in supercritical water.*” *Eighth World Conference on Chemical Engineering*, Montreal, August, paper 971, 2009, pp. 1–7;

- [36] Matsumura Y., Minowa T., Potic B., Kersten S., Prins W., Vanswaaij W., Vandebeld B., Elliott D., Neuenschwander G., Kruse A., “*Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects*,” *Biomass and Bioenergy*,(2005), Vol.29, n°4, Pages 269–292.
- [37] Brunner G., “*Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes*,” *Journal of Supercritical Fluids*, (2009), Vol.47. Pages 373–381.
- [38] Brunner G., “*Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes*,” *Journal of Supercritical Fluids*, (2009), Vol.47. Pages 382–390.
- [39] Guo L.J., Lu Y.J., Zhang X.M., Ji C.M., Guan Y., Pei A.X., “*Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study*,” *Catalysis Today*, (2007), Vol.129, Pages 275–286.
- [40] Van Swaaij W.P.M., “*Technical feasibility of biomass gasification in a fluidized bed with supercritical water*”, Report GP-01 University of Twente,” 2003;
- [41] Lu Y., Guo L., Zhang X., Yan Q., “*Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water*”, *Chemical Engineering Journal*, (2007), Vol.131, n°1–3, Pages 233–244.
- [42] Watanabe M., Inomata H., Osada M., Sato T., Adschiri T., Arai K., “*Catalytic effects of NaOH and ZrO<sub>2</sub> for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water*,” *Fuel*, (2003), Vol.82, Pages 545–552.
- [43] Prins W., Kersten S. R. A., Pennington J. M. L., Van de Beld L., “*Gasification of wet biomass in supercritical water*,” *Handbook of Biomass Gasification*, 2005.
- [44] Schmieder H., Abeln J., Boukis N., Dinjus E., Kruse A., Kluth M., Petrich G., Sadri E., Schacht M., “*Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes*,” *Journal Supercrit. Fluids*, (2000), Vol.17, n°2, Pages 145–153.
- [45] Mettanan V., Basu P., Butler J., “*Agglomeration of Biomass Fired Fluidized Bed Gasifier and Combustor*,” *The Canadian Journal Chemistry Engineering*, (2009), Vol.87, Pages 656–684.
- [46] Mozaffarian M., Deurwaarder E. P., Kerste S. R. A., “*Green gas (SNG) production by supercritical gasification of biomass. The Netherlands Energy Research Foundation report ECN-C-04-081*,” 2004;
- [47] Holgate H.R., Meyer J.C., and Tester J.W., “*Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water*,” *American Journal of Chemical Engineers*, (1995), Vol.41, n°3, Pages 637–648.
- [48] Holgate H.R., Meyer J.C., Tester J.W., “*Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water*,” *American Journal of Chemical Engineers*, (1995), Vol.41, no°3, Pages 637–648.
- [49] Hao X. H., Guo L. J., Mao X., Zhang X. M., Chen X. J., “*Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water*.” *International Journal of Hydrogen Energy*, (2003), Vol.28, Pages 55–64.
- [50] Xu X., Matsumura Y., Stenberg J., Antal M.J., “*Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water*.” *Industrial Engineering Chemistry Research*, (1996) Vol.35, Pages 2522–2530.
- [51] Kruse A., Henningsen T., Sinag A., “*Biomass Gasification in Supercritical Water: Influence of the Dry Matter Content and the Formation of Phenols*,” *Industrial Engineering Chemistry Research*, (2003), Vol.42, n°16, Pages 3711–3717.
- [52] Krammer P., Mittelstädt S., Vogel H., “*Investigating the Synthesis Potential in Supercritical Water*,” *Chemical Engineering Technology*, (1999), Vol.22, n°2, Pages 126–130.



- [53] Savage P. E., "*Organic Chemical Reactions in Supercritical Water.*" *Chemical Reviews*, (1999), Vol.99, n°2, Pages 603–622.
- [54] Potic B, Kersten SRA, Prins W, van Swaaij WPM. "*A high-throughput screening technique for conversion in hot compressed water.*" *Industrial and Engineering Chemistry Research* (2004), Vol.43, Pages 4580–4584.

---

## CAPITOLO 6

### 6.1 Introduzione

La corretta gestione dei digestati della digestione anaerobica rappresenta uno degli elementi preminenti nell'ottica di *circular economy* nella filiera della valorizzazione degli scarti organici. Infatti un'adeguata valorizzazione del potere fertilizzante del digestato, caratterizzato da sostanza organica stabilizzata e nutrienti, rappresenta una delle forme più virtuose di riduzione della CO<sub>2</sub> in atmosfera e di incremento della fertilità chimica fisica e biologica del suolo agrario. Attualmente l'utilizzazione agronomica del digestato è regolamentata dal Decreto del 25 Febbraio 2016 "*Criteri e norme tecniche generali per la disciplina regionale dell'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento e delle acque reflue, nonché per la produzione e l'utilizzazione agronomica del digestato*", [1]. All'interno del decreto sono stabilite le norme ed i criteri di impiego del digestato in relazione al suo contenuto di azoto, differenziando il digestato di origine zootecnica da quello di altra natura. La norma identifica due categorie di digestato in funzione della tipologia di biomasse alimentate in digestione anaerobica:

- Digestato agro-zootecnico. Tale tipologia si ottiene quando tra le matrici in ingresso alla digestione non sono presenti sottoprodotti agroindustriali sia di origine vegetale che animale. In particolare alcune delle biomasse utilizzabili sono: paglia, sfalci, patate, materiale agricolo derivante da colture agrarie, effluenti di allevamento, materiale agricolo e forestale non destinato al consumo alimentare.
- Digestato agro-industriale. Si ottiene quando si alimenta al digestore uno o più matrici derivanti da sottoprodotti agricoli, quali: acque reflue, residui di attività agroalimentare, acque di vegetazione dei frantoi e sanse umide, sottoprodotti di origine animale.

Nella Normativa inoltre sono fissati i limiti qualitativi minimi e massimi da rispettare per una serie di parametri chimico-fisici ambientali e microbiologici.

Nel presente capitolo verranno descritte le principali caratteristiche dei digestati in funzione della biomassa organica di provenienza e successivamente le principali tecnologie di upgrading.

## 6.2 Caratteristiche dei digestati per utilizzo agronomico

Come abbiamo visto nei capitoli precedenti il processo di digestione anaerobica genera in uscita il biogas e il digestato. Quest'ultimo può essere utilizzato in campo agronomico come ammendante organico. Le caratteristiche chimico-fisiche dei digestati variano in funzione della tecnologia di pretrattamento meccanico utilizzato sulla matrice prima della digestione anaerobica e dalle modalità di esecuzione del processo stesso, [2]. Rispetto alle matrici in ingresso al digestore, il digestato presenta una considerevole riduzione dei solidi totali e del COD comprese tra il 50 e l'80% ed un rapporto C/N inferiore, [3]. Dal punto di vista dei parametri che influiscono sulle caratteristiche agronomiche, il digestato è caratterizzato da un elevato contenuto in azoto in forma di ione ammonio ( $\text{N-NH}_4^+$ ) con un contenuto complessivo di azoto può variare tra i 2.3 ed i 4.2 g/L. Generalmente i digestati sono caratterizzati anche da un pH con valori prossimi ad 8, da un contenuto di potassio variabile tra 1.3 e 5.2 g/L ed un contenuto di fosforo compreso tra 0.2 e 1.5 g/L [5]

Tuttavia dalla tipologia di matrice in ingresso alla digestione influisce non solo sulle caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto, ma anche sulle sue tipologie di gestione. Infatti nel caso in cui il digestato sia originato dal trattamento dei rifiuti, questo è da considerarsi un rifiuto, codificato nel catalogo CER 190600- rifiuti prodotti dal trattamento anaerobico dei rifiuti. In tale categoria ricadrebbero anche i digestati provenienti dal trattamento della FORSU. Tuttavia se a valle della digestione il digestato viene sottoposto al processo di compostaggio, questo cessa di essere considerato un rifiuto ed acquisisce il nuovo status giuridico di prodotto: il compost. Pertanto il digestato compostato esce dal campo di applicazione della disciplina in materia di rifiuti ed entra nella normativa dei fertilizzanti [2,4]. Altri utilizzi ad esempio l'impiego in agricoltura attraverso lo spandimento diretto sui terreni, previsto anche dal DLgs 152/2006 non sono supportati da norme attuative che ne disciplinino i requisiti tecnici, i dosaggi e le condizioni di applicazione.

## 6.3 Tecnologie di upgrading dei digestati

Oggigiorno una corretta gestione dei digestati rappresenta in alcuni casi costituisce il vero e proprio collo di bottiglia per l'intera filiera della digestione anaerobica. Infatti in un'ottica di economia circolare risulta essenziale utilizzare al meglio le

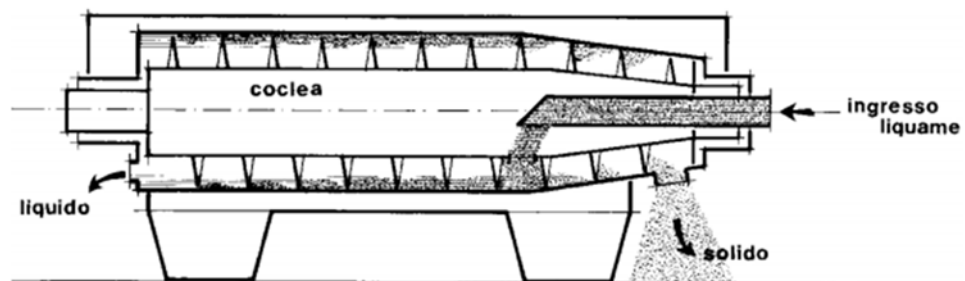
risorse contenute nei digestati, riducendo altresì l'impatto ambientale che una non corretta gestione provocherebbe [6]. Infatti come precedentemente accennato l'elevata concentrazione di nutrienti ed il contenuto di sostanza organica rendono i digestati una materia prima utile per l'agricoltura o per l'industria chimica [7]. Tuttavia per poter valorizzare al meglio i digestati occorre effettuare dei trattamenti di upgrading in grado di massimizzare il recupero delle sostanze ad alto valore aggiunto. Attualmente per le tecnologie di upgrading prevedono l'utilizzo di processi meccanici, fisico-chimici o biologici. Nei prossimi paragrafi verranno descritte le principali tecnologie attualmente disponibili sia su scala industriale che in fase di sperimentazione per la valorizzazione dei digestati.

### **6.3.1 Processi di separazione meccanico solido-liquido**

Il digestato è essenzialmente una miscela solido-liquido tra acqua e solidi. Generalmente vita la differenza di densità tra le due fasi i digestati vanno incontro naturalmente a processi di separazione. Questa separazione se favorita mediante processi mirati consente il trattamento e la valorizzazione di ciascuna delle due frazioni. A tal proposito i processi meccanici di separazione solido-liquido utilizzano proprio la differente densità delle due frazioni per rimuovere l'acqua dai digestati separandola dai solidi. Tale processo di separazione viene generalmente eseguito come pre-trattamento prima dei processi di upgrading chimico-fisici o biologici. Infatti la separazione del digestato ne semplifica considerevolmente la sua gestione riducendone i volumi da trasportare, trasformare o stoccaggio. La separazione meccanica inoltre consente un recupero maggiormente efficiente dei nutrienti presenti nei digestati, che possono essere recuperati in entrambe le frazioni. Infatti, la frazione solida è ricca di fosforo (P), mentre azoto e potassio (N-K) si trovano sia nella frazione liquida che in quella solida. Operativamente la separazione della frazione solida può avvenire o con un processo statico per gravità o mediante un processi dinamici di filtrazione, flottazione o centrifugazione con i quali si riescono ad ottenere rese di separazione fino al 5-10% di solidi sospesi. Molto spesso per aumentare le rese di rimozione dei solidi sospesi si fa ricorso all'utilizzo di polielettroliti che aumentano la concentrazione di solidi sospesi fino al 15-35%.

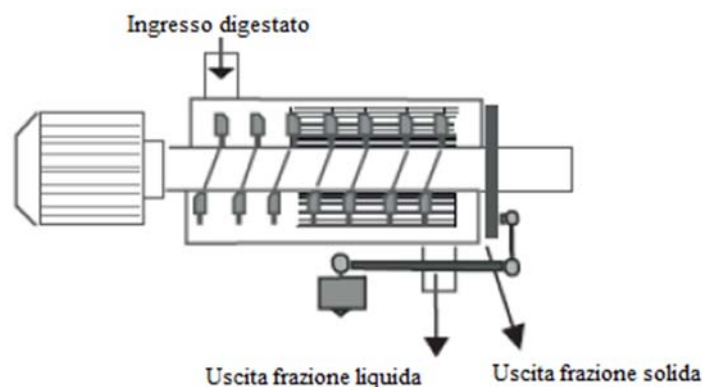
Le principali tecnologie maggiormente utilizzate per la separazione solido/liquido variano in funzione del tipo di digestato da trattare e dalla dimensione delle particelle solide che si desiderano rimuovere e sono di seguito elencate:

- *Centrifugazione.* L'unità di centrifugazione è costituita da un tamburo rotante orizzontale a sezione cilindrica al cui interno trova alloggio il rotore a coclea. Tale tecnologia consente di ottenere una rimozione ottimale delle particelle sospese senza l'utilizzo di additivi chimici. Infatti per effetto della differenza di velocità tra l'asse della coclea ed il tamburo, il solido viene separato e viene trascinato verso la sezione conica dalla quale poi esce [8,9]. La fase liquida viene invece allontanata dalla parte opposta a quella della frazione solida (Figura 6.1).



**Figura 6.1.** Schema di centrifuga ad asse orizzontale. Fonte, [8].

- *Separatore a compressione elicoidale.* In tale unità il digestato viene compresso da una vite senza fine all'interno di un filtro cilindrico a pareti filtranti, costituito da barre di acciaio dello spessore di 0.5-1mm. La frazione liquida passa tra le maglie del filtro, mentre la frazione solida viene pressata dalla vite senza fine contro l'uscita (Figura 6.2).



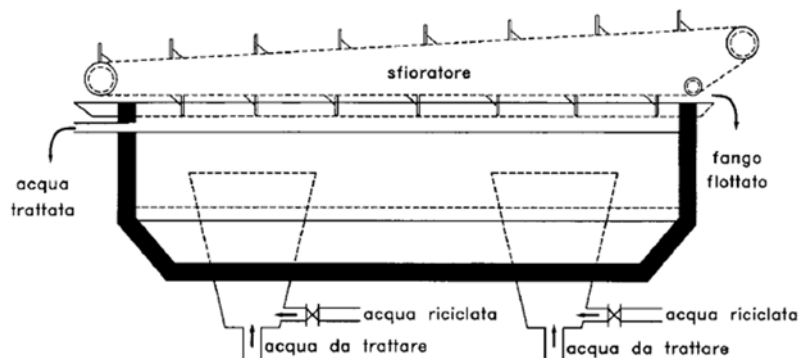
**Figura 6.2.** Schema di separatore a compressione elicoidale. FONTE modificato da [10].

- *Nastro-prensa*. Sono dispositivi per la disidratazione in continuo dei digestati, che sfruttano il principio della compressione per separare le diverse frazioni. Il digestato viene fatto passare tra due nastri rotanti, dei quali quello inferiore ha funzione filtrante, mentre quello superiore esercita la pressione favorendo la separazione della frazione liquida da quella solida. Utilizzando tale tecnologia è necessaria l'aggiunta di polielettroliti per favorire il processo di filtrazione e trattenere anche le particelle solide più fini [10,11] (Figura 6.3).



**Figura 6.3.** Nastro-prensa per la separazione solido/liquido dei digestati. FONTE TEFSA Group.

- *Separazione per flottazione*. Nei reflui complessi come i digestati si può favorire l'aggregazione delle particelle colloidali aggiungendo agenti flocculanti come i cloruri di ferro e di alluminio, i solfati di ferro e alluminio o gli ossidi di calcio e magnesio [12,13]. Tale tecnologia si basa sulla capacità delle particelle di formare degli aggregati con una densità apparente inferiore a quella dell'acqua [9]. La separazione vera e propria tra le particelle fioccosse, formati dopo l'aggiunta del polielettrolita e la frazione liquida avviene in vasche nelle quali si insuffla aria dal fondo. Per effetto dell'aria le particelle fioccosse vengono aggregate e trascinate in superficie, dove vengono periodicamente rimosse mediante un ponte raschia fanghi [14].



**Figura 6.4.** Flottatore per la separazione solido/liquido dei digestati. FONTE [8].

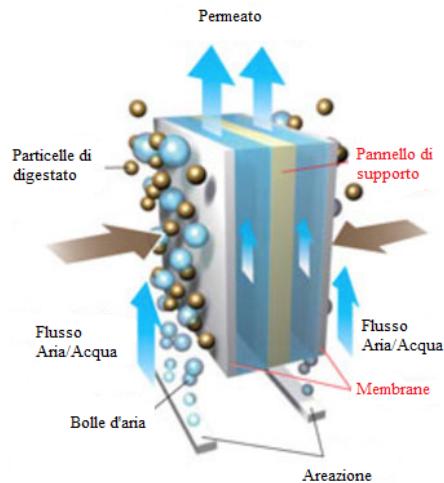
### 6.3.1.1 Trattamento della frazione liquida dei digestati

Il recupero di composti valorizzabili, in particolare dei nutrienti, risulta essere estremamente più agevole a valle del processo di separazione solido-liquido del digestato. Le tecnologie per estrarre e valorizzare i nutrienti dalla frazione liquida al fine di sfruttarli nelle diverse fonti biologiche in modo sostenibile. Tra i metodi meccanici e fisico-chimici più comuni per recuperare i nutrienti dalla frazione liquida sono i seguenti.

- *Filtrazione a membrana.* I trattamenti a membrana comprendono diversi processi di separazione: microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa [15,16]. La filtrazione a membrane è un semplice processo fisico, che non richiede l'aggiunta di sostanze chimiche, e i suoi costi operativi e di manutenzione sono inferiori a quelli di altre tecnologie di separazione. Le membrane si comportano come una parete selettiva di separazione, permettendo il passaggio solo di alcune sostanze. La filtrazione a membrana separa efficacemente il digestato in una frazione ricca di solidi, detta concentrato, in cui viene trattenuto la maggior parte dell'azoto, e una frazione acquosa che passa attraverso la membrana che prende il nome di permeato. Tuttavia entrambi i flussi - permeato e concentrato - contengono preziosi elementi chimici, che possono essere utilizzati e recuperati. Inoltre, è possibile ottenere un permeato privo di particelle e agenti patogeni. La tecnologia a membrana si è evoluta considerevolmente e può essere applicata in quasi tutti i settori industriali; nel caso del trattamento delle acque, è ben noto per la dissalazione e la depurazione generale dell'acqua [17-18].

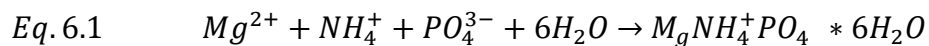
Uno dei principali svantaggi è costituito dai costi di manutenzione necessaria dovuta allo sporco delle membrane e allo smaltimento del concentrato. Infatti durante i processi di filtrazione a membrana si assiste al fenomeno del fouling per effetto dell'accumulo sulla membrana di solidi sospesi, di precipitazione di Sali, che aumentano la resistenza al flusso. Pertanto per mantenere le prestazioni di separazione, le membrane devono essere pulite e sostituite periodicamente [19]. Le membrane sono montate su opportuni supporti, cui sono collegate le tubazioni di alimento e scarico, e assemblate in moduli, a loro volta connessi tra loro a seconda delle esigenze di processo. Di solito si utilizza uno schema di alimentazione tangente alla superficie della membrana e flusso di permeato ortogonale ad essa (Cross-flow) (Figura 6.5). I parametri di dimensionamento di un sistema a

membrana sono: il flusso specifico e la pressione transmembrana. Il valore del flusso dipende dalla tipologia di membrana e varia solitamente in un intervallo compreso tra 2 e 65 m<sup>2</sup>/h. Le efficienze raggiungibili, documentate in letteratura risultano comprese tra il 70 ed il 95% [20,21].



**Figura 6.5.** Membrana filtrante per il trattamento dei digestati. FONTE modificata da SIMPEC.

- *Precipitazione della struvite.* Il processo di precipitazione della struvite dalla frazione liquida dei digestati è un metodo molto efficiente di rimozione e recupero dei nutrienti, in particolare del fosforo [22,23,24]. La struvite detta anche MAP (Magnesio Ammonio Fosfato) è un composto solido cristallino lentamente insolubile particolarmente buono come fertilizzante a lento rilascio. Dal punto di vista operativo, affinché si abbia la formazione del composto cristallino, è necessario che la combinazione delle concentrazioni di NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sia in eccesso rispetto al prodotto di solubilità [25,26,27]. Stechiometricamente tali elementi devono, comunque, essere presenti in quantità tali da garantire un rapporto molare N/P/Mg unitario [28,29,30], per consentire la formazione della struvite secondo la seguente reazione:



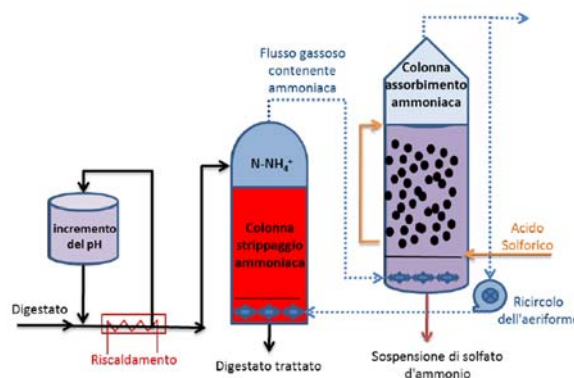
Poiché i digestati risultano essere ricchi in azoto e fosforo ma poveri di magnesio occorre aggiungerlo per consentire la formazione della struvite e procedere in tal senso al suo recupero. I reattivi maggiormente utilizzati negli studi di letteratura sono il cloruro di magnesio (MgCl<sub>2</sub>), il magnesio sodio fosfato (MgNaPO<sub>4</sub>) ed il solfato di magnesio (MgSO<sub>4</sub>). Ultimamente tuttavia al fine di limitare l'onere



economico del trattamento è stata valutata l'applicabilità di reattivi non convenzionali a basso costo come il cloruro di magnesio marino, la magnesite o l'ossido di magnesio [31,32,33,34,35]. Sono allo studio inoltre tecnologie che prevedono il riciclo dei prodotti di decomposizione della struvite. In effetti, dalla decomposizione della struvite si ottiene il rilascio dell'ammonio ed i residui risultanti possono essere sfruttati come fonti P e Mg per il trattamento ciclico delle acque reflue [36,37]. Una problematica che può verificarsi nei processi di recupero della struvite dai digestati è legata alla presenza nell'effluente di alcune sostanze, tra cui: calcio, potassio, zinco cloruri e carbonati, che possono creare interferenza con la sua formazione fino ad impedirne completamente la formazione.

In fine altra questione importante ai fini della applicabilità del processo a livello industriale è l'effettiva possibilità di utilizzare la struvite come fertilizzante a lento rilascio. Attualmente tale residuo cristallino non è inserita nell'elenco dei fertilizzanti riconosciuti. L'unico paese in cui la struvite viene utilizzata per la produzione di concimi organico-minerali è il Giappone [38].

- *Stripping di ammoniaca.* Il processo di stripping dell'ammoniaca consente di recuperare l'azoto ammoniacale presente nella frazione liquida dei digestati. Agendo infatti sul pH dei digestati, aumentandolo tra 10.8 e 11.5, si produce la trasformazione dello ione ammonio in ammoniaca gassosa. Infatti nella frazione liquida, l'idrossido di ammonio è in equilibrio chimico con l'ammoniaca. Questo equilibrio è una funzione del pH e della temperatura, [39]. L'aumento del pH sposta l'equilibrio verso produzione di ammoniaca [40,41]. La fase gassosa strippata viene poi fissata come sale di ammonio. L'ammoniaca rilasciata dalle unità di stripping viene facilmente assorbita in soluzioni di acido solforico in uno scrubber (Figura 6.6).



**Figura 6.6.** Schema di processo per lo stripping dell'ammoniaca dai digestati. FONTE [8].

L'ammoniaca si lega al solfato formando solfato d'ammonio, un sale dall'alto valore aggiunto utilizzabile per la produzione di fertilizzanti ed altri prodotti chimici [41,42].

La quantità di azoto che può essere strippato dal digestato e successivamente assorbito dalla soluzione acida di solfato dipende essenzialmente dall'equilibrio di dissociazione dell'ammonio in soluzione acquosa e dall'equilibrio di transizione acqua/aria della stessa ammoniaca. Il primo dipende dal pH e dalla temperatura secondo l'equazione:

$$Eq. 6.2 \quad NH_3 = \frac{[NH_3] + [NH_4^+]}{1 + 10^{pK_a - pH}}$$

Dove

- $[NH_3]$  è la concentrazione molare di ammoniaca libera.
- $[[NH_3] + [NH_4^+]]$  è la concentrazione totale di ammoniaca
- $pK_a$  è la costante di equilibrio, funzione della temperatura.

Il secondo dipende dalla legge di Henry. Più in generale più alti sono il pH e la temperatura, maggiore è la frazione di ammoniaca recuperata [9].

La tecnologia dello strippaggio è già stata applicata con successo, su scala industriale ai digestati da digestione anaerobica dei fanghi da depurazione delle acque civili [8]. Studi di laboratorio sono stati condotti in laboratorio per il trattamento di liquami zootecnici con percentuali di recupero dell'ammoniaca di oltre il 90% [43,44].

- *Processi avanzati di recupero dei nutrienti dalla frazione liquida.* Sono processi altamente innovativi, sviluppati principalmente in scala di laboratorio, che combinano contemporaneamente principi fisico-chimici, biologici e meccanici. Tra questi, ci sono diversi processi di ossidazione che convertono l'ammoniaca e l'azoto organico in azoto gassoso o nitrato. Generalmente vengono utilizzati forti ossidanti, come l'ozono e il perossido di idrogeno per mineralizzare la materia organica complessa trasformandola in molecole organiche più semplici. L'ozonizzazione, ad esempio, può essere applicata per convertire l'ammoniaca in nitrato quando la concentrazione di ammoniaca nel digestato è bassa. Mediante tali tecnologie la produzione di fanghi viene ridotta migliorandone le caratteristiche di sedimentazione, si aumenta la biodegradabilità della sostanza organica e si controllano le emissioni di odori [45,46].

Altri processi di ossidazione avanzata utilizzano usando ossidi o metalli nobili come catalizzatori in atmosfera controllata sotto pressione da 5 a 200 bar e temperature di 125-320 C per trattare rifiuti liquidi ricchi di composti organici complessi [47]. Una delle tecnologie avanzate maggiormente promettenti è l'ossidazione elettrochimica in cui si trasforma l'ammoniaca in altre forme di azoto mediante ossidazione anodica diretta o indiretta tuttavia trovano forti limitazioni a livello industriale a causa degli elevati costi di gestione [48]. Altra categoria di trattamenti avanzati è costituita dai trattamenti bio-elettrochimici. Questi sono processi ibridi che combinano l'azione prodotta da elettrodi e quella prodotta dai microrganismi per consentire la rimozione e il recupero dell'azoto mediante reazioni di ossidazione-riduzione accoppiate con unità di separazione a membrana a scambio ionico [49]. Infine i processi a microonde che utilizzano le radiazioni elettromagnetiche nello spettro delle microonde per rimuovere l'ammoniaca dai liquidi, strippandola per effetto del riscaldamento indotto. Questo processo è stato applicato con successo su scala pilota per il trattamento delle acque reflue delle cokerie [50,51]. L'ammoniaca strippata può essere recuperata con elevata efficienza anche in reflui in digestati che presentano elevate concentrazioni di ammoniaca superiori a 1g/L [52].

### **6.3.1.2 Trattamento della frazione solida dei digestati**

La frazione solida è ricca di nutrienti e fibre, il che la rende una matrice con elevate potenzialità legate ad una sua valorizzazione agricola o termochimica per ottenere energia e chemicals dall'alto valore aggiunto. Diversi processi possono essere utilizzati per valorizzare o trasformare la frazione solida dei digestati. Di seguito verranno esposti i principali.

- *Essiccazione e combustione termiche.* L'essiccazione termica è un processo che prevede l'evaporazione dell'acqua ancora contenuta nella frazione solida mediante il suo riscaldamento. Il processo riduce il contenuto d'acqua dei fanghi disidratati per ottenere digestato essiccato contenente fino al 98% di solidi secchi. Dopo l'evaporazione si ottiene e in uscita una frazione secca stabilizzata priva di cattivi odori e di microrganismi patogeni. Ciò stabilizza il digestato essiccato e ne semplifica la manipolazione, lo stoccaggio, il trasporto e la valorizzazione agricola o termochimica. L'essiccazione termica richiede un elevato apporto energetico

proporzionale al contenuto d'acqua; per questo motivo, è necessario un pretrattamento di disidratazione altamente efficiente. Nel caso di digestori anaerobici, l'essiccazione può essere eseguita facendo passare il digestato in uno scambiatore di calore, riscaldato dai fumi provenienti dall'unità di cogenerazione del biogas [53,54]. Inoltre la frazione solida essiccata del digestato può essere pellettizzato ed utilizzato o come fertilizzante organico o come CSS (combustibile solido secondario) dotato di un potere calorifico di 14 MJ/kg [55]. Infatti la combustione dei pellet di digestato risulta facilmente implementabile nelle applicazioni industriali, aumentando inoltre la resa energetica complessiva del sistema comprendente la digestione anaerobica seguita dalla combustione del digestato [56].

- *Pirolisi.* La pirolisi è la decomposizione termica di materiale organico in atmosfera non ossidante a pressione ambiente e temperature elevate nell'intervallo da 400 a 800 C. Il processo è influenzato dal contenuto di umidità e i prodotti ottenuti dipenderanno dal contenuto di acqua del letame essiccato, dalla temperatura e dal tempo impiegato dalla materia organica nel pirolizzatore [57]. I prodotti di interesse ottenuti dalla pirolisi sono carbone solido, olio pirolitico, prodotto simile al gasolio in termini di proprietà fisico-chimiche, composizione e potere calorifico e gas di sintesi contenente H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> energeticamente valorizzabile [58].

### 6.3.2 Processi biologici per il trattamento dei digestati

I processi biologici possono trattare sia la frazione liquida sia la frazione solida del digestato. I metodi biologici sono di solito un modo efficiente, semplice ed economico per recuperare i nutrienti, rimuovere i composti indesiderati e migliorare la qualità del digestato. Di seguito verranno descritte le principali tecnologie di trattamento biologico dei digestati.

- *Compostaggio.* Consiste nella stabilizzazione biologica della frazione solida dei digestati mediante maturazione aerobica [59]. Il compostaggio della frazione solida può degradare la sostanza organica residua dal processo di digestione con biodegradazione aerobica contribuendo a ridurre la fitotossicità ed eliminando i batteri patogeni [60]. Per velocizzare il processo in alcuni casi si può rendere

necessario aumentare il rapporto carbonio/azoto [61]. Una tipologia approccio al compostaggio sostenibile in grado di accelerare il processo e ridurre il consumo energetico legato al processo di compostaggio convenzionale è dato dalla tecnologia del vermicomposting. Tale approccio prevede l'utilizzo di lombrichi per stabilizzare ed eliminare i patogeni dall'intero digestato o dalla sua frazione solida [62].

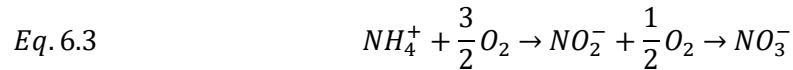
- *Bio-essiccazione.* La bio-essiccazione o bio-drying è una tecnologia che consente stabilizzare i digestati riducendone il contenuto d'acqua in circa 7-10 giorni. Il processo infatti prevede l'essiccazione del digestato utilizzando i moti d'aria convettivi che si generano per effetto del calore rilasciato dalle reazioni biochimiche esotermiche del digestato stesso. Poiché non è necessaria una fonte esterna di riscaldamento, questa tecnologia consuma poca energia. Il biodrying è un processo simile al compostaggio, tuttavia l'obiettivo finale è eliminare quanto più possibile l'umidità per produrre un combustibile biologico con un elevato contenuto in carbonio con un potere calorifico variabile tra 12 a 16 MJ/kg [63,64].

### **6.3.2.2 Processi biologici avanzati per il trattamento dei digestati**

Con il termine trattamenti biologici ci si riferisce ad una serie di processi in cui avviene una degradazione della sostanza organica ad opera di microrganismi aerobici [65]. Generalmente l'azoto proteico viene trasformato in azoto ammoniacale mediante enzimi batterici eterotrofi. La digestione anaerobica costituisce quindi un utile pretrattamento consentendo di trasformare gran parte dell'azoto proteico in azoto ammoniacale [9,66,76]. La trasformazione di quest'ultimo avviene poi in due fasi, ad opera di due tipologie di batteri e mediante diverse tecnologie di seguito elencate:

- *Processi Nitro/Denitro.* La tecnologia denitro-nitro convenzionale si basa nel processo di nitrificazione e denitrificazione del ciclo dell'azoto. Questa prevede la presenza di due aree funzionalmente separate dell'impianto. Di seguito le fasi differenti del processo nitro/denitro.
  - Nitrificazione: consiste in una fase di ossidazione dell'ammoniaca a nitrato, operata da batteri autotrofi aerobi in ambiente ricco di O<sub>2</sub> disciolto. Per garantire la concentrazione di ossigeno necessaria viene insufflata aria

attraverso diffusori a bolle o mixer. Il processo di nitrificazione avviene complessivamente mediante due reazioni consecutive, (Eq. 6.3), operate da due diversi ceppi batterici. La prima è la nitrossazione operata dai *Nitrosomonas*, la seconda è la nitratazione operata dai *Nitrobacter*.



Sia i *Nitrosomonas* come *Nitrobacter* sono batteri autotrofi e aerobi obbligati. Per ossidare completamente tutto l'azoto ammoniacale a nitrato, il quantitativo di ossigeno richiesto sarebbe di due moli di O<sub>2</sub> per ogni mole di azoto con un rapporto stechiometrico risulta essere pari a 4.57gO<sub>2</sub>/gN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

- Denitrificazione. Consiste nella trasformazione dei nitrati ad azoto molecolare operata da batteri eterotrofi facoltativi in ambiente privo di ossigeno disciolto. Numerose specie batteriche eterotrofe utilizzano il substrato carbonioso come donatore di elettroni; come accettori finali, le forme ossidate dell'azoto formate durante la fase di nitrificazione, vengono trasformate, tramite riduzione disassimilativa, in azoto gassoso (Eq.6.4). Pertanto l'esecuzione della fase di denitrificazione necessita di una adeguata disponibilità di sostanza organica degradabile a disposizione dei microrganismi.

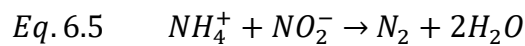


Più in generale le fasi di nitrificazione e denitrificazione possono avvenire in vasche diverse, mediante opportuni ricircoli oppure nella stessa vasca operando con aereazione intermittente. L'azoto residuo, può essere separato mediante una sedimentazione a valle del processo [9,67].

Operando con i digestati la tecnologia nitro denitro risulta essere molto conveniente se effettuata sulla frazione liquida in quanto il processo richiede il 25% in meno di ossigeno e il 40% in meno di carbonio organico e la produzione finale di fanghi è ridotta del 30%, rispetto ai tradizionali metodi di rimozione dell'azoto [68].

- Nitritation-anammox. I processi anammox sfruttano specifici microrganismi per trasformare l'azoto ammoniacale in azoto gassoso. Il processo avviene in un unico reattore ed è basato sia sull'ossidazione parziale dell'ammoniaca a nitrito che sull'ossidazione anaerobica dell'ammoniaca. Sono trattamenti generalmente rivolti a reflui precedentemente sottoposti a digestione anaerobica seguita da un efficace fase di separazione solido/liquido, caratterizzati da concentrazioni di N maggiori di 500 mg/L e bassi rapporti COD/N [69].

Il processo può essere sintetizzato dalla seguente relazione e consiste nella riduzione dei nitriti, prodotti dall'ossidazione dell'ammoniaca, con formazione dell'azoto gassoso (Eq.6.5) [70].



L'ossidazione dell'ammoniaca può verificarsi per due vie. La prima in cui si ha l'ossidazione dell'ammoniaca fino ad idrossilammina, che successivamente viene ossidata a nitriti per azione dell'enzima idrossilammina ossidoreduttasi, che contengono citocromo c, coinvolti nei processi di trasferimento degli elettroni. In seguito, l'azoto ammoniacale, l'ammoniaca ed i nitriti sono convertiti in azoto gassoso. La seconda via prevede che i nitriti siano ridotti, per l'azione della nitrito ossido-reduttasi, a idrossilammina, che dopo reagisce con l'ammoniaca formando l'azoto gassoso.

Il processo può essere implementato con diverse configurazioni reattoristiche, le più comuni sono lo Sharon senza ricircolo di solidi e i reattori in sequenza di fase, [71]. L'applicabilità dei processi anammox sugli effluenti zootecnici e sulle frazioni liquide dei digestati sono stati verificati solo su test di laboratorio [72, 73] e su scala reale con rese di rimozione del 70-86% [68]. Tuttavia è stato verificato che tale processo di rimozione dell'azoto completamente autotrofico consente di ridurre l'aerazione fino al 60% e la fonte di carbonio del 100% e di produrre una riduzione significativa della produzione di fanghi [75].

- Nitrosazione parziale seguita da de nitrosazione. Tali processi trovano la maggiore applicabilità con i digestati provenienti da processi di digestione termofila. In tali condizioni la temperatura più elevata del refluo rende facilmente

applicabile il processo di nitrificazione che viene arrestata a nitrito ad opera di batteri autotrofi ammonio-ossidanti (AOB) operando in condizioni di processo inadatte alla crescita dei batteri ossidanti di nitriti (NOB). Tale processo consente di risparmiare il 25% del fabbisogno di ossigeno e del 40% del carbonio organico. La rimozione biologica avanzata può essere ottenuta utilizzando la differenza nei tassi di crescita di AOB e NOB. L'inibizione di NOB e la crescita di AOB possono essere assicurate tramite temperatura, pH, inibitori, tempo di ritenzione dei fanghi, concentrazione di ossigeno o una combinazione di questi fattori. La fattibilità economica determinerà le condizioni operative [74,75].

## Bibliografia

- [1] Decreto del Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali 25 febbraio 2016. Criteri e norme tecniche generali per la disciplina regionale dell'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento e delle acque reflue, nonché per la produzione e l'utilizzazione agronomica del digestato.
- [2] Arecco F., Ghelardi G.P., Biometano da Biogas - Manuale per la progettazione, autorizzazione e gestione degli impianti. Edizioni Ambiente ISBN 978-88-662-7236-6, 2018.
- [3] Bamelis L., Blancke S., Camargo Valero M., De Clercq L., Haumont A., De Keulenaere B., Ross A., "Techniques for nutrient recovery from digestate derivatives." Gembloux Agro-Bio Techology (2015)
- [4] Decreto Legislativo del 29 aprile 2010, n° 75, "Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88".
- [5] Chambers, B (2011). Digestate Utilisation on Agricultural Land. ADAS. In: AQUAENVIRO, ed. Digestate Use and Management - Associated Opportunities, London, UK. AquaEnviro.
- [6] Vaneeckhaute C., Ghekiere G., Michels E., Vanrolleghem P.A., Tack F.M., Meers E., "Assessing nutrient use efficiency and environmental pressure of macronutrients in biobased mineral fertilizers: a review of recent advances and best practices at field scale." *Advances in Agronomy* (2014), Vol.128, Pages 137-180
- [7] Makadi M, Tomocsik A., Orosz V., "Digestate: a new nutrient source – review." *Energy*. (2012), Vol.4, n°7, Pages 8–7.
- [8] BIOGAS\_N. Sistemi di gestione e valorizzazione delle frazioni azotate nei digestati: valutazione delle tecnologie e bilancio dell'azoto. Report 2 Shede tecniche delle tecnologie di trattamento.
- [9] Vismara R., Canziani R., Malpei F., Piccinini S., Biogas da agrozootecnica e agroindustria, Dario Flacco editore s.r.l ISBN 978-88-579-0020-9, 2011.



- [10] Burton C.H., Turner C. “Manure Management: Treatment Strategies for Sustainable Agriculture.” Silsoe Research Institute, Bedford, UK, 2003.
- [11] Penetra RG, Reali MAP, Foresti E, “*Post-treatment of effluents from anaerobic reactor treating domestic sewage by dissolved-air flotation.*” *Water Science Technology* (1999) Vol.40, n°8, Pages 137–143.
- [12] Buzzini A.P., Patrizia L.J., Motheo A.J., “*Preliminary evaluation of the electrochemical and chemical coagulation processes in the post-treatment of effluent from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor.*” *Journal Environmental Management* (2007), Vol.85, n°4, Pages 847–857.
- [13] Garcia M.C., Szogi A.A., Vanotti M.B., Chastain J.P., Millner P.D., “*Enhanced solid-liquid separation of dairy manure with natural flocculants.*” *Bioresource Technology* (2009), Vol.100, n°22, Pages, 5414-5423.
- [14] Hjorth M., Christensen K.V., Christensen M.L., Sommer S.G., “*Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review.*” *Agronomic Sustainability Development* (2010), Vol.30, Pages, 153-180.
- [15] Waeger F, Delhaye T, Fuchs W. “*The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents.*” *Separation and Purification Technology* (2010), Vol.73, n°2, Pages 271–278.
- [16] Masse L, Masse DI, Pellerin Y. “*The use of membranes for the treatment of manure: a critical review.*” *Biosystems Engineering*, (2007), Vol.98, n°4, Pages 371–380.
- [17] Scholz W, Lucas M. “*Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and re-use of tanning chemicals.*” *Water Research* (2003), Vol.37, n°8, Pages 1859–1867.
- [18] Morales N, Boehler MA, Buettner S., “*Recovery of N and P from urine by struvite precipitation followed by combined stripping with digester sludge liquid at full scale.*” *Water* (2013), Vol.5, n°3, Pages 1262–1278.
- [19] Guo W., Ngo H.H., Li J., “*A mini-review on membrane fouling.*” *Bioresource Technology* (2012), Vol.122, Pages 27–34.
- [20] Rozzi A., Malpei F., Risultati e prospettive di applicazione di reattori MBR in campo agro-industriale. Proc. International Conference “Application and perspectives of MBRs in wastewater treatment and reuse. Cremona (I) 28-29 Aprile 2003.
- [21] Massè L., Massè D.I., Pellerin Y., “*The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review.*” *Biosystem engineering* (2007), Vol.98, Pages 371-380.
- [22] Çelen I., Türker M. “*Recovery of Ammonia as Struvite from Anaerobic Digester Effluents.*” *Environmental Technology* (2001), Vol.22, Pages 1263-1272.
- [23] Battistoni P., Pavan P., Prisciandaro M., Cecchi F. “*Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants.*” *Water Research*, (2000), Vol.34, n°11, Pages 3033-3041.
- [24] A. Siciliano, C. Limonti, M.A. Stillitano, S. Panico, G. Garuti. *Trattamento dei digestati per il recupero dell’azoto ammoniacale sottoforma di struvite.* *Ingegneria dell’ambiente*, (2017), Vol.4, n°2.
- [25] Doyle J.D., Parsons S.A., “*Struvite formation, control and recovery.*” *Water Research*, (2002), Vol.36, Pages 3925-3940.
- [26] Huang H., Mavinic D.S., Lo K.V. & Koch F.A. “*Production and Basic Morphology of Struvite Crystals from a Pilot-Scale Crystallization Process.*” *Environmental Technology* (2006), Vol.27, Pages 233-245.

- [27] Kabdaşlı I., Tünay O., Özcan P., “*Application of struvite precipitation coupled with biological treatment to slaughterhouse wastewaters.*” *Environmental Technology* (2009), Vol.30, Pages 1095-1101.
- [28] Rahaman S.M., Mavinic D.S., Meikleham A., Ellis N., “*Modeling phosphorus removal and recovery from anaerobic digester supernatant through struvite crystallization in a fluidized bed reactor.*” *Water Research*, (2014), Vol.51, Pages 1-10.
- [29] Munch E.V., Barr K., “*Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side streams.*” *Water Research* (2001), Vol.35, Pages 151-159.
- [30] Tünay O., Kabdaşlı I., Orhon D. Kolçak S. “*Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters.*” *Water Science Technology* (1997), Vol.36, n°2-3, Pages 225-228.
- [31] Chimenos J.M., Fernández A.I., Villalba G., Segarra M., Urruticoechea A., Artazab B. & Espiella F. “*Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product.*” *Water Research* (2003), Vol.37, Pages 1601-1607.
- [32] Lee S.I., Weon S.Y., Lee C.W. Koopman B. “*Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern.*” *Chemosphere* (2003), Vol.51, Pages 265-271.
- [33] Quintana M., Colmenarejo M.F., Barrera J., García G., García E. Bustos A. “*Use of a byproduct of magnesium oxide production to precipitate phosphorus and nitrogen as struvite from wastewater treatment liquors.*” *Journal of Agricultural Food Chemistry* (2004) Vol.52, Pages 294-299.
- [34] Gunay A., Karadag D., Tosun I., Ozturk M. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. *Journal of Hazardous. Materials*, (2008) Vol.156, Pages 619-623.
- [35] Huang H., Xu C., Zhang W. “*Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology.*” *Bioresource Technology* (2011) Vol.102, Pages 2523- 2528.
- [36] He S., Zhang Y., Yang M., D, W., Harada H., “*Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate.*” *Chemosphere* (2007), Vol.66, Pages 2233–2238.
- [37] Siciliano A., Stillitano M.A., Limonti C., Marchio F. “*Ammonium Removal from Landfill Leachate by Means of Multiple Recycling of Struvite Residues Obtained through Acid Decomposition.*” *Applied Sciences*. (2016).
- [38] Ueno Y., Fujii M., “*Three years’ experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant.*” *Environmental Technology*, (2001), Vol.22, n°11, Pages 1373-1381.
- [39] Morales N., Boehler M.A., Buettner S., “*Recovery of N and P from urine by struvite precipitation followed by combined stripping with digester sludge liquid at full scale.*” *Water*, (2013), Vol.5, n°3, Pages 1262–1278.
- [40] Emerson K., Russo R.C., Lund R.E., “*Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature.*” *Journal of Fisheries Research Board of Canada*. (1975), Vol.32, n°12, Pages 2379–2383.
- [41] Kinidi L., Tan, I.A.W., Wahab A., Binti N., Tamrin K.F.B., Hipolito C.N., Salleh S.F., “*Recent development in ammonia stripping process for industrial wastewater treatment.*” *International Journal of Chemical Engineering*, (2018).
- [42] Sarraco G., Genon G., “*High temperature ammonia stripping and recovery from process liquid wastes,*” *Journal of Hazardous Materials*, (1994), Vol.37, n°1, Pages 191–206.

- [43] Bonmati A., Flotats X., “*Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre or post treatment to mesophilic anaerobic digestion.*” *Waste Management* (2003), Vol.53, n°3, Pages 261-272,
- [44] Laurenzi M., Palatsi J., Liovera M., Bonamati A., “*Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution.*” *Journal of Chemistry Technology Biotechnology*, (2013), Vol.88, Pages 1654-1662.
- [45] Battimelli A., Millet C., Delgenes J.P., “*Anaerobic digestion of waste activated sludge combined with ozone post-treatment and recycling.*” *Water Science Technology* (2003), Vol.48, n°4, Pages, 61–68.
- [46] Kuo C.H., Yuan F., O’Hill D., “*Kinetics of oxidation of ammonia in solutions containing ozone with or without hydrogen peroxide.*” *Industrial Engineering Chemistry Research* (1997), Vol.36, n°10, Pages 4108–4113.
- [47] Aguilar C., Garcia R., Soto-Garrido G., “*Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon.*” *Applied Catalysis B: Environmental* (2003), Vol.46, n°2, Pages 229–237.
- [48] He S., Huang Q., Zhang Y., “*Investigation on direct and indirect electrochemical oxidation of ammonia over Ru-Ir/TiO<sub>2</sub> anode.*” *Industrial Engineering Chemistry Research* (2015), Vol.54, n°5, Pages 1447–1451.
- [49] Rodriguez A.M.R., Kuntke P., Jeremiassi A.W., “*Bioelectrochemical systems for nitrogen removal and recovery from wastewater.*” *Environmental Science Water Research and Technology* (2015), Vol.1, n°1, Pages 22–33.
- [50] Lin L., Yuan S., Chen J., “*Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation.*” *Journal Hazardous Materials* (2009), Vol.161, n°2-3, Pages 1063–1068.
- [51] Lin L., Chen J., Xu Z., “*Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation: a pilot-scale study.*” *Journal Hazardous Materials*, (2009), Vol.168, n°2-3, Pages 862–867.
- [52] Remya N., Lin J.G., “*Current status of microwave application in wastewater treatment-a review.*” *Chemical Engineering Journal* (2011), Vol.166, n°3, Pages 797–813.
- [53] Furness D.T., Hoggett L.A., Judd S.J., “*Thermochemical treatment of sewage sludge.*” *Water Environmental Journal* (2000), Vol.14, n°1, Pages 57–65.
- [54] Pedrazzi S., Allesina G., Bellò T., “*Digestate as biofuel in domestic furnaces.*” *Fuel Process Technology* (2015), Vol.130, Pages 172–178.
- [55] Pecen J., Piksa Z., Zabloudilova P., “*Alternative use of a compressed component of a digestate from agricultural BGSs (biogas stations).*” *Journal Energy Power Engineering* (2014), Vol.8, n°4, Pages 646–655.
- [56] Fernandez-Lopez M., Puig-Gamero M., Lopez-Gonzalez D., Avalos-Ramirez A., Valverde J., Sanchez-Silva L., “*Life cycle assessment of swine and dairy manure: Pyrolysis and combustion processes.*” *Bioresource technology*, (2015), Vol.182, Pages 184-192.
- [57] Molto J., Barneto A.G., Ariza J., “*Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery.*” *Journal Analytical Applied Pyrolysis* (2013), Vol.103, n°2, Pages 167–172.
- [58] Neumann J., Binder S., Apfelbacher A., “*Production and characterization of a new quality pyrolysis oil, char and syngas from digestate – introducing the thermo-catalytic reforming process.*” *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, (2015), Vol.113, Pages 137–142.

- [59] Teglia C., Tremier A., Martel J.L., “*Characterization of solid digestates: part 2, assessment of the quality and suitability for composting of six digested products.*” Waste Biomass Valorization (2011), Vol.2, n°2, Pages 113–126.
- [60] Fuchs J.G., Kupper T., Tamm L., Compost and digestate: sustainability, benefits, impacts for the environment and for plant production. Proceedings of the international congress CODIS 2008; 2008 Feb 27–29; Solothurn, Switzerland: Research Institute of Organic Agriculture FiBL.
- [61] Bustamante M.A., Restrepo A.P., Albuquerque J.A., “*Recycling of anaerobic digestates by composting: effect of the bulking agent used.*” Journal of Cleaner Production. (2013), Vol.47, Pages 61–69.
- [62] Rajpal A., Bhargava R., Chopra A.K., “*Vermistabilization and nutrient enhancement of anaerobic digestate through earthworm species Perionyx excavatus and Perionyx sansibaricus.*” Journal Mater Cycles Waste Management, (2014), Vol.16, n°2, Pages 219–226.
- [63] Velis C.A., Longhurst P.J., Drew G.H., “*Biodrying for mechanical-biological treatment of wastes: a review of process science and engineering.*” Bioresource Technology (2009), Vol. 100, n°11, Pages 2747–2761.
- [64] Wright P, Inglis S. Moisture, density, and porosity changes as dairy manure is biodried. Proceedings of 2002 ASABE Annual Meeting; Chicago, IL, USA; 2002.
- [65] Burton, C. H., & Turner, C. (2003). Manure management: Treatment strategies for sustainable agriculture. Editions Quae.
- [66] Magri A., Béline F., Dabert P., “*Feasibility and interest of the anammox process as treatment alternative for anaerobic, digester supernatants in manure processing – An overview.*” Journal Environmental Management (2013), Vol.131, Pages 170–184.
- [67] Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 2003.
- [68] Gustavsson D.J.I. “*Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review.*” Water, (2010), Vol.66, n°3, Pages179–192.
- [69] Scaglione D., Tornotti G., Teli A., “*Nitrification denitrification via nitrite in a pilot-scale SBR treating the liquid fraction of co-digested piggery/poultry manure and agro-wastes.*” Chemical Engineering Journal, (2013), Vol.228, Pages, 935–943.
- [70] Piccinini S. Azoto nei liquami, i metodi per rimuoverlo. Supplemento suinicoltura. Centro Ricerche Produzioni Animali CRPA Reggio Emilia. Italia. 2007
- [71] Fux C., Lange K., Faessler A., Huber P., Grueniger B., Siegrist H. “*Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite-SBR or SHARON?.*” Water Science and Technology, (2003), Vol.48, n°8, Pages 9-18.
- [72] Yamamoto, T., Wakamatsu, S., Qiao, S., Hira, D., Fujii, T., & Furukawa, K. “*Partial nitrification and anammox of a livestock manure digester liquor and analysis of its microbial community.*” Bioresource technology, (2011), Vol.102, n°3, Pages 2342-2347.
- [73] Vanotti M. B., Szogi A. A., Kunz A., Garcia, M. C., “*Development of anaerobic ammonium oxidation (Anammox) technology using immobilized biomass from swine manure.*” In Proceedings of the 12th RAMIRAN International Conference (2006) Vol.1, Pages143-146.
- [74] Fux C, Siegrist H. “*Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitrification/anammox: environmental and economical considerations.*” Water Science Technology, (2004), Vol.50, n°10, Pages 19–26.

- [75] Canziani R., *“Trattamento e smaltimento della frazione liquida: alternative innovative di rimozione dell’azoto e del fosforo.”* in: Biogas da rifiuti solidi urbani. A cura di Vismara R., Maplei F., Centemero M., Dario Flacco Editore, Palermo 2008.
- [76] Van Hulle S.W.H., Vandeweyer H.J.P., Meesschaert B.D., *“Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams.”* Chemical Engineering Journal (2010), Vol.162, n°1, Pages 1–20.

## CAPITOLO 7

### 7.1 Obiettivo dell'indagine sperimentale

Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di sviluppare un sistema integrato per la valorizzazione delle biomasse sia dal punto vista energetico che del recupero di composti valorizzabili. In particolare, si è mirato a definire un processo in cui, dalla biomassa di scarto in ingresso, si possano ottenere, mediante tre fasi di trattamento, biocombustibili e fertilizzanti utilizzabili rispettivamente a fini energetici e a scopi agronomici. Nello specifico, il trattamento integrato oggetto del presente studio ha previsto un primo trattamento di digestione anaerobica, a valle della quale si è previsto un processo di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche per l'upgrading del digestato ed un ultimo trattamento di recupero di composti nutrienti dalla frazione liquida in uscita dalla gassificazione (Figura 7.1). Attraverso lo studio del processo di digestione anaerobica si sono indagate le condizioni operative in grado di massimizzare le rese di produzione di biogas dal trattamento di diversi tipi di biomasse. Successivamente, con le sperimentazioni di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche si è voluto studiare l'effettiva applicabilità della suddetta tecnologia sui digestati, valutandone le rese in syngas e le efficienze di gassificazione. Infine, con le sperimentazioni di recupero dei nutrienti si è inteso produrre, dalla fase liquida residua della gassificazione, un fertilizzante a lento rilascio a base di magnesio, fosforo e potassio.

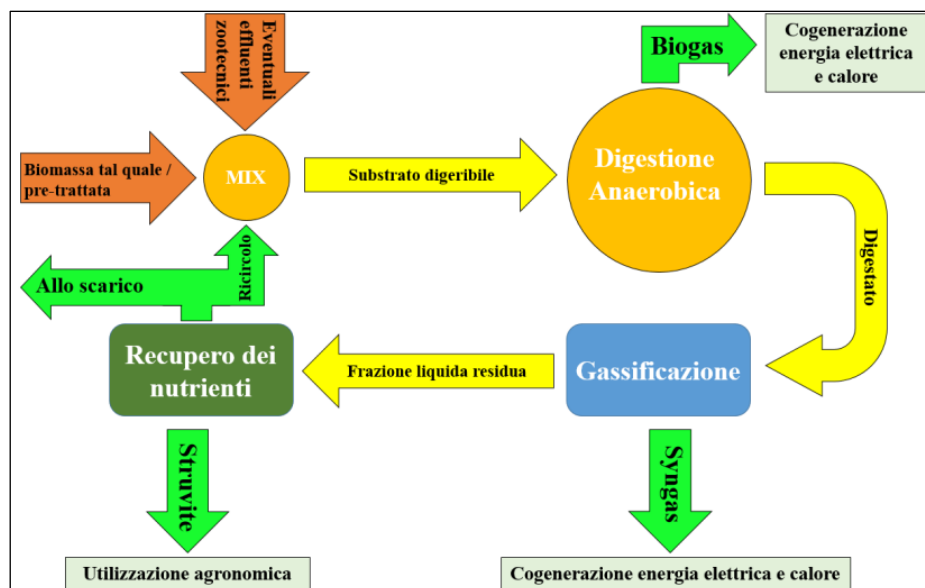


Figura 7.1. Schema del processo integrato oggetto delle sperimentazioni.

## 7.2 Fasi della sperimentazione

Le attività sperimentali condotte, finalizzate allo sviluppo del processo integrato precedentemente descritto, sono state suddivise essenzialmente in due fasi tra di loro interconnesse:

- **FASE-1.** Le attività condotte nella FASE-1 hanno avuto come obiettivo quello di studiare il processo di digestione anaerobica. In particolare sono stati condotti sia test in modalità batch che modalità semicontinua. Per quanto riguarda i test condotti in batch sono state studiate due diverse tipologie di biomasse ad elevato carico organico: i residui agroindustriali e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU). I test in semicontinuo sono invece stati condotti in un impianto completamente miscelato (CSTR) interamente progettato e costruito in laboratorio. In questo caso le prove sono state condotte utilizzando come substrato di alimentazione percolato proveniente da un impianto di compostaggio da FORSU. Le attività sperimentali a tal riguardo hanno previsto un primo set di prove (RUN-1), finalizzate allo studio del processo di digestione anaerobica al variare dei principali parametri operativi quali il carico organico volumetrico, rapporto C/N, rapporto COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, rapporto acidi-grassi/alcalinità e temperatura di esercizio. In seguito è stato avviato un secondo set di sperimentazioni (RUN-2) atto a individuare le cinetiche delle trasformazioni anaerobiche. Infine sono stati condotti dei test di digestione anaerobica in pressione (RUN-3) sfruttando l'incremento di pressione auto-generato dovuto all'accumulo di biogas nel reattore. In tali condizioni si è valutato l'effetto dell'incremento di pressione nel reattore sulle performance di produzione di biogas e biometano.

- **FASE-2.** Nella seconda fase sono state condotte le sperimentazioni relative alle altre due tecnologie che costituiscono il sistema integrato: la gassificazione SCWG ed il recupero dei nutrienti. Come descritto precedentemente, tali sperimentazioni sono state effettuate in successione ai test di digestione anaerobica prendendo in considerazione i digestati provenienti dai test condotti in modalità batch sulle biomasse agroindustriali.

In particolare, nei test di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche sono stati valutati parametri quali: l'efficienza globale di gassificazione, la resa

specifica in gas e la composizione del syngas in funzione delle caratteristiche del digestato alimentato.

Le sperimentazioni sul recupero dei nutrienti sono state condotte sulla frazione liquida in uscita dalla gassificazione SCWG. Quest'ultima, estremamente ricca in fosforo, è stata sottoposta ad un processo di precipitazione sottoforma di cristalli di struvite ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ), un composto caratterizzato da un alto potenziale fertilizzante. L'applicazione del processo di precipitazione a valle della gassificazione, anziché sul digestato tal quale, ha consentito la produzione di un composto con un maggior grado di purezza, agevolandone le fasi di recupero. In particolare le indagini condotte hanno avuto come finalità lo studio dell'influenza del pH, della temperatura e dei rapporti molari Mg:P sulle efficienze di recupero del fosforo.

## **7.3 FASE 1: Studio del processo di digestione anaerobica**

### **7.3.1 Premessa**

Le sperimentazioni sono state mirate allo studio della digestione anaerobica di biomasse organiche residuali. Tra queste, l'attenzione è stata rivolta in primis ai residui di origine agro-industriale, visto il loro elevato potenziale energetico. Il processo di degradazione anaerobica di tali residui presenta delle difficoltà significative dovute alla composizione eterogenea dei substrati ed alla loro disponibilità nel tempo, dipendente alla stagionalità delle coltivazioni da cui provengono [1]. Tali difficoltà possono essere superate mediante processi di co-digestione di residui di diversa natura. Chiaramente, per un'efficace evoluzione del processo, occorre individuare, tenendo conto delle matrici agroindustriali disponibili nel corso delle stagioni, opportune miscele in modo da ottenere un substrato con adeguate caratteristiche in termini di pH, rapporto C/N/P, alcalinità e acidi grassi volatili [2]. Oltre che dalle caratteristiche del substrato, l'efficienza della co-digestione dipende fortemente dai parametri operativi quali OLR (*Organic Loading Rate*), HRT (*Hydraulic Retention Time*) etc.[3]. Dunque, l'ottimizzare di tali processi richiede l'esecuzione di indagini sperimentali finalizzate alla definizione dei miscele di alimentazione e dei valori dei parametri di processo in grado di massimizzare le rese di produzione di biogas. In tale ottica,



specifici test di bio-metanazione in modalità batch sono stati condotti su diverse tipi di residui agro-industriali.

Le indagini sperimentali sulla digestione anaerobica si sono rivolte anche alla valorizzazione della frazione organica di rifiuti solidi urbani (FORSU). La FORSU, in effetti, costituisce un substrato vantaggioso per la produzione di biogas, considerato l'alto potenziale energetico e la produzione continuativa derivante dalla raccolta differenziata dei rifiuti urbani. Tuttavia, la digestione anaerobica di tale matrice, vista la sua complessità, richiede tempi di ritenzione idraulica (HRT) e volumetrie dei reattori considerevoli [4]. Tra l'altro, in genere, la FORSU è miscelata a residui di potatura del verde urbano, caratterizzati dalla presenza di composti a base di lignina. Quest'ultima, può rallentare considerevolmente la fase idrolitica del processo e provocare, di conseguenza, il blocco della digestione [5]. Per migliorare la degradazione anaerobica della FORSU è possibile applicare processi di pre-trattamento in grado di convertire le molecole organiche complesse in composti più semplici e facilmente metabolizzabili. In particolare, nel presente studio è stato testato un processo di ossidazione con  $H_2O_2$  in ambiente alcalino, sviluppato presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università della Calabria, in grado di migliorare sensibilmente le caratteristiche di biodegradabilità della matrice [6,7,8]. L'efficacia del pretrattamento applicato è stata verificata attraverso diversi test di bio-metanazione condotti sia su FORSU tal quale che pretrattata.

Infine, è stato analizzato il processo di digestione in semicontinuo dei percolati da compostaggio della FORSU. Tale reflu, in effetti, vista il suo carico organico particolarmente elevato ed i notevoli volumi generati, rappresenta una problematica significativa nella gestione degli impianti di compostaggio. Le caratteristiche del percolato dipendono dalla tipologia di rifiuto organico da cui è generato, dalle tecnologie di compostaggio, dal contenuto di ossigeno con cui è stato condotto il trattamento e dal grado di maturazione. Conseguentemente, le caratteristiche chimico-fisiche possono essere estremamente variabili, il che rende complesso il trattamento anaerobico di tale tipologia di rifiuto [9,10,11]. Ad oggi, esistono pochi studi di digestione anaerobica del percolato da compostaggio e, tra l'altro, riguardano l'utilizzo di reattori complessi come AMBR (*Anaerobic Migrating Blanket Reactor*), ABR (*Anaerobic Baffled Reactor*), EGSB (*Expanded Granular Sludge Bed reactor*) e reattori anaerobici ibridi HAR (*Hybrid Anaerobic*

*Reactor*), [12, 13 ,14 ,15]. Non esistono invece studi riguardo l'utilizzo del percolato direttamente in reattori completamente miscelati. Al fine di sopperire a tale carenza, un'ampia indagine sperimentale è stata condotta per lo studio e l'ottimizzazione del processi di digestione dei percolati in reattori CSTR operanti in semicontinuo.

### 7.3.2 Studio della digestione anaerobica in reattori di tipo batch

#### 7.3.2.1 Test su biomasse agroindustriali

I test di digestione anaerobica sulle biomasse agroindustriali sono stati condotti in reattori di tipo batch con l'obiettivo di studiare le rese di produzione di biogas, l'evoluzione del processo e le caratteristiche del digestato prodotto. In particolare i test anaerobici sono stati condotti utilizzando quattro tipologie di residui agroindustriali di frutta e verdura provenienti dall'azienda agricola Torre di Mezzo nel comune di Castrovillari. Le biomasse residuali utilizzate sono elencate di seguito:

- Scarti di coltivazione delle patate.
- Scarti di coltivazione di asparagi in campo.
- Scarti di coltivazione di pomodori.
- Scarti di coltivazione di kiwi.

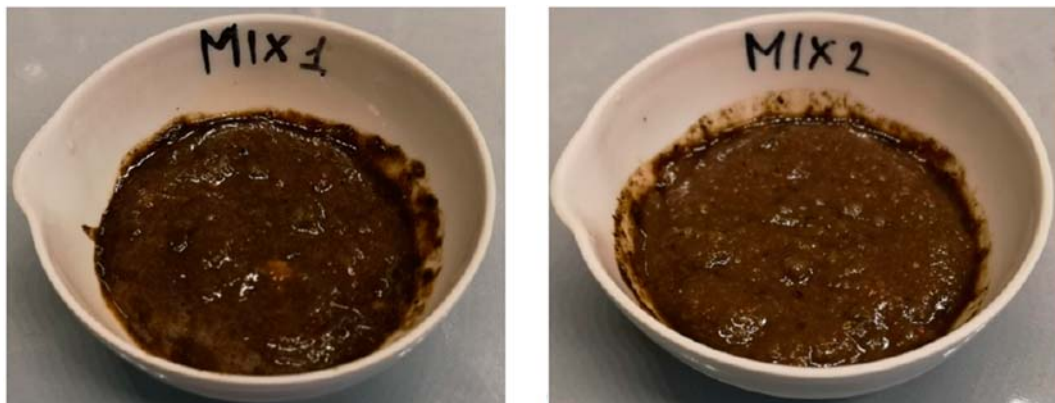
Con tali scarti sono stati creati due differenti Mix tenendo conto della stagionalità delle biomasse. In particolare, il primo Mix è stato creato con gli scarti primaverili-estivi di pomodori e asparagi (Mix-1), il secondo con gli scarti autunno-vernini di patate e kiwi (Mix-2). Le miscela create sono riassunte nella tabella seguente (Tabella 7.1).

<b>BIOMASSA</b>	<b>Mix-1 composizione [%]</b>	<b>Mix-2 composizione [%]</b>
<b>Refluo Zootecnico</b>	10%	10%
<b>Fango aerobico</b>	30%	30%
<b>Scarti di Pomodori</b>	40%	-
<b>Scarti di Asparagi</b>	20%	-
<b>Scarti di Patate</b>	-	30%
<b>Scarti di Kiwi</b>	-	30%

*Tabella 7.1. Composizione percentuale dei Mix creati ed avviati a digestione anaerobica.*

Per ottimizzare le condizioni di biodegradazione del substrato da parte dei microrganismi, nonché per garantire un'efficace miscelazione del materiale all'interno del reattore ed una sua migliore manipolazione, entrambi i Mix sono stati preventivamente macinati ed omogeneizzati mediante l'utilizzo di un frullatore commerciale (SINOTECH, 350W). Come inoculo del sistema è stato utilizzato fango aerobico proveniente dalla linea di ricircolo dell'impianto di trattamento delle acque reflue della città di Lamezia Terme. Come ulteriore co-substrato è stato utilizzato del refluo zootecnico proveniente sempre dall'azienda agricola Torre di Mezzo di Castrovillari.

Prima dell'avvio dei test di digestione, le singole matrici agroindustriali ed entrambi i Mix sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico. Successivamente, la fase di avvio delle prove sperimentali ha previsto l'alimentazione in ciascun reattore di un quantitativo di substrato pari a circa 300g (Figura 7.2).



*Figura 7.2. Mix-1 e Mix-2 prima dell'avvio delle prove di digestione anaerobica.*

Dai risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimico fisica di entrambi i Mix, al fine di migliorarne la biodegradabilità e favorire l'avvio del processo digestivo, si è reso opportuno effettuare una correzione dell'alcalinità dei due campioni con carbonato acido di Potassio [ $\text{KHCO}_3$ ]. Inoltre, unitamente al rapporto tra VFA e Alcalinità sono stati determinati anche altri parametri fondamentali per il corretto avvio del processo digestivo come: il rapporto Carbonio Azoto, C/N, il rapporto tra azoto e fosforo, N/P, ed il rapporto tra COD e solidi volatili. Per consentire l'istaurarsi delle condizioni anossiche entrambi i reattori sono stati flussati con  $\text{N}_2$  ad una pressione pari a 0,5atm per circa 10 minuti. L'intero sistema dei reattori è stato mantenuto sotto osservazione per un periodo di 90 giorni al termine dei quali si sono ripetute le analisi chimico-fisiche al fine di caratterizzare i campioni in

uscita da ciascun reattore. Per la caratterizzazione dei substrati in ingresso e in uscita dai reattori sono state utilizzate le procedure di analisi dell'IRSA-CNR [16], ed i metodi proposti sugli Standard Method, [17]. Tutte le analisi condotte, sono state eseguite in doppio, assumendo come valore risultante la media dei due valori ottenuti. In particolare sono stati determinati i seguenti parametri: pH, conducibilità, solidi totali [ST], solivi volatili [SV], solidi inerti [SI], COD, COD solubile, azoto totale ridotto [TKN], azoto ammoniacale [N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], fosforo reattivo [P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>], Solfati [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], polifenoli, alcalinità, acidi grassi volatili [VFA].

### 7.3.2.2 Test sulla frazione organica di rifiuti solidi urbani (FORSU)

La FORSU utilizzata nelle sperimentazioni è stata prelevata da un impianto di raccolta e compostaggio degli scarti organici urbani situato a Rende (CS) (Figura 7.3).



*Figura 7.3. Campione di FORSU prelevato presso l'impianto di compostaggio.*

Tale rifiuto, pur essendo caratterizzato da un elevato contenuto energetico potenzialmente estraibile sotto forma di biogas, mostra delle caratteristiche fortemente disomogenee che possono rallentare la fase di avvio del processo anaerobico. Per tale motivo al fine di migliorare la biodegradabilità della matrice, preventivamente all'avvio dei test di biometanazione, sono stati effettuati dei test di pretrattamento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. I successivi test di digestione anaerobica in batch hanno avuto l'obiettivo di valutare le rese in biogas della FORSU pretrattata rispetto alla FORSU tal quale, così da verificare l'influenza del pretrattamento sulla stabilità del processo e sulle rese di conversione della sostanza organica in biogas.

### 7.3.2.2.1 Pretrattamento FORSU con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ambiente basico

La prima fase delle sperimentazioni condotte con la FORSU è stata volta alla definizione di un opportuno pretrattamento ossidativo in grado di migliorarne le caratteristiche di biodegradabilità. I test condotti hanno previsto l'esecuzione del trattamento di ossidazione chimica, utilizzando come agente ossidante il perossido d'idrogeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 40% w/w, senza l'aggiunta di catalizzatori metallici. I quantitativi immessi in ciascuna prova sono stati calcolati basandosi sulla concentrazione di sostanza organica della FORSU secondo il seguente sistema di equazioni:

$$\text{Eq. 7.1} \quad V_{H_2O_2} = \frac{R * COD_{FORSU}}{C_{H_2O_2}} * P_{FORSU}$$

$$\text{Eq 7.2} \quad V_{H_2O_2} + V_{H_2O} = 15 \text{ mL}$$

Dove:

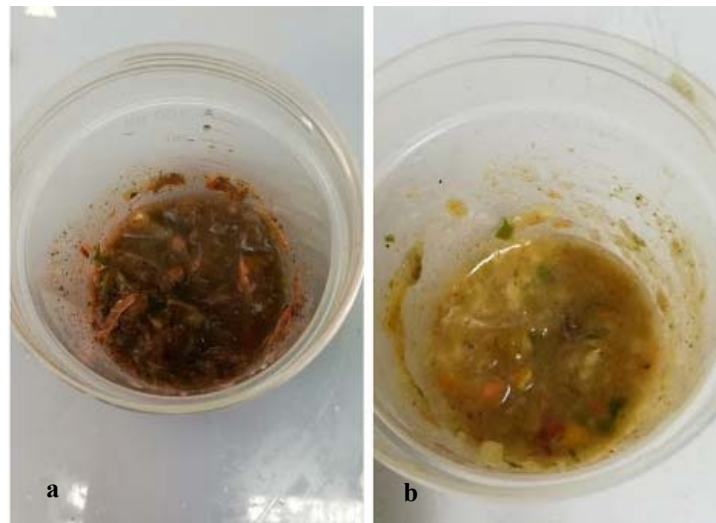
- R [gH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/gCOD] è il rapporto tra la concentrazione di perossido (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e il COD della FORSU;
- CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è la concentrazione in termini di COD del perossido d'idrogeno [g/L].
- P<sub>FORSU</sub> [g] è il peso della FORSU utilizzata per l'esecuzione della singola prova di ossidazione;
- V<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> [mL] è il volume di perossido d'idrogeno da aggiungere in ogni singola prova.
- V<sub>H<sub>2</sub>O</sub> [mL] è il volume di acqua aggiunto in ciascuna prova per consentire una migliore omogeneizzazione del campione di FORSU.

I test di ossidazione sono stati condotti in modalità batch, a pH 9 considerando sette differenti rapporti di ossidazione R [gH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/gCOD]. Gli esperimenti sono stati condotti a pressione atmosferica ed a temperatura ambiente su campioni di FORSU dal peso di 10 g, ottenuti mediante operazioni di quartatura del campione di partenza, posti in beakers in plastica della capacità di 150 mL. Durante ogni test, prima dell'immissione dell'ossidante, al campione posto in agitazione e si è provveduto all'aggiunta di fissati volumi di acqua, ed al dosaggio di opportuni volumi di NaOH 10N fino al raggiungimento del valore di pH stabilito. Successivamente è stato immesso il perossido d'idrogeno. I volumi di reattivi e di acqua utilizzati in ciascuna prova sono riassunti in tabella (Tabella 7.2).

Durante i test i campioni sono stati agitati meccanicamente mediante un agitatore magnetico, della VELP SCIENTIFICA, per 3 ore ed il pH è stato costantemente monitorato (Figura 7.4). Alla fine di ogni test, i campioni di FORSU trattati sono stati analizzati determinandone la produzione di acidi grassi volatili e la riduzione del carico organico totale.

<b>R</b> [gH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /gCOD]	<b>P<sub>FORSU</sub></b> [g]	<b>V<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub></b> [mL]	<b>V<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b> [mL]	<b>V<sub>NaOH</sub></b> [mL]
0.01	10.00	0.08	14.92	1.05
0.025	10.00	0.21	14.79	1.1
0.05	10.06	0.41	14.59	1.2
0.1	10.03	0.83	14.17	1.5
0.25	10.13	2.1	13.90	1.8
0.5	10.15	4.1	10.9	2.3
0.75	10.18	6.2	8.8	2.9
1	10.38	8.3	6.7	4.7

**Tabella 7.2.** Quantitativi di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e H<sub>2</sub>O utilizzati considerando un volume di campione di 10 g in funzione del rapporto R tra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD.



**Figura 7.4.** a) Campione di FORSU prima dell'avvio dei test di ossidazione. B) Campioni di FORSU dopo il trattamento di ossidazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Al termine dei test di pretrattamento sono state individuate le migliori condizioni operative in termini di miglioramento delle caratteristiche di biodegradabilità della FORSU. In particolare i rapporti R scelti sono stati: R= 0.025, 0.1; 0.25, 0.5, 1. Per ciascuno dei seguenti rapporti di ossidazione è stato condotto un pretrattamento su un quantitativo di 160g tale da consentire l'avvio della digestione nelle condizioni previste.

### 7.3.2.2 Digestione anaerobica in batch sulla FORSU tal quale e pretrattata

I test di digestione anaerobica utilizzando come substrato la FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti solidi Urbani) sono stati condotti in reattori di tipo batch in un apposito apparato sperimentale costruito in laboratorio e sono state condotte parallelamente alle prove sugli scarti agroindustriali.

Sono stati realizzati sei differenti Mix avviati a digestione anaerobica in reattori di tipo batch, i primi 5 costituiti al 20% in peso dalla FORSU pretrattata con differenti dosaggi di perossido d'idrogeno ed uno costituito dal 20% di FORSU non trattata; in modo da studiare l'effetto del pretrattamento sulle rese di produzione del biogas rispetto al refluo non trattato. Tutti i Mix creati sono stati miscelati con una quantità fissa del 30% in peso di inoculo costituito da fango aerobico proveniente dalla linea di ricircolo dell'impianto di trattamento delle acque reflue della città di Lamezia Terme e da un quantitativo di acqua pari al 50%, utilizzata per favorire il mescolamento della miscela FORSU-fango all'interno dei reattori. Inoltre, per ottimizzare le condizioni di biodegradazione del substrato da parte dei microrganismi, i Mix creati, prima di essere immessi all'interno dei reattori, sono stati preventivamente macinati ed omogeneizzati. Infine, è stata avviato un reattore con solo fango attivo per valutare la produzione di biogas di tipo endogeno, ovvero associata alla degradazione della sostanza organica residua ancora presente nel fango di inoculo. In tabella (Tabella 7.3) sono riassunti i Mix preparati ed avviati a digestione anaerobica con un quantitativo complessivo di 150g.

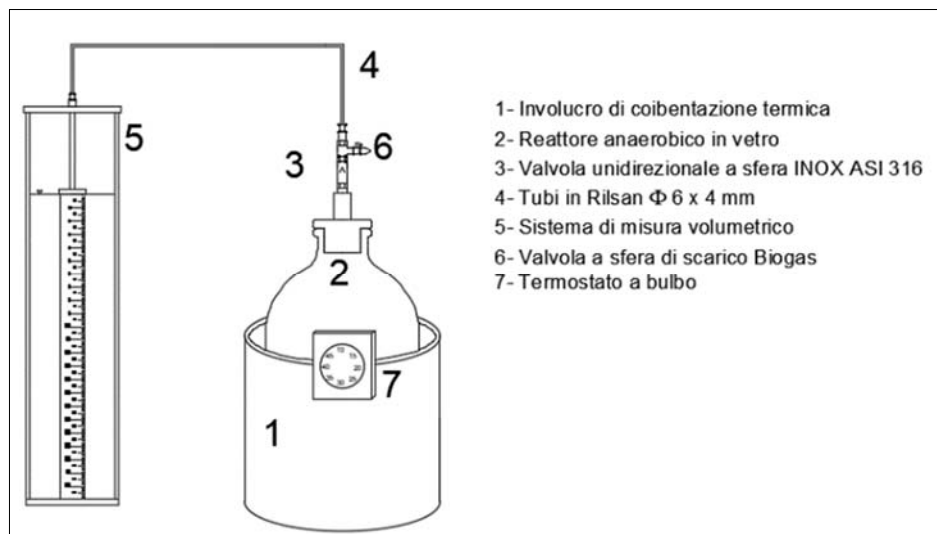
<i>Mix</i>	<i>FORSU</i>	<i>Digestato</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>
<i>A</i>	/	100%	/
<i>B</i>	20% FORSU tal quale	30%	50%
<i>C</i>	20% FORSU trattata con R-0.025	30%	50%
<i>D</i>	20% FORSU trattata con R-0.1	30%	50%
<i>E</i>	20% FORSU trattata con R-0.25	30%	50%
<i>F</i>	20% FORSU trattata con R-0.5	30%	50%
<i>G</i>	20% FORSU trattata con R-1	30%	50%

**Tabella 7.3.** Composizione percentuale dei componenti dei singoli Mix avviati a digestione anaerobica in reattori di tipo batch.

I Mix sono stati caratterizzati completamente sia in ingresso al reattore che in uscita, secondo le procedure di analisi dell'IRSA-CNR [16], ed i metodi proposti sugli Standard Method, [17]. Tutte le analisi condotte, sono state eseguite in doppio, assumendo la media dei due valori ottenuti. In particolare sono stati determinati i seguenti parametri: pH, conducibilità, solidi totali [ST], solivi volatili [SV], solidi inerti [SI], COD, COD solubile, azoto totale ridotto [TKN], azoto ammoniacale [N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], fosforo reattivo [P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>], Solfati [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], polifenoli, alcalinità e acidi grassi volatili [VFA].

### 7.3.3 Descrizione set-up sperimentale per le prove di digestione anaerobica in batch

I test di biometanazione degli scarti agroindustriali e della FORSU sono stati condotti utilizzando un impianto sperimentale di tipo batch costituito da una serie di reattori in vetro scuro dalla capacità di 1 litro. In figura 7.5, è riportata una rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale utilizzato per l'esecuzione delle prove di digestione anaerobica.



**Figura 7.5.** Schema del sistema sperimentale impiegato nei test di digestione.

In ciascun reattore le condizioni di mesofilia ( $T = 37 \pm 2^\circ$ ) sono state mantenute mediante scambiatori di calore, avvolti intorno ai reattori, termoregolati da un termostato. Esternamente, i reattori sono stati dotati di un involucro coibentato composto da un cilindro in PMMA (*polimetilmetacrilato o plexyglass*) trasparente dal diametro esterno di 200mm e dallo spessore di 10mm, al cui interno è stata alloggiata una guaina di polietilene espanso. La tenuta del sistema è stata



assicurata tramite l'impiego di un tappo in HDPE (*high-density polyethylene*) su cui è stato praticato un foro filettato al fine di consentire il corretto posizionamento della valvola a sgancio rapido. I reattori così composti sono stati posizionati su agitatori magnetici tipo VELP SCIENTIFICA, AREX Heating Magnetic Stirrer.

Nell'alloggiamento di testa di ciascun reattore è stata posta una valvola unidirezionale in acciaio INOX ASI 316 (Figura 7.6a). Tale valvola è stata collegata mediante un raccordo a sgancio rapido a T ad una valvola a sfera necessaria per lo scarico del biogas in uscita dal sistema di raccolta, e, mediante un ulteriore raccordo a sgancio rapido, al tubo in Rilsan che collega il digestore con il sistema di misura volumetrico del biogas prodotto. Il sistema di accumulo e misurazione del biogas prodotto è costituito da due cilindri posti uno all'interno dell'altro in cui quello posto all'interno funge da serbatoio di raccolta del biogas, mentre quello esterno funge da cassa di espansione del liquido spostato dal biogas stesso. Tale sistema è stato riempito da una soluzione salina acidificata ottenuta mediante saturazione di acqua deionizzata con cloruro di sodio e successiva aggiunta di acido cloridrico per ridurre l'entità dei fenomeni di solubilizzazione dei costituenti del biogas all'interno della soluzione liquida. Sulla superficie laterale del cilindro esterno è stato posto un righello stampato su foglio acetato che ha permesso di apprezzare lo spostamento del battente liquido all'interno del cilindro, e risalire in tal senso al volume di biogas prodotto, (Figura 7.6b). Complessivamente, la postazione sperimentale utilizzata per l'esecuzione delle prove di digestione anaerobica in batch per gli scarti agroindustriali è riportata in figura 7.6c.



**Figura 7.6.** a) Particolare dell'alloggiamento di testa del reattore. b) Sistema di misura volumetrica del biogas prodotto. c) Due degli nove reattori batch utilizzati nelle sperimentazioni per le biomasse agroindustriali e della FORSU.

## 7.4 Test di digestione anaerobica monostadio in semicontinuo

Il secondo set di sperimentazioni sulla digestione anaerobica ha previsto lo studio del processo in modalità semicontinua in un reattore monostadio. Le sperimentazioni sono state condotte su un piccolo impianto pilota a completa miscelazione, appositamente progettato e realizzato in laboratorio. L'impianto è stato alimentato con un percolato prelevato da un impianto di compostaggio della FORSU situato in provincia di Cosenza. Per l'avvio del digestore è stato utilizzato, come inoculo, un fango di ricircolo di un impianto di depurazione di reflui civili. In particolare, l'attività sperimentale relativa allo studio della digestione in semicontinuo ha previsto l'esecuzione di tre RUN di prove:

- **RUN-1**, monitoraggio in semicontinuo del processo di digestione anaerobico con lo studio dell'evoluzione dei parametri caratteristici del processo anaerobico.
- **RUN-2**, studio dell'influenza dell'aumento del carico organico volumetrico sulle cinetiche di abbattimento del COD e delle produzioni di biometano.
- **RUN-3**, studio dell'effetto sulle rese di produzione e sulla composizione qualitativa del biogas all'aumentare della pressione di esercizio del reattore.

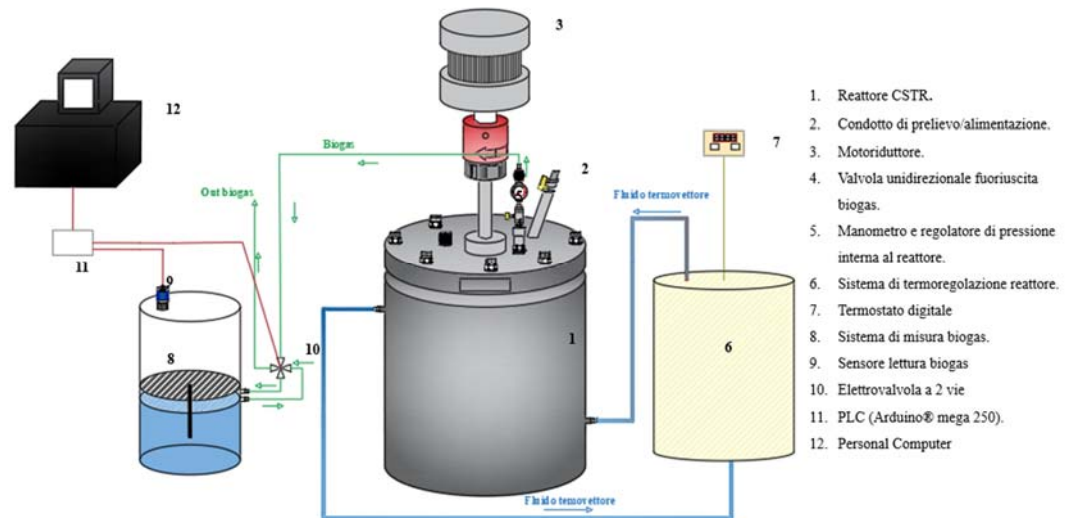
### 7.4.1 Progettazione e realizzazione dell'impianto pilota

Preliminarmente all'avvio dei test di digestione anaerobica in semicontinuo, è stato progettato e assemblato un impianto in scala pilota nel laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università della Calabria. Il digestore è costituito da un serbatoio cilindrico e dai suoi ausiliari. Il serbatoio è il bioreattore in cui si realizza, nelle condizioni di maggiore stabilità e produttività, la digestione anaerobica e si genera il biogas. Gli ausiliari permettono di effettuare le funzioni di termostatazione, mescolamento del liquido, immissione della biomassa di alimento, e di misurazione del biogas prodotto. L'apparato sperimentale utilizzato nei test in semicontinuo è costituito dalle seguenti unità (Figura 7.7):

- Unità reattoristica dal volume nominale di 3L.
- Sistema di agitazione automatico reattore.
- Unità di termoregolazione del reattore.

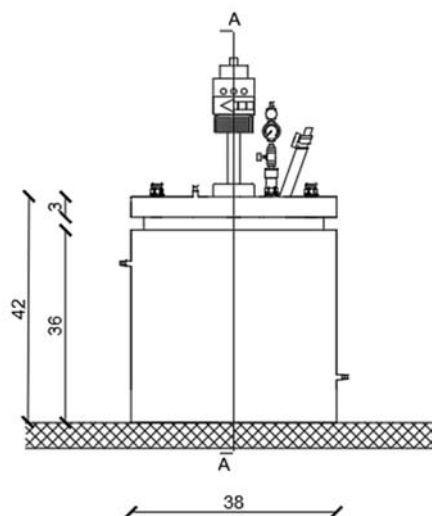
- Unità di accumulo del biogas.
- Sistema di lettura in continuo biogas prodotto
- Sistema di lettura biometano.

Di seguito verranno descritte e illustrate le singole unità che compongono il suddetto impianto.



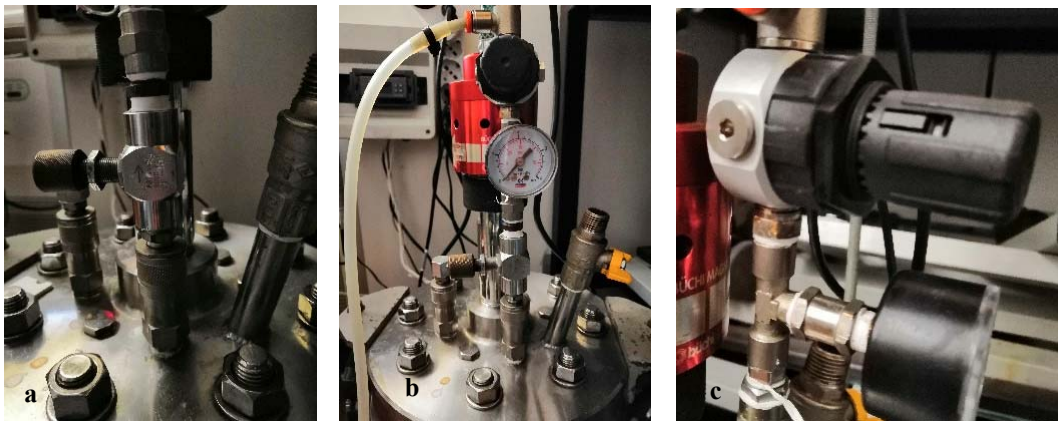
**Figura 7.7.** schemi di progetto impianto CSTR utilizzato nelle sperimentazioni. Vista frontale e vista in sezione.

Il digestore è costituito da un reattore cilindrico, a completa miscelazione in acciaio Inox ASI 316, del diametro di 14cm ed altezza pari a 19,5 cm, rispettivamente, per un volume utile di 3L. Il reattore è dotato di uno scambiatore di calore esterno a camicia ed è completamente avvolto da un involucro di coibentazione. Il diametro esterno risulta essere di 38cm mentre l'altezza è pari a 42cm (Figura 7.8).



**Figura 7.8.** Prospetto e Sezione longitudinale del reattore utilizzato per i test in semicontinuo.

Sul coperchio, a chiusura ermetica, sono presenti un condotto, di diametro pari a 2cm ed altezza di 10cm dotato di valvola a sfera per i prelievi e l'immissione del substrato ed un connettore, dotato di valvola unidirezionale in acciaio ASI 316, per la fuoriuscita del gas. Quest'ultimo è costituito da un connettore ad innesto rapido a cui sono collegati in successione un manometro per il controllo della pressione interna al reattore ed un regolatore di flusso regolabile che permette la fuoriuscita del biogas prodotto (Figura 7.9).

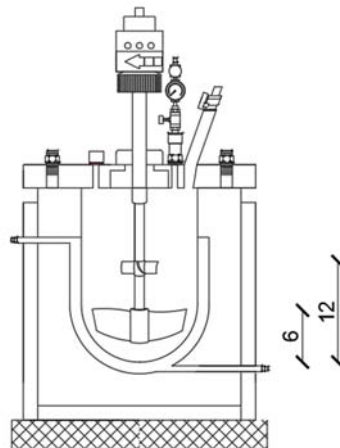


**Figura 7.9.** Sistema di fuoriuscita del biogas dal reattore. a) Particolare valvola unidirezionale. b) Particolare del disco di chiusura in cui si vedono il condotto di alimentazione ed il manometro di controllo della pressione interna al reattore. c) particolare del regolatore di flusso in testa al manometro

Il coperchio del reattore è costituito da un disco in acciaio AISI 316 del diametro di 38cm e spessore di 3,8cm, flangiato ed imbullonato al sottostante reattore tramite 8 dadi  $\Phi$  20. Inoltre, nella parte inferiore del disco di copertura è posta in sede una guarnizione di tenuta in gomma EPDM (*Ethylene-Propylene Diene Monomer*), del diametro di 20cm.

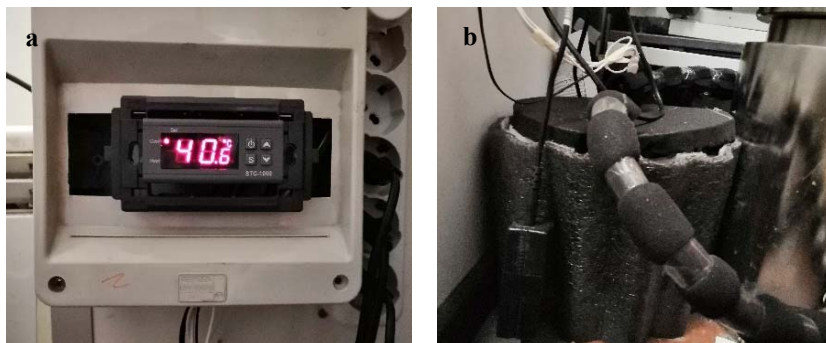
Il sistema di agitazione è costituito da due giranti posizionate ad altezze differenti sullo stesso albero lungo 20.7cm, coincidente con l'asse centrale del serbatoio e alimentato da un motoriduttore da 0.33kW. La prima è una girante a due pale con un angolo di incidenza di  $30^\circ$ , lunghezza 13cm, altezza 5cm ed è montata a 6cm dal fondo del reattore. La seconda è una girante a quattro pale con angolo di incidenza di  $45^\circ$  lunga 6.3cm e alta 2cm, posizionata a 12cm dal fondo del reattore. Il sistema di agitazione del reattore è controllato mediante un timer

elettronico che permette l'agitazione ad intervalli di tempo regolari di 15 minuti ogni 2 ore a 33rpm (Figura 7.10).



**Figura 7.10.** Sezione del reattore. Particolare dell'albero centrale in cui sono innestate le giranti.

Le condizioni mesofile ( $37 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) sono state garantite da un sistema di riscaldamento a bagno termostato. L'unità è costituita da un contenitore cilindrico in HDPE (*high-density polyethylene*) del volume di 5L, nel quale sono state immerse due resistenze siliconiche da 240W, ciascuna della lunghezza nominale di 2m, collegate ad un termostato elettronico tarato a  $40^\circ\text{C}$  (Figura 7.11a). Tale valore è stato impostato in modo tale da tenere conto delle perdite di calore tra il bagno termostato e lo scambiatore a camicia interno al reattore. La circolazione del fluido vettore è stata consentita da un circolatore immerso nel bagno termostato con funzionamento in continuo, con una portata di ricircolo di 120L ora. Il sistema di collegamento tra il circolatore del bagno termostato e il reattore è stato realizzato con tubi multistrato Tubisplast costituiti da uno strato di alluminio all'interno di due strati di polietilene esternamente  $\Phi 16 \times 2$ , completamente rivestiti da una guaina in polietilene espanso per favorire un migliore isolamento termico (Figura 7.11b).



**Figura 7.11.** a) Bagno termostato della capacità di 5L. b) termostato elettronico per il controllo della temperatura del reattore.

Il sistema di misurazione del biogas prodotto è costituito da un contenitore cilindrico verticale in PVC di diametro interno 19.4cm, diametro esterno di 20cm e di altezza pari a 38cm. Il contenitore è chiuso sul fondo, e presenta in corrispondenza della sua metà, un setto in materiale plastico, che divide il cilindro in due parti uguali tra loro, ciascuna del volume di 5.6L. Il setto in materiale plastico, di spessore pari a 0.5cm, risulta essere forato al centro e dotato di un'appendice tubolare di materiale plastico, di diametro pari a 10mm, che si prolunga nel setto inferiore del sistema di misura fino a 1.5cm dal fondo. Nella parte sommitale del setto inferiore vi è la presenza l'innesto di due tubazioni di 6mm ciascuna collegate direttamente, mediante tubi in silicone ad una elettrovalvola a due vie che consente l'ingresso e l'uscita del biogas dal sistema di misura. IL setto superiore presenta nella parte sommitale un coperchio in PMMA trasparente dove trova alloggiamento il sensore di misura del livello idrico (Figura 7.12).

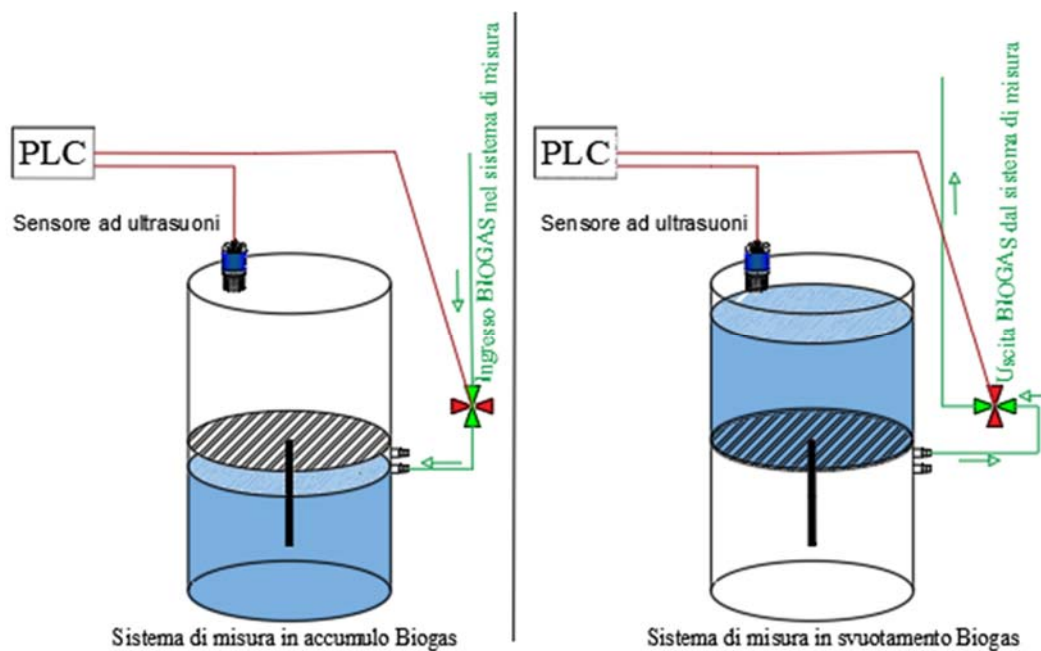


**Figura 7.12.** a) Vista del sistema di misura del biogas. b) Particolare del sensore di misura.

Il sistema di misura così configurato, mediante l'utilizzo di un sensore di livello idrico, un'elettrovalvola a due vie ed un PLC, ha consentito di effettuare la misura in continuo del biogas prodotto. Inizialmente il serbatoio inferiore è pieno d'acqua, mentre quello superiore è vuoto. Nel momento in cui si produce all'interno del reattore del biogas questo è convogliato nel sistema di misura passando tramite l'elettrovalvola. Dunque, il biogas prodotto, accumulandosi nel serbatoio inferiore, comprime l'acqua presente costringendola ad incanalarsi attraverso l'unica via d'uscita costituita dal tubo plastico che collega tra loro i due

serbatoi, da quello inferiore a quello superiore. L'innalzamento del livello idrico nel serbatoio superiore viene registrato istante per istante dal sensore di livello idrico ad ultrasuoni (Figura 7.12b).

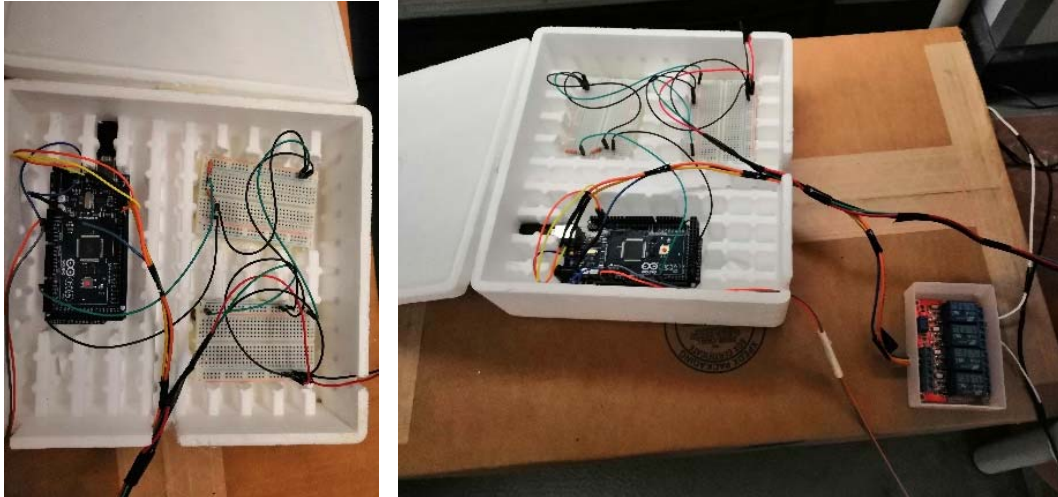
Con tale sistema il valore dell'altezza idrica presente nel serbatoio superiore risulta esattamente uguale all'altezza del biogas presente nel serbatoio inferiore. Pertanto una volta noto il valore di altezza del biogas è stato possibile risalire al volume di biogas prodotto semplicemente tenendo conto delle dimensioni del sistema di misura. Quando il sensore di livello registra il massimo valore ammissibile, il PLC (*Programmable Logic Controller*), ad esso collegato, fa scattare un relè che aziona l'elettrovalvola a due vie consentendo la fuoriuscita del biogas verso l'esterno ed il conseguente ripristino della situazione di partenza. Tale sistema pertanto consente la lettura in automatico ed in continuo del biogas prodotto (Figura 7.13).



**Figura 7.13.** Particolare del sistema di misura del biogas nelle fasi di riempimento e svuotamento.

Il sensore utilizzato nelle sperimentazioni è il Mic+25/DIU/TC della microsonic® che restituisce il valore dell'altezza idrica inviando un segnale analogico al PLC. La risoluzione interna del sensore è tarata dalla fabbrica e varia tra 3cm fino a 25cm. Tale sensore è dotato di una compensazione integrata della temperatura. Come accennato in precedenza il sensore invia ogni secondo un segnale analogico al PLC (*Programmable Logic Controller*) che lo commuta in un valore di volume di biogas prodotto. L'hardware utilizzato per l'acquisizione dei valori di biogas

prodotti è costituito da Arduino® Mega 250, una piattaforma composta da una serie di schede elettroniche dotate di un microcontrollore. La piattaforma fisica si basa su un circuito stampato che integra un microcontrollore con dei pin connessi alle porte I/O, un regolatore di tensione e un'interfaccia USB che permette la comunicazione con il computer utilizzato per programmare (Figura 7.14).



*Figura 7.14. Immagini relative al PLC adottato per l'acquisizione dei dati di produzione del biogas in continuo.*

Le istruzioni, inserite all'interno del programma denominato sketch, hanno consentito di ottenere letture in continuo ad intervalli di 1 secondo. Per l'acquisizione dei dati dal sensore su Excel, è stato utilizzato PLX – DAQ. Si tratta di un semplice componente aggiuntivo per Excel che agevola la creazione di fogli di lavoro con i dati provenienti dal sensore. Pertanto l'utilizzo del PLC ha consentito di:

- Misurare, visualizzare (da PC) e controllare istantaneamente la produzione di biogas.
- Controllare l'elettrovalvola a due vie (con relè *apri/chiodi*) di scarico del gas dal sistema di misura.

Lo sketch compilato per il monitoraggio in continuo delle produzioni di biogas e lo schema di collegamento tra Arduino, il sensore di livello e l'elettrovalvola sono riportati nell'allegato A.



IL reattore CSTR assemblato e funzionante è mostrato nella figura seguente (Figura 7.15).



**Figura 7.15.** Foto dell'impianto CSTR realizzato e funzionante. Dalla foto si nota in particolare un becco bunsen utilizzato come torcia per bruciare il biogas prodotto, il PC utilizzato per la visualizzazione dei dati e il sistema di misura ed acquisizione del biogas.

Oltre al volume di biogas, giornalmente è stata rilevata la percentuale di  $\text{CH}_4$  caratteristica del biogas prodotto dopo la neutralizzazione della  $\text{CO}_2$  e altri gas acidi mediante  $\text{NaOH}$  in pellets. In particolare, 50 mL di biogas, prelevati per mezzo di una siringa graduata dal sistema di misurazione del biogas, sono stati fatti fluire lentamente attraverso un piccolo contenitore in plexiglass contenente 8 g di  $\text{NaOH}$  e, successivamente, in un'altra siringa graduata (Figura 7.16). Il volume misurato nell'ultima siringa, dopo che il biogas è passato attraverso la box contenente l' $\text{NaOH}$  risultava essere quello relativo al biometano. Pertanto la percentuale di metano che giornalmente veniva prodotto è data dalla relazione (Eq 7.3):

$$\text{Eq 7.3} \quad \text{CH}_4[\%] = \frac{V_{\text{biogas prelevato}}}{V_{\text{metano misurato}}} * 100$$

Dove

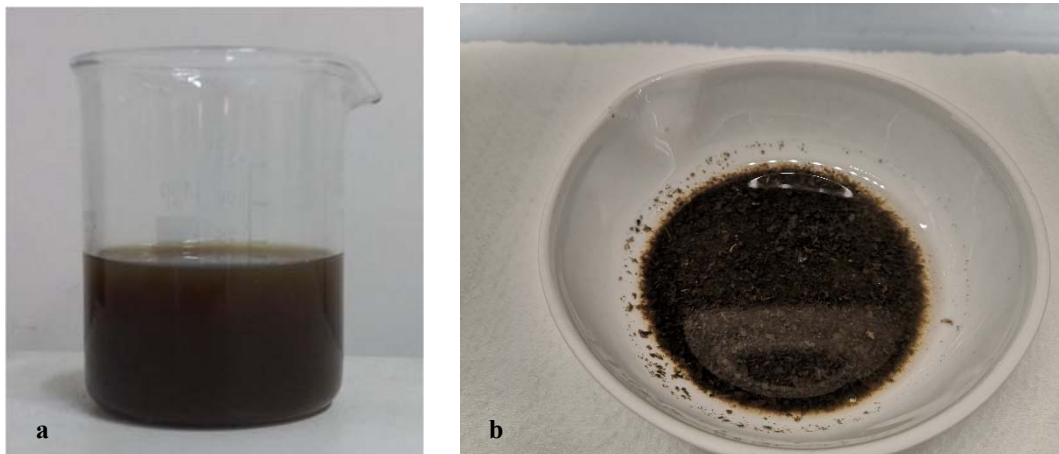
- $V_{\text{biogas}}$  prelevato è rappresentativo dei 50 mL prelevati direttamente dal sistema di misura del biogas [mL].
- $V_{\text{metano}}$  misurato è il volume misurato nella seconda siringa dopo il passaggio dei 50 mL all'interno della box con l'NaOH in pellets, [mL].



**Figura 7.16.** Sistema di misura della percentuale di biometano contenuta nel biogas.

#### 7.4.2 Caratterizzazione inoculo e substrato: prove di digestione in semicontinuo

Il percolato da FORSU utilizzato per l'alimentazione in semicontinuo del reattore CSTR è stato prelevato da un'azienda di raccolta e smaltimento dei rifiuti solidi urbani, localizzata nel comune di RENDE (Figura 7.17 a). Per l'avvio del processo di digestione è stato necessario utilizzare, come inoculo del sistema fango aerobico proveniente dalla linea di ricircolo dell'impianto di trattamento delle acque reflue della città di Lamezia Terme (Figura 7.17 b).



**Figura 7.17.** a) Percolato da compostaggio utilizzato come substrato nei test di digestione anaerobica in semicontinuo. b) Fango aerobico utilizzato come inoculo.

Per la caratterizzazione dei substrati in ingresso e in uscita dai reattori sono state utilizzate le procedure di analisi dell'IRSA-CNR [16], ed i metodi proposti sugli Standard Method, [17]. Tutte le analisi condotte, sono state eseguite in doppio,

assumendo come valore risultante la media dei due valori ottenuti. In particolare sono stati determinati i seguenti parametri: pH, conducibilità, solidi totali [ST], solivi volatili [SV], solidi inerti [SI], COD, COD solubile, azoto totale ridotto [TKN], azoto ammoniacale [N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], fosforo reattivo [P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>], Solfati [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], polifenoli, alcalinità, acidi grassi volatili [VFA].

### 7.4.3 Test di pretrattamento del percolato utilizzato come inoculo

Preliminarmente l'avvio delle sperimentazioni di digestione anaerobica in semicontinuo sono stati condotti dei test di pretrattamento sul percolato. Tale pretrattamento si è reso necessario per bilanciare l'alto contenuto di acidi nel percolato. A tal fine si è aumentata la quantità di composti alcalini. In particolare, è stato stabilito di ridurre il rapporto acidi grassi volatili/alcalinità (VFA/Alcalinità) al valore teorico idoneo al processo anaerobico di circa 0,3g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>. Inoltre, il pretrattamento ha avuto anche come obiettivo quello di mantenere il pH del substrato trattato nel range di pH compreso tra 6.5 e 8. Il set di sperimentazione condotte ha previsto lo studio della correzione dell'alcalinità mediante l'utilizzo di 3 composti differenti:

- NaOH, in soluzione 10N.
- MgO in polvere.
- KHCO<sub>3</sub> in polvere.

Nella tabella seguente (Tabella 7.4) sono riportati i dosaggi dei singoli reattivi utilizzati nei test di pretrattamento del percolato.

Composto		Dosaggio		
		[g/L]		
NaOH	Soluzione 10N	4	20	40
MgO	Polvere	5	25	50
KHCO <sub>3</sub>	Polvere	45	85	140

**Tabella 7.4.** Dosaggi relativi a ciascun reattivo utilizzato nei test di pretrattamento del percolato da FORSU.

Operativamente, le sperimentazioni sono state condotte in condizioni di temperatura e pressione ambientale in beaker da 100 mL. In ciascuna prova, a 50 mL di percolato è stata aggiunta con una sola immissione il quantitativo di reattivo alcalino specifico della prova. La miscela creata è stata agitata su apposito agitatore magnetico della serie VELP SCIENTIFICA per 3 ore. Durante il corso della prova è stato monitorato costantemente il pH. Infine, per ogni test di è stata

effettuata una determinazione del contenuto di Acidi grassi volatili e di alcalinità per valutare l'effetto dei diversi dosaggi e dei differenti reattivi sulla variazione del rapporto VFA/Alcalinità rispetto al valore caratteristico iniziale.

#### 7.4.4 RUN 1. Analisi del processo di digestione anaerobica del percolato da FORSU in semicontinuo

Le sperimentazioni condotte nel RUN-1 hanno previsto il monitoraggio del processo di digestione anaerobica in semicontinuo di un impianto monostadio completamente miscelato alimentato con percolato da compostaggio. Prima di procedere con l'alimentazione del percolato il reattore è stato inoculato con 1,5 L di fango attivato, che è stato mantenuto in condizioni anaerobiche per 15 giorni alle condizioni mesofile di  $37 \pm 2^\circ\text{C}$ , [18]. Nel corso di queste prime due settimane non si è effettuata nessun tipo di alimentazione di substrato, in modo da consentire la crescita della biomassa anaerobica. Successivamente, il reattore è stato avviato in modalità semicontinua, alimentando limitate quantità di refluo in modo da consentire una efficace acclimatazione della biomassa alla nuova tipologia di substrato. In particolare, il carico organico volumetrico OLR (*Organic Loading Rate*) è stato mantenuto a valori tra 1-2  $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . Tale fase è stata protratta per circa 25 giorni. Conclusa la fase di avvio, il carico organico volumetrico è stato aumentato gradualmente fino a  $38.5\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . I carichi organici volumetrici applicati con i rispettivi tempi di detenzione idraulica sono riportati nella tabella seguente (Tabella 7.5).

Fasi	Giorni	COV	(HRT)	Volume alimentato
/	[d]	[ $\text{Kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ ]	[d]	[mL]
Acclimatazione inoculo	0 ÷ 15	0	/	0
Start-up impianto	16 ÷ 40	1÷2	66÷33	10 ÷ 75
Fase Operativa	41 ÷ 48	4.25	15.5	100
	49 ÷ 78	5.25	12.5	120
	79 ÷ 97	6	11	140
	98 ÷ 105	9.25	7.25	210
	106 ÷ 112	11	6	250
	113 ÷ 119	14.5	4.5	330
	120 ÷ 127	18.25	3.6	415
	128 ÷ 135	24.5	2.7	550
	136 ÷ 143	32	2	690
144 ÷ 151	38.5	1.8	830	

**Tabella 7.5.** Condizioni operative delle prove di digestione in semicontinuo condotte nel RUN 1

La durata del monitoraggio per la fase operativa è stata di circa 110 giorni. Durante i test di digestione il reattore è stato mantenuto in condizioni mesofile a una temperatura di  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  e agitato in modo automatizzato dodici volte al giorno a 33 rpm per 15 minuti. Per tutta la durata delle prove il volume del reattore è stato mantenuto a 1.5 L. Ciascun carico organico volumetrico è stato mantenuto costante per 1 settimana ad eccezione dei carichi 5.25 e 6  $\text{kgCOD/m}^3\text{d}$  che hanno avuto rispettivamente una durata di 30 e 19 giorni. L'alimentazione del reattore è stata effettuata manualmente 5 giorni a settimana, dal lunedì al venerdì. Prima di ogni immissione è stato effettuato un prelievo di digestato dal reattore corrispondente al valore di substrato fresco immesso. I campioni di digestato prelevati sono stati lasciati depositare per circa 1 ora e quindi sono stati caratterizzati rispetto ai principali parametri chimico-fisici.

Inoltre, giornalmente sono stati determinati i volumi di biogas prodotti mediante il sistema di misura dell'impianto pilota. La lettura del biogas prodotto nel RUN-1 è stata effettuata giornalmente ed è rappresentativa del volume cumulato durante il girone di alimentazione. Non si è potuto effettuare la lettura istante per istante poiché nel momento in cui si sono avviati tali non era stato ancora installato il sensore di misura ad ultrasuoni. Il volume di biogas è stato determinato misurando giornalmente l'altezza del volume di liquido presente nel setto superiore del sistema di misura e convertendo tale misura di altezza in volume di gas. Le corrispondenti percentuali di  $\text{CH}_4$  sono state determinate dopo la neutralizzazione della  $\text{CO}_2$  e degli altri gas acidi mediante il sistema descritto nel paragrafo precedente 7.4.1.

#### **7.4.5 RUN-2. Studio dell'influenza dell'aumento del carico organico volumetrico sulle cinetiche di abbattimento del COD e delle produzioni di biometano**

Le sperimentazioni condotte nel RUN-2 hanno avuto come obiettivo quello di modellare matematicamente il processo e definire le costanti cinetiche di degradazione anaerobica. Il protocollo sperimentale è stato definito, sulla base dei risultati delle prove del RUN-1, ed ha previsto dopo una preventiva fase di circa 15 giorni in cui si è mantenuto il fango aerobico in condizioni anaerobiche, una fase di acclimatazione della biomassa al nuovo substrato di circa 23 giorni,

mantenendo il carico organico volumetrico tra 1 e 2kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Successivamente, si è provveduto ad incrementare il carico organico volumetrico da 4 a 30kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Le condizioni operative in stato stazionario del reattore sono riassunte nella tabella seguente (Tabella 7.6).

Ciascun carico organico applicato è stato mantenuto costante per una settimana. Le prove sono state effettuate in condizioni mesofile e mantenendo inalterato il volume del reattore ad 1.5L. L'immissione del percolato è stata effettuata giornalmente contestualmente al prelievo del corrispondente volume di digestato del reattore. Il digestato prelevato è stato completamente caratterizzato. Nel RUN-2 le letture di biogas sono state effettuate in continuo mediante il sistema di misura automatizzato descritto nel paragrafo 7.4.1.

Fasi	Giorni	COV	(HRT)	Volume alimentato
/	[d]	[Kg <sub>COD</sub> /m <sup>3</sup> d]	[d]	[mL]
Acclimatazione inoculo	0÷15	0	/	0
Start-up impianto	16÷23	0.5	101.4	15
	24÷31	1.0	50.7	30
	32÷39	2.0	25.4	59
Fase Operativa	40÷47	4.0	12.7	118
	48÷55	8.0	6.3	237
	56÷63	16.0	3.2	473
	64÷71	20.0	2.5	592
	72÷79	30.0	1.7	887

*Tabella 7.6. Condizioni operative adottate per l'esecuzione dei test di digestione del RUN-2*

#### **7.4.6 RUN-3. Studio della digestione anaerobica in pressione**

I test di digestione anaerobica condotti in pressione hanno avuto la finalità di valutare il contenuto in metano del biogas prodotto e la variazione dei principali parametri chimico fisici all'incremento della pressione di esercizio del reattore. I suddetti test sono stati condotti al termine delle prove effettuate nel RUN-2 ed hanno avuto una durata di 86 giorni. In particolare, sono stati testati 4 differenti valori di pressioni di esercizio del reattore ciascuno dei quali andando a considerare due differenti valori di carico di alimentazione. Le prove di digestione in pressione sono state condotte nel reattore CSTR descritto nei paragrafi

precedenti. Nella tabella seguente sono riassunte le condizioni operative utilizzate per l'esecuzione dei test in pressione, (Tabella 7.7).

Ogni carico organico volumetrico testato è stato mantenuto costante per due settimane. Operativamente, il percolato è stato alimentato al reattore e contestualmente si è provveduto a settare, tramite il regolatore di flusso in uscita del biogas posto a monte del manometro, il valore di pressione da testare. Nel momento in cui il reattore raggiungeva il valore settato di pressione, il surplus di biogas prodotto fuoriusciva dal reattore e veniva conteggiato nel sistema di misura. Il biogas prodotto è stato misurato in continuo, mentre la composizione percentuale di metano è stata valutata giornalmente. Al termine di ciascuna prova il sistema è stato riportato alla pressione atmosferica e si è proceduto ad effettuare il prelievo del digestato. Sui campioni di ogni prelievo è stata effettuata una caratterizzazione chimico-fisica per valutare l'influenza della pressione sulla variazione dei principali parametri-chimico fisici.

<b>OLR</b>	<b>HRT</b>	<b>VOLUME PERCOLATO ALIMENTATO</b>	<b>PRESSIONE RELATIVA</b>
<b>[Kg<sub>COB</sub>/m<sup>3</sup>d]</b>	<b>[d]</b>	<b>[mL]</b>	<b>[BAR]</b>
20	13	592	1
20		592	2
20		592	3
20		592	4
30	8	887	4
30		887	3
30		887	2
30		887	1

**Tabella 7.7.** Condizioni operative testate nelle prove di digestione anaerobica in pressione.

## **7.5 FASE-2. Sviluppo di processi di valorizzazione dei digestati**

### **7.5.1 Premessa**

A valle dello studio dei processi di digestione anaerobica, le sperimentazioni sono state indirizzate verso lo sviluppo di tecniche di upgrading dei digestati al fine di sfruttare il loro carico organico residuo per la produzione di combustibili di sintesi. Un valido processo, applicabile su matrice organica ad alto contenuto di acqua (93-95%), quali i digestati, è rappresentato dalla gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche (SCWG). Durante tale processo la sostanza organica complessa dei digestati viene completamente solubilizzata e trasformata in gran parte in un gas di sintesi (syngas) dall'elevato potere calorifico utilizzabile a scopi energetici [19,20]. Oltre a tale aspetto, il processo presenta il vantaggio di generare una frazione liquida caratterizzata da un bassissimo quantitativo di sostanza organica e priva di agenti patogeni [21,22]. Le indagini sperimentali condotte nel presente lavoro sono state rivolte a verificare l'applicabilità dei processi di gassificazione ad umido nel trattamento dei digestati provenienti dalla digestione di biomasse agroindustriali.

Come ultima tematica del lavoro di dottorato, ci si è occupati del recupero di composti valorizzabili della frazione liquida proveniente dal processo di gassificazione. Tale liquido, in virtù delle condizioni del processo, presenta, generalmente, un elevato contenuto di fosforo reattivo. Risulta, pertanto, di notevole interesse definire processi in grado di recuperare tale nutriente sottoforma di composti potenzialmente riutilizzabili come fertilizzanti a lento rilascio [23,24]. Tuttavia, attualmente non vi sono lavori sul recupero del fosforo dalla frazione liquida della gassificazione idrotermica supercritica. Nell'ambito del presente studio è stato sviluppato un efficace processo di recupero del fosforo sottoforma di struvite potassica.

Lo sviluppo delle tecniche di gassificazione e recupero dei nutrienti, unitamente al processo di digestione anaerobica discusso nei paragrafi precedenti, sono alla base del sistema integrato oggetto del presente lavoro di tesi.

Le sperimentazioni condotte nella FASE-2 hanno previsto l'esecuzione dei test di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche (SCWG) e successivamente quelli di recupero del fosforo dalla frazione liquida gassificata (MPP).



In particolare, per l'esecuzione dei test di upgrading del digestato, si è scelto di utilizzare i digestati provenienti dalla digestione delle biomasse agroindustriali (Mix-1, Mix-2) poiché al termine del processo digestivo presentavano ancora un elevato carico organico residuo potenzialmente sfruttabile. Successivamente sulla frazione liquida in uscita dal processo di gassificazione idrotermica si è testata l'efficienza di recupero del fosforo sotto forma di struvite potassica.

Nei paragrafi seguenti verranno descritti il set up sperimentale e le apparecchiature utilizzate per l'esecuzione delle prove inerenti la gassificazione idrotermica dei digestati agroindustriali e le prove di recupero del fosforo dalle frazioni liquide gassificate.

### **7.5.2 Procedure sperimentali prove di SCWG**

I test di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche dei digestati provenienti dalla digestione in batch dei residui agroindustriali (Mix-1 e Mix-2) sono stati condotti presso il laboratorio di Bioprodotti e Bioprocessi del centro ricerche ENEA di Portici. Operativamente il sistema di rilevazione è stato preventivamente avviato e predisposto alle condizioni stazionarie in termini di temperatura e pressione attraverso lo start up delle muffole prima dell'immissione nel sistema dei fluidi di processo (digestati Mix-1 e Mix-2), inviando una quantità di acqua demineralizzata tale da pressurizzare il sistema fino al valore di 250 bar. Raggiunte le condizioni di stazionarietà si è provveduto ad inviare nel sistema il fluido di processo ad una portata fissa di 6 mL/min. Il flusso della corrente gassosa in uscita è stato monitorato attraverso un flussimetro (GILMONT Instruments flowmeter, Range 0-15 STD L/min AIR). La sua composizione è stata analizzata on line mediante un gas-cromatografo (GC) con un tempo di latenza di 3 minuti per l'elaborazione delle informazioni. Il GC utilizzato è modello 3000A della AGILENT che permette di avere un'analisi di precisione dei principali composti gassosi ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ). Lo strumento è equipaggiato con due colonne operanti in parallelo (Molsieve 5A e Poraplot) ed è dotato di rivelatore a conducibilità termica (TCD); il gas di trasporto usato è l'Argon (Ar). Di contro la corrente liquida in uscita dal separatore di fase è stata raccolta, quantificata e analizzata off line in laboratorio. Tale corrente liquida dopo essere stata caratterizzata è stata oggetto delle prove di recupero dei nutrienti

che verranno descritte successivamente. Il test di gassificazione su entrambi i digestati è stato condotto con una pressione di 250 bar, una temperatura di 450°C per un tempo di trattamento di 50 minuti. In figura 7.19, è possibile osservare le frazioni liquide in uscita dalle prove di gassificazione dei Mix-1 e Mix-2.



**Figura 7.19.** Frazioni liquide dei campioni sottoposti a gassificazione idrotermica del Mix-1 (SCWG-1) e del Mix-2 (SCWG-2).

#### **7.5.2.1 Reattore SCWG utilizzato per le prove di gassificazione dei digestati dei Mix-1 e Mix-2**

Il reattore utilizzato per la gassificazione dei digestati dei Mix-1 e Mix-2 è un reattore tubolare in acciaio inossidabile AISI-316, realizzato dalla *Parr Instrument Co.*®, *Moline, IL.*, con un volume utile di 450 mL, progettato per resistere ad una temperatura massima di 550°C ed una pressione massima di esercizio di 35MPa.

Il diametro interno è di 25mm e il diametro esterno misura invece 48mm, per uno spessore di 23mm. La lunghezza totale è di circa 112cm (teste incluse), con una lunghezza riscaldata di 90cm. Il reattore è dotato di un sistema di preriscaldamento (costituito da una serpentina in acciaio interna al reattore nella quale il fluido circola per una lunghezza di circa 40cm) in grado di portare il fluido di processo, precedentemente pressurizzato, fino alla temperatura di 300-350°C (Figura 7.20).



**Figura 7.20.** Reattore Parr Instrument Co.®, Moline, IL., utilizzato per i test di gassificazione in condizioni supercritiche dei digestati dei Mix-1 e Mix-2.

Il reattore è realizzato con teste flangiate rimovibili provviste di adeguate guarnizioni di tenuta che consentono l'accesso al corpo del reattore per il recupero dei materiali e la pulizia dello stesso. Esso è provvisto, sulla flangia di testa e in alloggiamenti indipendenti, di:

- Disco di rottura tarato alle condizioni operative di temperatura e pressione massime ammesse dal sistema (310 bar).
- Manometro analogico e trasduttore di pressione con riporto del segnale al controllore.
- Termocoppia con relativo trasduttore per interfacciamento al controllore.

La flangia di scarico è predisposta a due linee di uscita entrambe intercettate da valvole di regolazione. Su una delle due linee è collegato il condensatore.

Il profilo termico all'interno del reattore è garantito dalla presenza di un riscaldatore elettrico realizzato in fibra ceramica isolato termicamente verso l'esterno. Tale muffola, realizzata dalla Vecstar Limited® – Furnace Division, è composta da tre zone indipendenti di potenza distinta in grado di generare differenti profili termici nella lunghezza del reattore. Ognuna delle tre zone di riscaldamento è gestita da un controllore dedicato, munito di termocoppia e

attraverso cui è possibile regolare e/o monitorare la temperatura di esercizio desiderata. In particolare i controllori sono tre ed indipendenti (2 modello 4838 + 1 modello 4848), uno per il pre-riscaldatore e due per le zone di riscaldamento. Essi presentano due moduli di temperatura: il primo per il controllo della regolazione del riscaldamento; il secondo per il collegamento delle termocoppie di monitoraggio. La termocoppia presente nel *thermowell* centrale del reattore tubolare è del tipo multipla, con possibilità di controllare la stessa in 3 differenti punti del reattore attraverso una doppia lettura in modo da poter controllare sia la temperatura interna al reattore sia quella esterna per ciascuna delle sezioni di monitoraggio. Attraverso l'ausilio del controllore di processo è possibile regolare la temperatura di processo desiderata ed allo stesso tempo effettuare il monitoraggio della stessa nella parte esterna al reattore. Il riscaldatore elettrico è dimensionato per garantire un carico complessivo di 2.4 kW.

La misura della pressione è effettuata in testa al reattore mediante una duplice misurazione: attraverso il controllore di processo suddetto e mediante un manometro a tubo di Bourdon in acciaio inossidabile AISI 316 che riporta una doppia scala, 0-350 bar e 0-5000 psi. Il reattore è inoltre fornito di supporti rimovibili per il contenimento di catalizzatori granulari. Tali supporti vengono comunque inseriti in modo da ridurre il volume del reattore al fine di avere tempi di permanenza inferiori e un migliore scambio termico. Nel caso in esame il volume del reattore è ridotto al valore di circa 150 mL.

### **7.5.3 Test di recupero del fosforo sotto forma di struvite potassica**

Le indagini sperimentali di precipitazione e recupero dei nutrienti sono state condotte sui campioni delle frazioni liquide in uscita dal processo di gassificazione idrotermica dei digestati relativi agli scarti agroindustriali (Mix-1 e Mix-2). In particolare, dopo aver caratterizzato completamente entrambe le frazioni liquide in uscita dal processo di gassificazione ed aver determinato le concentrazioni molari dei principali nutrienti si è scelto di recuperare il fosforo nella forma di magnesio-potassio-fosfato esaidrato (MPP,  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ), solido cristallino dall'alto valore aggiunto, utilizzabile come fertilizzante a lento rilascio. Nella tabella seguente (Tabella 7.8) sono riassunti i valori delle

concentrazioni molari dei principali ioni coinvolti nel processo di precipitazione della MPP.

Campione	U.M.	N	P	Mg	K
P.M.	g/mol	14.01	30.97	24.31	3.,10
SCWG Mix-1	[mg/L]	1.0	461.7	36.3	16341.9
	n° mol	0.00007	0.01491	0.00149	0.41797
SCWG Mix-2	[mg/L]	0.3	502.7	27.9	1655.7
	n° mol	0.00002	0.01623	0.00115	0.42331

*Tabella 7.8. Valori delle concentrazioni molari dei principali ioni coinvolti nel processo di precipitazione della struvite potassica.*

### 7.5.3.1 Modalità di conduzione dei test di precipitazione

Quale reattivo a base di magnesio è stata utilizzata una soluzione di cloruro di magnesio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  al 47%) 1M. Non è stato necessario aggiungere nessun reattivo a base di potassio poiché l'iniziale aggiunta di  $KHCO_3$  nelle prove di digestione anaerobica ha apportato un quantitativo di K sufficiente a consentire la formazione e la precipitazione della MPP.

Gli esperimenti sono stati condotti per identificare il valore ottimale di pH e di reattivi tali da consentire un efficace recupero del fosforo sottoforma di struvite potassica. Sono stati testati rapporti molarli Mg/P ( $R_{MP}$ ) di 1; 1.2 e 1.4 e valori di pH di 9, 10, 11 e 12. Nella tabella seguente sono riassunti i quantitativi di reattivi utilizzati per l'esecuzione di ciascuna prova di precipitazione (Tabella 7.9).

Operativamente, a 10 mL di campione sono stati aggiunti volumi di soluzione a base di magnesio (soluzione di  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  1M) idonei al raggiungimento del rapporto stechiometrico settato per ciascun test e calcolati secondo la relazione (Eq 7.4).

$$Eq\ 7.4 \quad VMg[mL] = \frac{(R_{Mg/P} * n^{\circ}mol_P - n^{\circ}mol_{Mg})}{C_{soluzione\ Mg}} * V_{SCWG}$$

Dove:

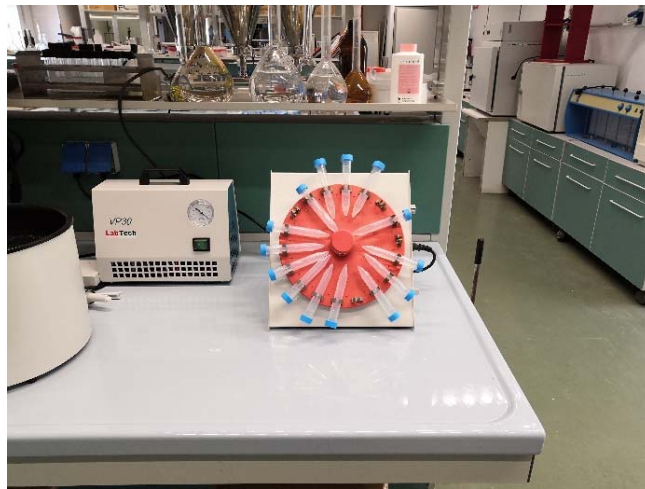
- $R_{Mg/P}$  [milli mol<sub>Mg</sub>/milli mol<sub>P</sub>] è il rapporto stechiometrico tra magnesio e fosforo caratteristico di ciascuna prova di precipitazione.
- $n^{\circ}mol_P$  e  $n^{\circ}mol_{Mg}$  [milli mol/mL] sono rispettivamente il numero di milli moli/mL di fosforo e magnesio nella frazione liquida gassificata dei digestati Mix 1 e Mix2.

- $C_{\text{soluzioneMg}}$  [milli mol/mL] è la concentrazione molare della soluzione di partenza di cloruro di magnesio.
- $V_{\text{SCWG}}$  [mL] è il volume della frazione liquida dei gassificati sottoposto al processo di recupero del fosforo, del valore di 10mL.

Gassificato	pH	Volume campione	$R_{\text{Mg/P}}$	$\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH 6N	HCl 1N	pH prova
	U.M.	[mL]		[mL]	[mL]	[mL]	
SCWG 1	9	10	1	0.12	0	1.2	9.32
	10	10		0.12	0	0.5	10.31
	11	10		0.12	0	0.2	11.08
	12	10		0.12	0	0	12.03
	9	10	1.2	0.15	0	1.2	9.58
	10	10		0.15	0	0.5	10.54
	11	10		0.15	0	0.1	11.36
	12	10		0.15	0.1	0	12.44
	9	10	1.4	0.18	0	1.4	9.24
	10	10		0.18	0	0.55	10
	11	10		0.18	0	0.2	11.05
	12	10		0.18	0.1	0	12.47
SCWG 2	9	10	1	0.14		1.2	9.45
	10	10		0.14		0.5	10.22
	11	10		0.14		0.2	11.54
	12	10		0.14		0	11.97
	9	10	1.2	0.17		1.2	9.44
	10	10		0.17		0.5	10.18
	11	10		0.17		0.17	11.12
	12	10		0.17	0.05	0	12.21
	9	10	1.4	0.2		1.1	9.6
	10	10		0.2		0.47	10.21
	11	10		0.2	0.05	0.17	11
	12	10		0.2	0.1		11.89

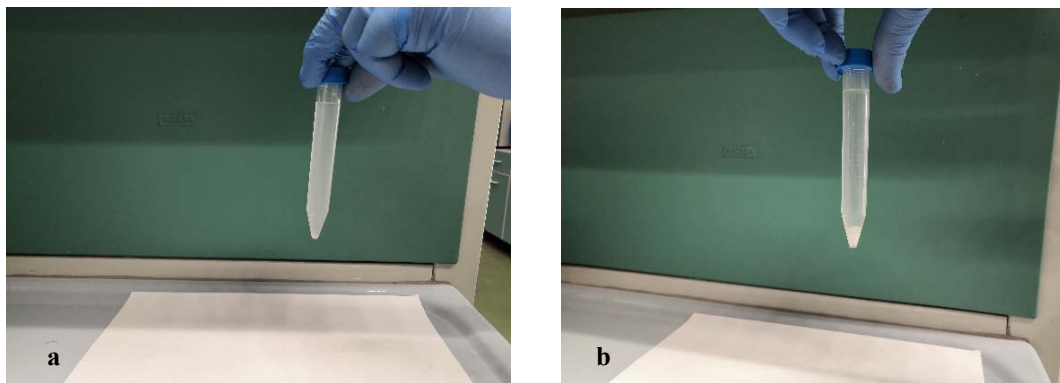
**Tabella 7.9.** Dosaggi di Mg, NaOH e HCl e rapporti  $R_{\text{MP}}$  utilizzati per l'esecuzione di ciascuna prova di precipitazione della MPP al variare del pH su entrambe le frazioni liquide ottenute dalla gassificazioni in condizioni supercritiche dei digestati dei Mix-1 e Mix-2.

Successivamente all'immissione del reattivo a base di magnesio, il pH della soluzione è stato portato al valore pianificato per ciascuna prova mediante l'utilizzo di volumi appropriati di una soluzione di idrossido di sodio (NaOH 0.5N) o con una soluzione di acido cloridrico (HCl 0.1N). Ogni test è stato condotto in provette in polietilene tipo FALCON dal volume nominale di 15 mL in modalità batch a temperatura e pressione ambientale, poste in agitazione per 30 minuti a 150 rpm mediante l'utilizzo di un agitatore rotante della serie VELP (Figura 7.21).



**Figura 7.21.** Campioni di frazione liquida gassificata posti a centrifugare dopo il trattamento di recupero del fosforo.

Trascorso il tempo di reazione i campioni sono stati lasciati sedimentare per favorire la separazione tra la frazione liquida e la struvite potassica formatasi durante la fase di reazione e centrifugati a 3000 rpm per 10 minuti (Figura 7.22).



**Figura 7.22.** a) Campione di frazione liquida gassificata sottoposto al processo di recupero del fosforo prima della centrifugazione. b) campione ottenuto dopo la centrifugazione, si osserva la struvite potassica sul fondo della provetta utilizzata per i test.

La fase liquida è stata separata e filtrata a 0.45  $\mu\text{m}$  prima di essere nuovamente caratterizzata per verificare l'efficacia del processo di recupero del fosforo.

La struvite potassica precipitata invece è stata lavata con acqua deionizzata, filtrata su carta filtro e essiccata a temperatura ambiente (Figura 7.23) per evitarne la decomposizione e successivamente analizzata al microscopio a scansione elettronica.



*Figura 7.23. Campione di struvite potassica disidratata proveniente dalla filtrazione dei test di recupero.*

## 7.6 Metodiche analitiche

Di seguito vengono descritte le singole metodiche analitiche impiegate per la conduzione della caratterizzazione dell'inoculo, dei substrati utilizzati nei test di digestione anaerobica.

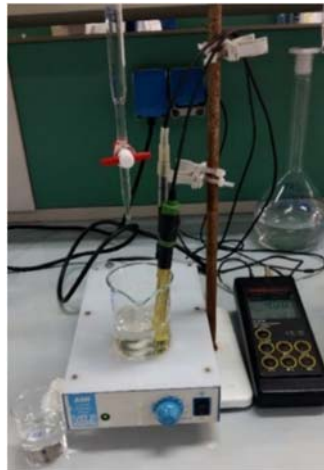
- **pH.** Le misure di pH sono state eseguite con il metodo potenziometrico basato sulla misura del potenziale di un elettrodo a vetro. La misura è stata effettuata per mezzo di una sonda costituita da un sottile bulbo di vetro contenente un elettrodo di riferimento di tipo Ag/AgCl immerso in acido cloridrico. Prima di effettuare ogni misurazione, si è proceduto alla pulitura della sonda con acqua distillata e all'asciugatura con carta da filtro, inoltre si è reso necessario tarare giornalmente lo strumento mediante tre soluzioni tampone a pH noto 4.01, 7.00 e 9.21. Una volta effettuata la taratura dello strumento è stato possibile eseguire la lettura del pH sui campioni incogniti, immergendo la sonda all'interno del volume di campione (in quiete), ed attendendo la stabilizzazione della misura fornita dal pH-metro. Lo strumento utilizzato per le determinazioni è della CRISON Instrument modello BASIC 20-pH.

- **Conducibilità.** La conducibilità di un campione è definita come la sua capacità di condurre corrente elettrica tramite moto molecolare. Tale misura risulta essere funzione della temperatura. Il conduttimetro utilizzato per le



determinazioni è della CRISON Instrument modello BASIC 30 EC. Questo è provvisto di una sonda, costituita da quattro anelli in platino e corpo in vetro e dotata di un sensore di temperatura che compensa automaticamente la variazione di temperatura all'interno del campione analizzato. Per effettuare la lettura, la sonda è stata immersa nel campione, assicurandosi che i due fori presenti sul manicotto fossero completamente immersi nel campione e battendo la sonda delicatamente sul fondo del becher per eliminare eventuali bolle d'aria intrappolate nel manicotto. Per la determinazione del valore numerico si è atteso finché la lettura non si è stabilizzata; la misura viene fornita in millisiemens (ms) oppure in microsiemens ( $\mu\text{s}$ ).

- **Alcalinità.** Per la determinazione dell'alcalinità mediante il metodo potenziometrico, il campione è stato titolato direttamente aggiungendo volumi noti di soluzione di riferimento di acido cloridrico e annotando, dopo ogni aggiunta, il valore del pH misurato fino al raggiungimento di pH 4. Il metodo potenziometrico non subisce interferenza da parte del cloro residuo, ed particolarmente indicato per soluzioni colorate. Operativamente si è proceduto introducendo 1 mL di campione all'interno di un becher da 250 mL portandolo a un volume di 50 mL con acqua distillata. Si è proceduto con la titolazione mediante HCl 0.01 N finché non si è raggiunto un valore di pH pari a 4:



*Figura 7.24. Determinazione analitica dell'alcalinità, mediante metodo potenziometrico.*

L'alcalinità, espressa in termini di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), si ricava tramite la seguente relazione:

$$\text{Alcalinità}[\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}] = \frac{V_{\text{HCl}} * N_{\text{HCl}} P E_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{Campione}}}$$

Dove

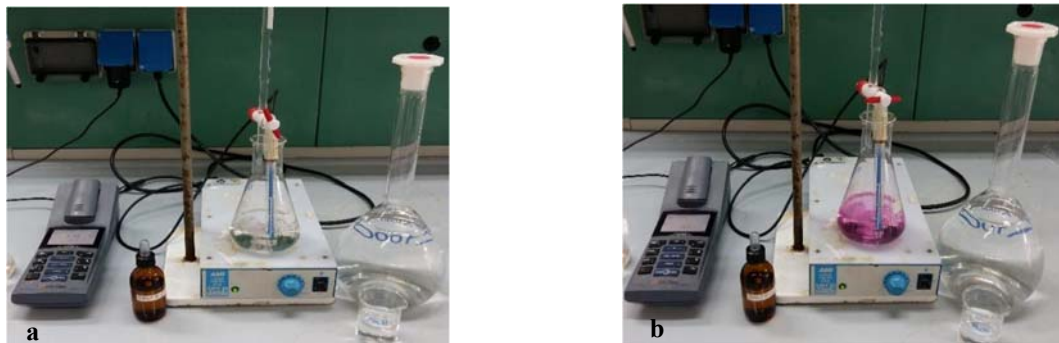
$V_{\text{HCl}}$  è il volume di soluzione di HCl impiegato nella titolazione, [mL].

$N_{\text{HCl}}$  è la normalità della soluzione di HCl [milli eq/mL],

$PE_{\text{CaCO}_3}$  è il peso equivalente del  $\text{CaCO}_3$  ed è pari a 50.04 [mg/milli eq].

$V_{\text{Campione}}$  è il volume di campione, [mL].

- VFA (Volatil Fatty Acids).** La metodica utilizzata permette la determinazione degli acidi grassi volatili contenuti nel campione fino a sei atomi di carbonio, per distillazione in corrente di vapore. L'analisi è stata condotta immettendo 1 mL di campione in un provettone per distillazione in cui sono stati aggiunti 100 mL di acqua distillata e 2.5 mL di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1:1. Il campione così preparato è stato distillato fino ad ottenere 150 mL di distillato in una beuta da 250 mL. La titolazione è stata effettuata con idrossido di sodio (NaOH) 0.01 N, usando la fenolftaleina come indicatore. La titolazione termina quando il colore del distillato passa da trasparente a rosa chiaro per almeno 30 secondi con pH pari a 8.3.



**Figura 7.25.** Titolazione distillato per la determinazione dei VFA mediante NaOH e con fenolftaleina come indicatore. a) prima e dopo titolazione b).

Per evitare possibili sovrastime dovute all'impiego del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1, è necessario effettuare una prova in bianco, sostituendo l'acqua distillata al campione. Gli acidi grassi volatili, espressi in termini di acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), sono espressi tramite la seguente relazione:

$$\text{VFA}[\text{mg}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{L}] = \frac{(V_{\text{NaOH}} - B) * N_{\text{NaOH}} PE_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{Campione}}}$$

Dove

$V_{\text{NaOH}}$  è il volume di soluzione di NaOH impiegato nella titolazione del campione [mL].

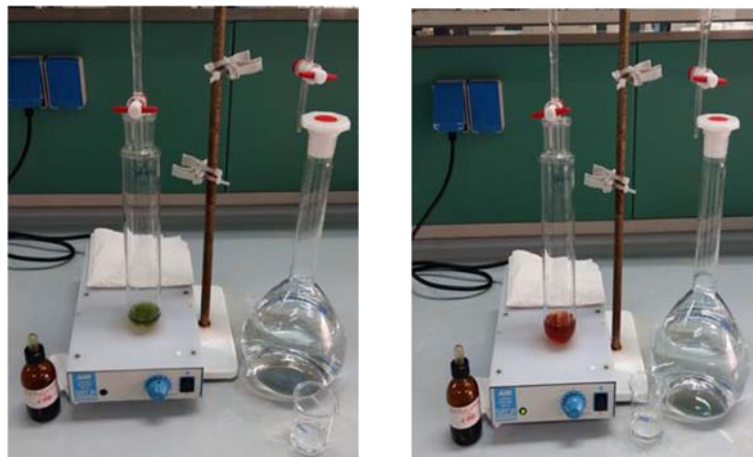
B è il volume di soluzione di NaOH impiegato nella titolazione del bianco [mL].

$N_{\text{NaOH}}$  è la normalità della soluzione di idrossido di sodio (0,01N), [milli eq/mL].

$PE_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  è il peso equivalente del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ed è pari a 60,05, [mg/milli eq].

$V_{\text{Campione}}$ , è il volume di campione sottoposto a distillazione, [mL].

- **COD (Chemical Oxygen Demand).** Il COD ci fornisce la misura della quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione dei composti organici e inorganici. Dal momento che il COD richiede meno tempo, viene preferito al BOD. Il metodo potassio bicromato prevede la determinazione del COD mediante retrotitolazione con una soluzione a titolo noto di ferro ammonio solfato (FAS), in presenza di opportuno indicatore (ferroina), dell'eccesso di potassio dicromato ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Il potassio dicromato è stato fatto reagire per 2 ore a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  con il campione da analizzare in presenza di solfato di argento ( $\text{AgSO}_4$ ) come catalizzatore dell'ossidazione. In particolare, sono stati prelevati 0.5 mL di campione e inseriti in un apposito provettone in cui sono stati aggiunti 5 mL di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.5 N. Una volta montato il sistema di refrigerazione a ricaduta, sono stati immessi 5 mL di  $\text{AgSO}_4$  ed è stato ricoperto con una campanella per evitare la perdita di campione per evaporazione. Una volta che il campione è stato digerito in un apposito digestore ed è stato fatto raffreddare, si è proceduto con la titolazione mediante FAS 0.125 N.



**Figura 7.26.** Titolazione per la determinazione del COD con il metodo del potassio bicromato.

Il campione digerito ha una colorazione giallo – verde, con l'aggiunta di 2 gocce di indicatore diventa blu – verde. Il punto di equivalenza si individua quando si ha il viraggio ad un intenso rosso mattone. È possibile determinare gli equivalenti di dicromato consumati sottraendo gli equivalenti di dicromato residuo agli equivalenti di dicromato iniziali. Per poter determinare questi ultimi, è necessario effettuare una prova in bianco, ossia sostituire l'acqua distillata al campione.

Il COD, espresso come concentrazione di ossigeno, si ottiene dalla seguente relazione:

$$COD[mg_{O_2}/L] = \frac{(V_{FAS} - B) * N_{FAS}PE_{O_2}}{V_{Campione}} * 1000$$

Dove

B è il volume di soluzione di FAS impiegato per la titolazione del bianco, [mL].

$V_{FAS}$  è il volume di soluzione di FAS impiegato per la titolazione del campione [mL].

$N_{FAS}$  è la normalità della soluzione di FAS, [milli eq/mL].

$PE_{O_2}$  è il peso equivalente dell'ossigeno ed è pari ad 8, [mg/milli eq].

$V_{Campione}$  è il volume di campione, [mL].

- **Cloruri (Cl).** La determinazione dei cloruri è stata effettuata mediante titolazione argentometrica con indicatore colorimetrico. In particolare, in una beuta da 250 mL sono stati trasferiti 5 mL di campione con 95 mL di acqua distillata e 2 gocce di fenolftaleina. Si è reso necessario portare il pH intorno alla neutralità mediante aggiunta di idrossido di sodio (NaOH) e/o acido solforico ( $H_2SO_4$ ) 0,1N. In seguito, è stato aggiunto 1mL di potassio cromato ( $K_2CrO_4$ ) per poi titolare con soluzione di argento nitrato ( $AgNO_3$ ) 0,1 M fino a viraggio persistente a un colore bruno-rossastro. Il contenuto di ioni cloruri è dato dalla seguente espressione:

$$Cl^- [mg/L] = \frac{V_{AgNO_3} * M_{AgNO_3} PM_{Cl}}{V_{Campione}} * 1000$$

Dove

$V_{AgNO_3}$  è il volume di soluzione di  $AgNO_3$  usato nella titolazione del campione, [mL].

$M_{AgNO_3}$  è la molarità della soluzione di  $AgNO_3$ , [milli mol/mL].

$PM_{Cl}$  è il peso molecolare dello ione cloruro pari a 35,5, [mg/milli mol].

$V_{Campione}$  è il volume di campione, [mL].

- **Solidi Totali (ST) e Volatili (SV).** I solidi totali, ST, rappresentano il residuo solido ottenuto in seguito all'evaporazione a  $105 \pm 5$  °C di un campione fino a costanza di peso. Il metodo seguito consiste nel pesare una capsula in porcellana, precedentemente posta in stufa a 105 °C, così da ottenere la tara e porre al suo interno circa 10 grammi di campione. Dopo aver pesato la capsula con il campione, è stata posta in stufa a 105 °C fino a essiccazione. Prima di

effettuare un'ulteriore pesata, la capsula è stata fatta raffreddare all'interno di un essiccatore. Il contenuto di solidi totali è dato da:

$$ST \left[ \frac{g}{L} \right] = \frac{P_{105^{\circ}C} - P_{Capsula Tamb}}{V_{Campione}} * 1000$$

Dove

$P_{105^{\circ}C}$ , è il peso, in grammi, della capsula e del residuo dopo completa evaporazione a  $105^{\circ}C$ , [g].

$P_{Capsula Tamb}$  è il peso, in grammi, della capsula, [g].

$V_{Campione}$  è il volume, in millilitri, di campione, [mL].

I solidi volatili, SV, rappresentano la massa di sostanza secca che volatilizza per combustione fino a peso costante e, in prima approssimazione, la frazione organica della sostanza secca.

Una volta determinato il contenuto in solidi totali, la capsula viene posta in muffola a  $550^{\circ}C$  per mezz'ora. Dopo averla fatta raffreddare nell'essiccatore, viene effettuata un'ulteriore pesata. Il contenuto di solidi volatili è dato da:

$$SV \left[ \frac{g}{L} \right] = \frac{P_{105^{\circ}C} - P_{550^{\circ}C}}{V_{Campione}} * 1000$$

Dove

$P_{105^{\circ}C}$  è il peso della capsula e del residuo dopo l'essiccamento, [g].

$P_{550^{\circ}C}$  è il peso della capsula e del residuo dopo l'incenerimento, [g].

$V_{Campione}$  è il volume, in millilitri, di campione, [mL].



**Figura 7.27:** Solidi prima e dopo l'essiccamento a  $105^{\circ}C$  e dopo l'incenerimento a  $550^{\circ}C$ .

- **Azoto totale** L'azoto totale, viene definito come la somma dell'azoto ammoniacale e dell'azoto organico, perciò rappresenta una misura dell'azoto totale ridotto. Il metodo si basa su una preliminare trasformazione di tutti i composti dell'azoto totale, organico e inorganico, a nitrato mediante un processo di mineralizzazione condotto in autoclave. Sono stati introdotti 50 mL di campione, diluito 1:10, e 1.4 mL di miscela ossidante all'interno di apposite

bottiglie di vetro spesso, resistenti ad elevate temperature, con tappo a vite per consentirne la chiusura ermetica. La miscela ossidante è formata da potassio perossidissolfato, acido borico e idrossido di sodio. Il campione è stato posto nell'autoclave per 30 minuti a 120 °C. Una volta digerito, il campione è stato fatto raffreddare per poi aggiungere 0.17 mL di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrato. È possibile eseguire la lettura subito dopo l'aggiunta del secondo reattivo, impostando lo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 220 nm e utilizzando la cuvetta da 10 mm.

- **Azoto ammoniacale** La determinazione della concentrazione di azoto ammoniacale, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, è stata eseguita mediante il Metodo Indofenolo. Si procede immettendo un volume di 10 mL di campione in provette da 20 mL una volta eseguita l'opportuna diluizione. Ad ogni campione si aggiungono 0.4 mL di sodio nitroprussiato e 0.4 mL di miscela ossidante, provvedendo ad effettuare un'efficace miscelazione ad ogni aggiunta di reattivo. La miscela ossidante, preparata giornalmente, si ottiene combinando quattro parti di trisodio citrato diidrato con una parte di una soluzione di dicloroisocianurato. L'ammoniaca per reazione con silicato sodico e cloro forma un derivato dell'indofenolo che, in ambiente alcalino ed in presenza di nitroprussiato sodico che agisce da catalizzatore, assume una colorazione verde – blu. È possibile eseguire la lettura dopo 2 ore dall'aggiunta del secondo reattivo, impostando lo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 690 nm e utilizzando la cuvetta da 20 mm.

- **Fosforo reattivo.** La determinazione della concentrazione di fosforo reattivo, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> è stata eseguita mediante il Metodo Valderrama. Si procede immettendo un volume di 10 mL di campione in provette da 20 mL una volta eseguita l'opportuna diluizione. Ad ogni campione si aggiungono 0.3 mL di miscela di reagenti e 0.3 mL di soluzione riducente, provvedendo ad effettuare un'efficace miscelazione ad ogni aggiunta di reattivo. La miscela di reagenti si ottiene combinando antimonio potassio tartrato, ammonio eptamolibdato e acido solforico. Mentre la soluzione riducente si prepara con acido ascorbico, acido etilendiamminotetracetico sale bisodico e acido formico. Dopo l'aggiunta dei reattivi, i campioni possono assumere una colorazione giallo – brunastra più o meno intensa in funzione del fosforo reattivo presente. È possibile eseguire la lettura dopo 5 minuti dall'aggiunta del secondo reattivo, impostando lo

spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 882 nm e utilizzando la cuvetta da 40 mm.

- **Solfati** La determinazione della concentrazione dei solfati,  $\text{SO}_4^{2-}$ , è stata eseguita mediante il Metodo Turbidimetrico. Si procede immettendo un volume di 6 mL di campione in provette da 20 mL una volta eseguita l'opportuna diluizione. Ad ogni campione si aggiungono 2 mL di soluzione mista e 1 mL di bario cloruro, provvedendo ad effettuare un'efficace miscelazione ad ogni aggiunta di reattivo. La soluzione mista si ottiene miscelando una soluzione di glicerina con una soluzione di sodio cloruro in rapporto 2:1. È possibile eseguire la lettura dopo 15 minuti dall'aggiunta del secondo reattivo, impostando lo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 420 nm e utilizzando la cuvetta da 40 mm.

- **Determinazione Metalli.** Durante le sperimentazioni sono stati determinati i seguenti ioni metallici: Magnesio (Mg), Ferro (Fe), Cromo (Cr), Potassio (K) e Calcio (Ca). Le determinazioni sono state effettuate mediante aspirazione diretta dei campione nella fiamma (aria-acetilene o protossido di azoto/acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a caratteristico di ciascuna specie metallica si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura, ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine.

Prima della lettura all'assorbimento atomico, il campione è stato preparato sottoponendolo a calcinazione in muffola. In una capsula di porcellana si sono inseriti 5 g di campione e è posto il tutto in muffola a 600°C per 8 ore. Terminata la calcinazione il campione è stato fatto raffreddare fino a temperatura ambiente. Successivamente, si sono aggiunti 10 mL di acido cloridrico [HCl] diluito 1:1 e si è riscaldato il tutto su piastra per 5 minuti fino a leggero bollore. In seguito dopo filtrazione della soluzione digerita e si è portato a volume in matracci tarati da 50 mL con H<sub>2</sub>O distillata. Dopo aver impostato i parametri strumentali atti alla determinazione dell'analita cercato, e costruire la curva di taratura, utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento si è eseguita l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni ione metallico.

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, in ordinata.

- **Analisi gas cromatografiche GC.** Per le prove di determinazione della composizione del syngas nei test di gassificazione idrotermica supercritica è stato utilizzato un gas cromatografo (GC) della AGILENT modello A3000. Il cromatografo è dotato di due moduli operanti in parallelo. Ciascun modulo è dotato di una propria colonna cromatografica e di un rivelatore a conducibilità termica (TCD-Thermal Conductivity Detector). La colonna del primo modulo (Molsieve 5°) è una colonna capillare a setacci molecolari della lunghezza di 30m, quella del secondo modulo (PoraPLOT) è una colonna a polimero poroso U, anch'essa lunga 30m. In entrambe le colonne è stato utilizzato l'argon come gas carrier. Mediante tale strumentazione è stato possibile ottenere un'analisi di precisione dei principali composti gassosi ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ).

- **Analisi al microscopio a scansione elettronica SEM**

L'analisi al SEM- Microscopio Elettronico a Scansione come principio di funzionamento prevede l'invio di un fascio di elettroni sul campione da analizzare che viene generato nel cannone ad elettroni. Il fascio viene focalizzato da un sistema di lenti magnetiche verso il campione e si muove su tutto il campione guidato da una bobina in cui circola corrente. Infine viene fatta una scansione del campione che è quella che dà l'immagine finale.



*Figura. 7.28. Microsonda JEOL JXA-8230.*

La strumentazione utilizzata per l'analisi dei cristalli di K-Struvite è la Microsonda JEOL JXA-8230 (Fig. 7.27). Essa è equipaggiata con 5 spettrometri WDS per microanalisi chimiche quantitative degli elementi compresi tra Berillio e



Uranio e viene utilizzata per analisi chimiche quantitative ad elevata risoluzione analitica e accuratezza di rocce, metalli, materiali lapidei, vetri, indagini mineralogico-petrografiche e metallografiche.

## Bibliografia

- [1] Gontard N.; Sonesso, U.; Birkved M.; Majone M.; Bolzonella D.; Celli A.; Angellier-Coussy H.; Jang G.W.; Verniquet A.; Broeze J.; Schaer B.; Batista A.P.; Sebok A.A. “*Research challenge vision regarding management of agricultural waste in a circular bio-based economy*”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (2018), Pages 1–41.
- [2] Keucken A.; Habagil M.; Batstone D.; Jeppsson U., “*Arnell, M. Anaerobic Co-Digestion of Sludge and Organic Food Waste—Performance, Inhibition, and Impact on the Microbial Community.*” *Energies* (2018), Vol.11.
- [3] Khanal, S. *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*; Wiley-Blackwell, Ames, Iowa, USA, 2008.
- [4] Climent M., Ferrer I., Baeza M.D., Artola A., Vazquez F., Font X., “*Effects of thermal and mechanical pre-treatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions.*” *Chemical Engineering Journal* (2007), Vol.133, n°1–3, Pages 335–342.
- [5] Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., “*Inhibition of anaerobic digestion process: A review.*” *Bioresource Technology*, (2008), Vol.99, n°10, Pages 4044-4064,
- [6] Siciliano A.; Stillitano M.A.; De Rosa S. “*Biogas production from wet olive mill wastes pretreated with hydrogen peroxide in alkaline conditions.*” *Renewable Energy* (2016), Vol.85, Pages 903-916.
- [7] Hashemi H.; Ebrahimi A.; Khodabakhshi A., “*Investigation of anaerobic biodegradability of real compost leachate emphasis on biogas harvesting.*” *International Journal of Environmental Science Technology* (2015), Vol.12, Pages 2841–2846.
- [8] Siciliano A., De Rosa S. “*Increase of the anaerobic biodegradability of olive mill wastewaters through a pre-treatment with hydrogen peroxide in alkaline conditions.*” *Desalination and Water Treatment* (2015), Vol.55, Pages 1735–1746.
- [9] Yilmaz T.; Erdirencelebi D.; Berkay A. “*Effect of COD/SO ratio on anaerobic treatment of landfill leachate during the start-up period.*” *Environmental Technology* (2012), Vol.33, Page 313
- [10] Amin M.M.; Hashemi H.; Bina B.; Ebrahimi A.; Pourzamani H.R.; Ebrahimi A. “*Environmental pollutants removal from composting leachate using anaerobic biological treatment process.*” *Int. J. Health Syst. Disaster Manag.* (2014), Vol.2, Pages 136–141.
- [11] Eslami H.; Hashemi H.; Fallahzadeh R.A.; Rasoul Khosravi R.; Fard R.F.; Ebrahimi A.A. “*Effect of organic loading rates on biogas production and anaerobic biodegradation of composting leachate in the anaerobic series bioreactors.*” *Ecological Engineering* (2018), Vol.110, Pages 165–171.
- [12] Mokhtarani N.; Bayatfard A.; Mokhtarani B. “*Full scale performance of compost’s leachate treatment by biological anaerobic reactors.*” *Waste Management Research* (2012), Vol.30, Pages 524–529.

- 
- [13] Liu J.; Zhong J.; Wang Y.; Liu Q.; Qian G.; Zhong L.; Guo R.; Zhang P., Xu Z.P. “*Effective bio-treatment of fresh leachate from pretreated municipal solid waste in an expanded granular sludge bed bioreactor.*” *Bioresource Technology* (2010), Vol.101, Pages 1447–1452.
- [14] Hashemi H.; Ebrahimi A.; Mokhtari M.; Jasemizad T. “*Removal of PAHs and heavy metals in composting leachate using the anaerobic migrating blanket reactor (AMBR) process.*” *Desalination and Water Treatment* (2016), Vol.57, Pages 24960–24969.
- [15] Lim B.S.; Kim B.; Chung I. “*Anaerobic treatment of food waste leachate for biogas production using a novel digestion system.*” *Environmental Engineering Research* (2012), Vol.17, Pages 41–46.
- [16] IRSA-CNR, *Metodi analitici per le acque* 2003.
- [17] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edn. American Public Health Association and Water Environment Federation, 1998, Washington DC, USA.
- [18] Safari E.; Ghazizade M.J.; Shokouh A.; Bidhendi G.R. “*Anaerobic removal of COD from high strength fresh and partially stabilized leachates and application of multi stage kinetic model.*” *International Journal Environmental Research* (2011), Vol.5, Pages 255–270.
- [19] Codignole L.F.; Volpe M.; Fiori L.; Manni A.; Cordiner S.; Mulone V.; Rocco V. “*Spent coffee enhanced biomethane potential via an integrated hydrothermal carbonization-anaerobic digestion process.*” *Bioresource Technology* (2018), Vol.256, Pages 102–109.
- [20] Nanda S.; Isen J.; Dalai A.K.; Kozinski J.A. “*Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water.*” *Energy Conversion Management* (2016), Vol.110, Pages 296–306.
- [21] Molino A.; Nanna F.; Villone A.; Iovane P.; Tarquini P.; Migliori M.; Giordano G.; Braccio G. “*Pressure and time effect over semi-continuous gasification of zootechnical sludge near critical condition of water for green chemicals production.*” *Fuel* (2014), Vol.136, Pages 172–176.
- [22] Molino A.; Migliori M.; Blasi, A.; Davoli, M.; Marino T.; Chianese S.; Catizone E.; Giordano G. “*Municipal waste leachate conversion via catalytic supercritical water gasification process.*” *Fuel* (2017), Vol.206, Pages 155–161.
- [23] Canziani R., Di Cosmo R., “*Stato dell’arte e potenzialità delle tecnologie di recupero del fosforo dai fanghi di depurazione*” *Ingegneria dell’Ambiente* (2018), Vol.5 n. 3.
- [24] Xu K.; Wang C.; Liu H.; Qian Y. “*Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate.*” *Chemosphere* (2011), Vol.84, Pages 207–212.

---

## CAPITOLO 8

### 8.1 Introduzione

Nel presente capitolo sono discussi i risultati delle sperimentazioni condotte e precedentemente descritte nel capitolo 7. L'attività sperimentale è stata suddivisa in due fasi principali: la FASE-1 ha previsto lo studio del processo di digestione anaerobica sia in modalità batch che in modalità semicontinua, mentre la FASE-2 ha previsto lo sviluppo del processo integrato con l'esecuzione dei test di gassificazione in condizioni supercritiche (SCWG) e dei test di recupero dei nutrienti. La discussione dei risultati sarà articolata in due sezioni principali:

- **FASE-1: Risultati sperimentazioni sul processo di digestione.**

Risultati dei test di digestione anaerobica in batch.

Risultati dei test di digestione in semicontinuo: RUN 1-2-3.

- **FASE-2: Risultati sperimentazioni per lo sviluppo processo integrato.**

Risultati dei test di gassificazione supercritica SCWG.

Risultati dei test di recupero nutrienti.

### 8.2. FASE-1. Risultati sperimentazioni sul processo di digestione in batch

Nei paragrafi successivi sono descritti i risultati ottenuti dall'esecuzione di due serie di test di digestione anaerobica condotti in modalità batch su diverse tipologie di biomasse organiche. In particolare, il primo set è stato condotto utilizzando come substrati scarti organici agroindustriali il secondo, invece, utilizzando la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU). Per entrambi i set di prove sono analizzati i risultati ottenuti dalle analisi di caratterizzazione delle matrici in ingresso al processo anaerobico ed i valori di biogas prodotti confrontandone la produzione ottenuta. Successivamente, vengono esposti i risultati delle caratterizzazioni dei campioni in uscita dal digestore e, infine i risultati della modellazione delle curve cumulate del biogas prodotto.

## 8.2.1 Risultati indagini su biomasse agroindustriali.

Nei sotto paragrafi successivi vengono presentati e discussi i risultati ottenuti dallo studio della digestione anaerobica delle biomasse agroindustriali in reattori di tipo batch.

### 8.2.1.1 Caratterizzazione degli scarti residuali agroindustriali.

In tabella 8.1, sono riportati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimico-fisica degli scarti agroindustriali e dell'inoculo utilizzati per la preparazione dei Mix successivamente avviati a digestione anaerobica. Tutte le determinazioni sono state eseguite in doppio e in tabella è riportato il valore medio ottenuto.

Analita	U.M.	Tipologia di scarto agroindustriale					
		Pomodori	Kiwi	Asparagi	Patate	Refluo Zootecnico	Fango aerobico
<i>pH</i>	-	4.4	3.2	6.4	6	7.2	6.7
<i>Conducibilità</i>	<i>mS/cm</i>	8.4	14.4	17.8	13.8	34.1	2.2
<i>COD</i>	<i>g/Kg</i>	88	236.9	105.9	208.9	104.8	25.2
<i>ST</i>	<i>g/Kg</i>	87.5	222.9	81.4	250.8	93.1	98.9
<i>SV</i>	<i>g/Kg</i>	78	204.5	74.3	240.1	73.9	81.3
<i>ST [%TQ]</i>	%	8.8%	22.3%	8.1%	25.10%	9.3%	9.9%
<i>SV [%TQ]</i>	%	7.8%	20.40%	7.4%	24.0%	7.4%	8.1%
<i>SV [%ST]</i>	%	89.1%	91.7%	91.3%	95.7%	79.3%	82.2%
<i>TNK</i>	<i>mg/Kg</i>	1669.2	3101.6	4510.9	3545.3	4925.3	1632.7
<i>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	<i>mg/L</i>	342.3	359.7	424.3	587.8	1258.7	693.3
<i>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>	<i>mg/L</i>	574.3	697.1	1174.4	379.9	908	701.9
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>mg/L</i>	480.3	317.2	1575.5	253.8	3135.3	1207.6
<i>Alcalinità</i>	<i>mgCaCO<sub>3</sub>/L</i>	6205.1	5160.4	9292.1	14776.8	28055.4	1505.8
<i>VFA</i>	<i>mgCH<sub>3</sub>COOH/L</i>	4054.9	4048.8	7442.1	26805.8	18813.8	2961.9
<i>VFA/Alcalinità</i>	-	0.7	0.8	0.8	1.8	0.7	2
<i>COD/N</i>	-	52.7	76.4	23.5	58.9	21.3	15.4
<i>N/P</i>	-	2.9	4.4	3.8	9.3	5.4	2.3

**Tabella 8.1.** Caratterizzazione degli scarti agroindustriali utilizzati per la creazione dei MIX avviati a digestione anaerobica in reattori batch.

Dalla tabella si evince come gli scarti di kiwi e pomodori siano caratterizzati da pH molto bassi, con valori pari a 3.2 e 4.4 rispettivamente, con concentrazioni di acidi grassi volatili di poco superiori a 4 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L. Gli altri substrati analizzati mostrano, invece, valori di pH superiori a 6. Particolarmente elevati sono risultati il contenuto in VFA del refluo zootecnico e degli scarti di patate pari a 18 e 26 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L, rispettivamente. Analizzando il contenuto in sostanza organica delle diverse matrici residuali è interessante notare come sia gli scarti di patate che gli scarti di kiwi siano caratterizzati da elevati valori di COD, SST, SSV e del rapporto COD/N. Gli scarti di patate presentano anche un'alcalinità di circa 14 g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>/L e, conseguentemente, un valore del rapporto VFA/Alcalinità particolarmente elevato di 1.8 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>.

Negli altri scarti analizzati, tale rapporto se pur alto, risulta compreso tra 0.7 e 0.8  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ . Il fango aerobico, utilizzato come inoculo, presenta un valore di pH prossimo alla neutralità, una conducibilità di 2.2 mS/cm ed un COD pari a circa 25 g/L. La concentrazione di azoto totale Kjeldhal risulta di poco superiore a 1.6 g/L, mentre quella di azoto ammoniacale si assesta su valori di poco inferiori a 0.7 g/L.

### 8.2.1.2 Caratterizzazione dei Mix preparati per la digestione in batch.

In tabella 8.2 sono riportati i quantitativi delle singole biomasse residuali utilizzate per la preparazione dei MIX utilizzati per i test di digestione anaerobica in batch.

Biomassa organica residuale	Mix-1		Mix-2	
	Peso [g]	[%]	Peso [g]	[%]
Refluo Zootecnico	30.5	9.9	30.1	9.8
Fango aerobico	92.4	30.1	93	30.3
Pomodori	122.1	39.8	/	/
Asparagi	61.8	20.1	/	/
Patate	/	/	92.6	30.2
Kiwi	/	/	92.8	30.3
<b>TOTALE</b>	<b>306.8</b>		<b>308.5</b>	

*Tabella 8.2. Composizione in peso ed in percentuale dei due Mix creati.*

In tabella 8.3, invece, sono riassunti i valori delle analisi di caratterizzazione effettuate sul Mix-1 e sul Mix -2, prima del loro avvio al trattamento di digestione. I risultati mostrano chiaramente come il Mix-2, preparato con scarti di patate e kiwi sia caratterizzato da un maggiore carico organico. Infatti, è stato rilevato un valore della concentrazione di COD pari a 170 g/L, mentre per il Mix-1, costituito da pomodori e asparagi, il valore è risultato prossimo a 101 g/L. Dalla caratterizzazione si evince inoltre, come il contenuto di solidi totali del Mix-2 risulti essere 1.7 volte superiore rispetto a quello del Mix-1, mentre la frazione volatile è risultata simile e pari a circa il 90% dei solidi totali. Nel Mix-2, inoltre, si è riscontrato anche una concentrazione di acidi grassi volatili notevolmente più elevata rispetto al Mix-1, con un valore pari a 8.26  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{L}$ .

Le concentrazioni di azoto totale TKN sono paragonabili per le due miscele, con valori variabili tra 2.5 e 2.9  $\text{g}_\text{N}/\text{L}$ . Anche per il contenuto di azoto  $\text{N-NH}_4^+$  si sono riscontrati valori simili e comunque inferiori a 0.6 g/L; mentre concentrazioni maggiori di fosfati e solfati sono state rilevate per il Mix-1, presumibilmente a causa del notevole contenuto di questi elementi nei substrati iniziali. Il rapporto VFA/Alcalinità è risultato fortemente sbilanciato, in particolare per il Mix-2 in cui

ha assunto un valore pari a di 1.47  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ , mentre per il Mix-2 si è attestato a circa 0.80  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ . Tale rapporto rappresenta uno dei parametri fondamentali per il corretto funzionamento del processo anaerobico e deve mantenersi, onde evitare fenomeni di inibizione, al di sotto di 0.5  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$  [1].

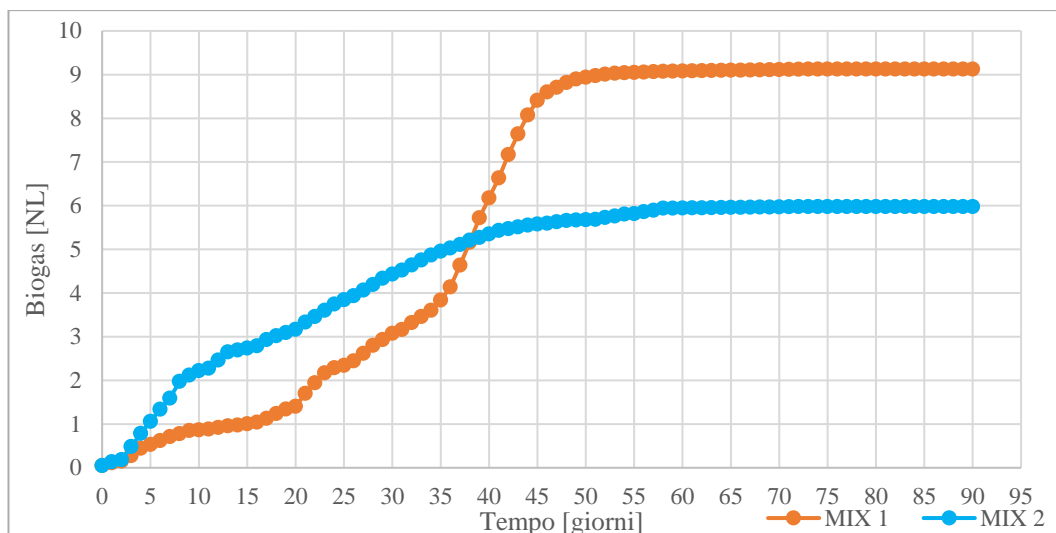
<b>Analita</b>	<b>U.M.</b>	<b>Mix-1</b>	<b>Mix-2</b>
<i>pH</i>	-	7.2	7.5
<i>Conducibilità</i>	<i>ms/cm</i>	11.5	12.4
<i>COD</i>	<i>g/Kg</i>	100.8	170.1
<i>ST</i>	<i>g/Kg</i>	89.7	151.5
<i>SV</i>	<i>g/Kg</i>	81.4	135.1
<i>ST [%TQ]</i>	%	8.9	15.15
<i>SV [%TQ]</i>	%	8.14	13.5
<i>SV [%ST]</i>	%	90.7	89.2
<i>TNK</i>	<i>g/Kg</i>	2.54	2.87
<i>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	<i>g/L</i>	0.58	0.57
<i>P-PO<sub>4</sub><sup>3</sup></i>	<i>g/L</i>	0.826	0.604
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>g/L</i>	1.373	0.767
<i>K<sup>+</sup></i>	<i>g/L</i>	1.64	2.58
<i>Mg<sup>2+</sup></i>	<i>g/L</i>	0.39	0.38
<i>Ca<sup>2+</sup></i>	<i>g/L</i>	0.44	0.49
<i>Alcalinità</i>	<i>g<sub>CaCO3</sub>/L</i>	20.17	18.5
<i>VFA</i>	<i>g<sub>CH3COOH</sub>/L</i>	6.14	8.26
<i>VFA/Alcalinità</i>	<i>g<sub>CH3COOH</sub>/g<sub>CaCO3</sub></i>	0.3	0.44
<i>COD/N</i>	-	39.87	59.1
<i>N/P</i>	-	3.07	4.76

**Tabella 8.3.** Caratterizzazione completa dei due MIX prima dell'avvio del processo anaerobico.

Pertanto, al fine di raggiungere un adeguato valore del rapporto VFA/Alcalinità, si è ritenuto opportuno effettuare una correzione dell'alcalinità dei due campioni con carbonato acido di potassio [KHCO<sub>3</sub>]. A seguito di tali correzioni, il rapporto si è portato a valori di 0.3  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$  e di 0.55  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ , rispettivamente per il Mix 1 e 2.

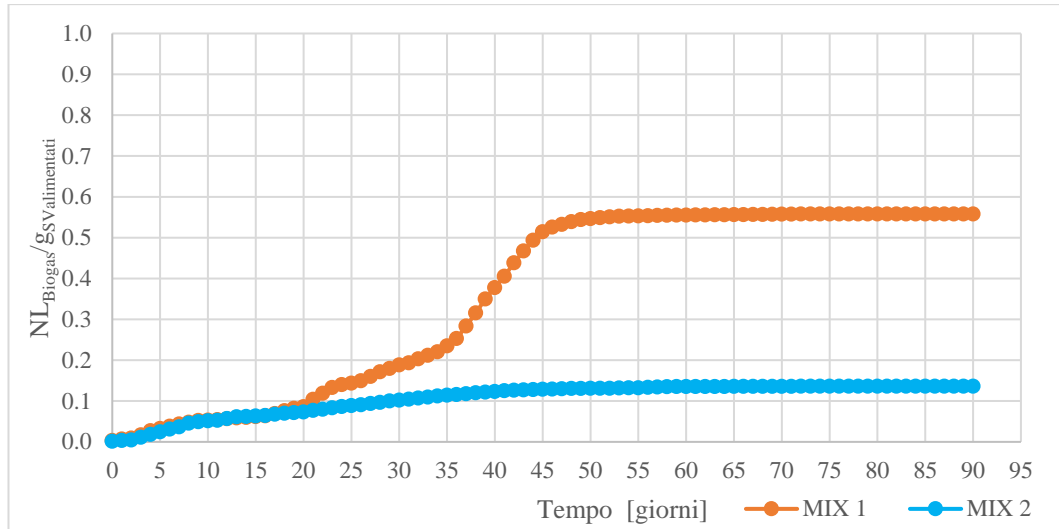
### 8.2.1.3 Risultati delle prove di digestione in batch di scarti agroindustriali.

In figura 8.1 sono presentate le curve di produzione cumulate per i Mix-1 e Mix-2, mentre in tabella 8.4, sono riportati i valori della caratterizzazione al termine dei 90 giorni di digestione anaerobica, unitamente ai valori della caratterizzazione prima dell'avvio dei test. Dall'analisi dei risultati, il primo aspetto da evidenziare è dato dai valori dalle massime produzioni cumulate. Infatti, al termine dei 90 giorni di digestione, la produzione cumulata osservata per il Mix-1 è risultata pari a 9.16 NL, nettamente maggiore del valore di 6 NL raggiunto con il Mix-2.



**Figura 8.1.** Andamento produzioni cumulate nei 90 giorni di test per il Mix-1 e 2

Analizzando la curva di produzione cumulata del Mix-1 (Figura 8.1), è possibile osservare come il processo si sia evoluto in modo graduale con una modesta produzione di biogas nelle prime due settimane. In tale fase, la percentuale di metano si è mantenuta compresa tra il 2% ed il 14%. Tali basse percentuali sono giustificabili considerando che nelle prime settimane del processo avvengono, prevalentemente le fasi di idrolisi ed acidificazione con produzione di un biogas composto prevalentemente da  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  e con bassi tenori di  $\text{CH}_4$ . Diversamente, nella fase di produzione esponenziale, che avuto inizio dopo 18 giorni dall'avvio delle prove, si sono raggiunti percentuali di metano dell'ordine del 74%, indice di un processo di metanazione stabile. Testimonianza di ciò è la velocità di produzione giornaliera di biogas che nel periodo in esame è risultata di 0.27 NL/d. Le migliori performance ottenute con il Mix-1 sono maggiormente evidenti considerando le produzioni di biogas normalizzate rispetto al contenuto di solidi volatili alimentati (Figura 8.2). In effetti, possiamo osservare come, mentre nei primi 18 giorni di indagine si ha un andamento simile delle produzioni specifiche, a partire dal 20-esimo giorno la produzione è di tipo esponenziale per il Mix-1 e più graduale per il Mix-2. Inoltre, con il Mix-1 è stata raggiunta una produzione cumulata di quasi 5 volte maggiore rispetto al valore di plateau ottenuto con il Mix-2.



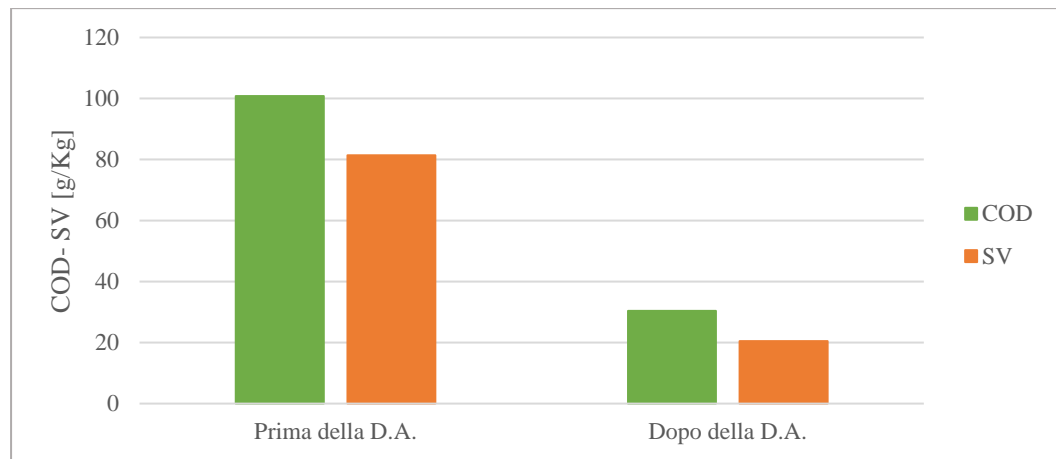
**Figura 8.2.** Andamento produzioni normalizzate rispetto al valore di solidi volatili alimentati.

Analizzando i risultati relativi alle caratterizzazioni dei Mix in ingresso ed in uscita dai test di digestione (Tabella 8.4), possiamo osservare come per il Mix-1 l’efficienza di rimozione del COD sia stata del 70%, con una riduzione del valore tra ingresso e uscita di 70.4 g/L (Figura 8.3). L’efficienza del processo digestivo è evidenziata dall’elevata resa in biogas che si è assestata su valori di circa 0.44 NL/gCODrimosso, valore prossimo al valore teorico di 0.5 NL/gCODrimosso [2].

Analita	U.M.	Mix-1		Mix-2	
		Prima della D.A.	Dopo della D.A.	Prima della D.A.	Dopo della D.A.
<b>n° di replicati</b>	-	1		1	
<b>pH</b>	-	7.2	8.2	7.5	5
<b>Conducibilità</b>	mS/cm	11.5	16.3	12.4	18.2
<b>COD</b>	g/Kg	100.8	30.4	170.1	82.5
<b>ST</b>	g/Kg	89.7	45.9	151.5	95.1
<b>SV</b>	g/Kg	81.4	20.5	135.1	57.3
<b>ST [%TQ]</b>	%	8.9	4.6	15.15	9.5
<b>SV [%TQ]</b>	%	8.14	2	13.5	5.7
<b>SV [%ST]</b>	%	90.7	44.5	89.2	60.25
<b>TNK</b>	g/Kg	2.54	2.25	2.876	2.68
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	g/L	0.58	1.468	0.576	1.196
<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	g/L	0.826	1.128	0.604	0.988
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	g/L	1.37	1.31	0.767	0.602
<b>K<sup>+</sup></b>	g/L	1.64	1.71	2.58	2.61
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	g/L	0.39	0.32	0.38	0.41
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	g/L	0.44	0.37	0.49	0.55
<b>Alcalinità</b>	gCaCO <sub>3</sub> /L	20.171	17.693	14.843	15.13
<b>VFA</b>	gCH <sub>3</sub> COOH/L	6.144	3.489	8.26	61.461
<b>VFA/Alcalinità</b>	gCH <sub>3</sub> COOH/gCaCO <sub>3</sub>	0.3	0.19	0.55	4.06
<b>COD/N</b>	-	39.87	13.51	59.1	30.8
<b>N/P</b>	-	3.07	2	4.76	2.71
<b>F/M</b>	gSV <sub>alim</sub> /gSV <sub>biom.</sub>	2.18		5.75	

**Tabella 8.4.** Caratterizzazione IN-OUT dalla D.A. per il Mix-1 e per il Mix-2.





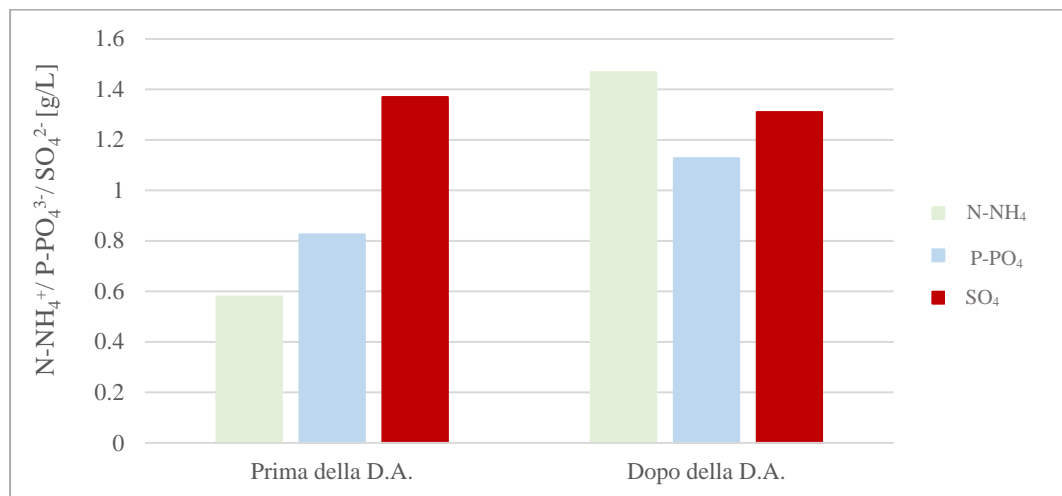
**Figura 8.3.** Concentrazione di COD e SV prima e dopo il processo digestivo nel Mix-1.

Le ottime rese di produzione sono chiaramente attribuibili alle proprietà intrinseche dei substrati che compongono il Mix-1. Infatti, in tale Mix la concentrazione di acidi grassi volatili risultava, dopo la correzione con  $\text{KHCO}_3$ , adeguatamente bilanciata dal valore di alcalinità (Tabella 8.4). Anche nel digestato è stato riscontrato un rapporto VFA/Alcalinità soddisfacente, pari a  $0.19 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ .

Il rapporto COD/N del Mix-1 era di poco inferiore ai valori considerati ottimali per una corretta gestione del processo digestivo [32]. Ciò ha indotto la presenza nel reattore di un surplus di composti azotati che, comunque, non hanno determinato il raggiungimento di concentrazioni di ammonio tali da inibire il processo e causare effetti tossici sulla biomassa. Infatti, si sono riscontrate concentrazioni massime di azoto ammoniacale ( $\text{N-NH}_4^+$ ), di circa  $1.47 \text{ g/L}$  (Figura 8.4), tollerabili per digestioni anaerobiche [1].

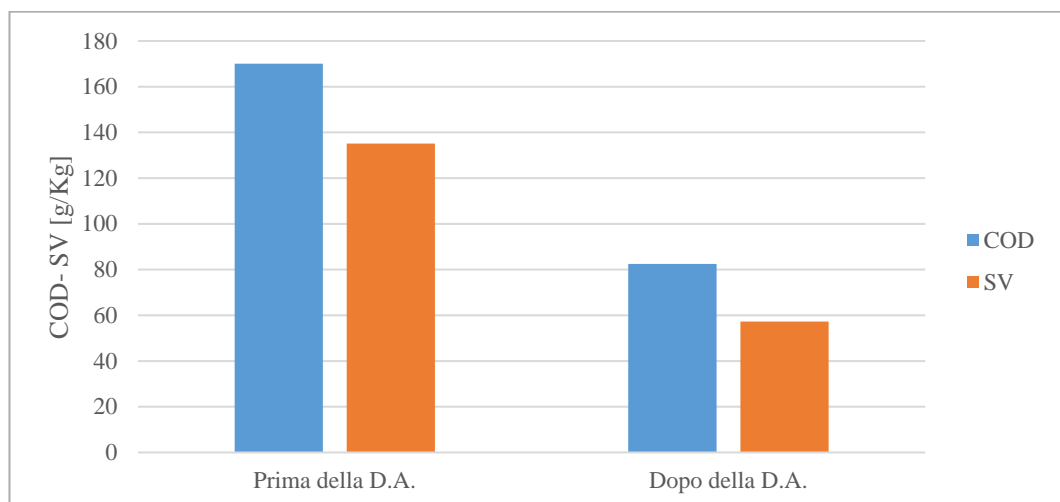
Il processo, inoltre, non ha subito effetti di inibizione riconducibili alla presenza di solfati, la cui concentrazione è rimasta invariata tra l'inizio ed il termine del processo. Ciò è attribuibile all'elevato rapporto COD/S che, come suggerito da molti autori, probabilmente limita la riduzione del solfato a solfuro [1]. Inoltre, i risultati relativi al Mix-1 hanno consentito di stimare il carico organico volumetrico che potrebbe essere applicato nel reattore se venisse alimentato in semi-continuo. Assumendo che la rimozione del COD sia avvenuta principalmente durante la fase esponenziale di produzione di biogas, è possibile stimare in  $4 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  il valore del carico organico volumetrico da applicare al reattore per ottenere le massime produzioni di biogas. A tale valore del carico volumetrico, con le concentrazioni della miscela in ingresso, corrisponde un tempo di detenzione idraulica di circa 25 giorni. Tali valori risultano

compatibili con i risultati riscontrati da altri autori nella digestione anaerobica di biomasse agroindustriali [1,3].



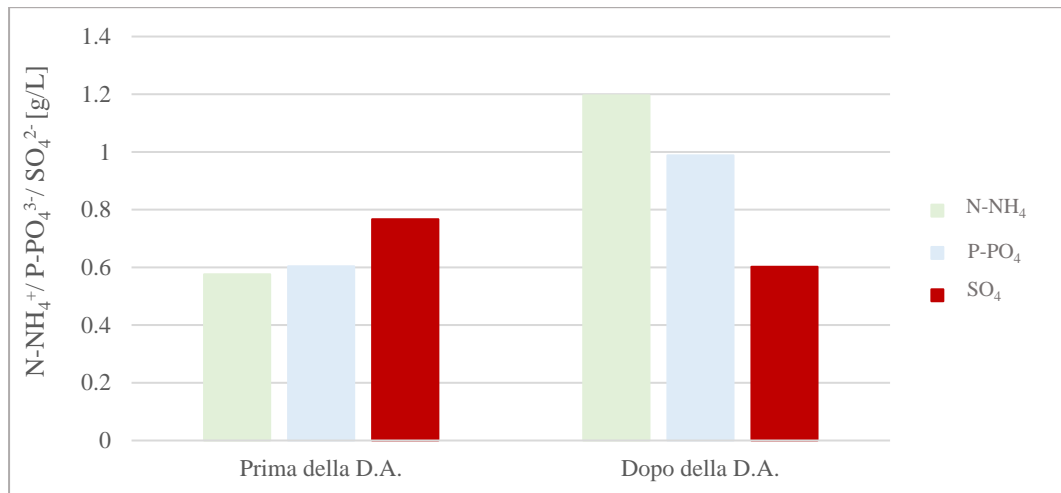
**Figura 8.4.** Valori di concentrazione  $N-NH_4^+$ ;  $P-PO_4^{3-}$ ;  $SO_4^{2-}$  prima e dopo il processo di digestione del Mix-1.

Analizzando le produzioni ottenute per il Mix-2, si può osservare come nelle prime due settimane la produzione sia stata molto rapida rispetto a quella relativa al Mix-1 (Figura 8.1). In tale fase, è stato rilevato un contenuto di metano di circa il 21%. Tuttavia, la produzione cumulata relativa al Mix-2 è risultata inferiore a quella relativa al Mix-1, raggiungendo un valore di plateau di 6 NL. Pertanto, la minore produzione cumulata e la limitata efficienza di rimozione del COD, pari solo al 51%, (Figura 8.5), dimostrano la minore efficienza della digestione del Mix-2 rispetto a quella del Mix-1.



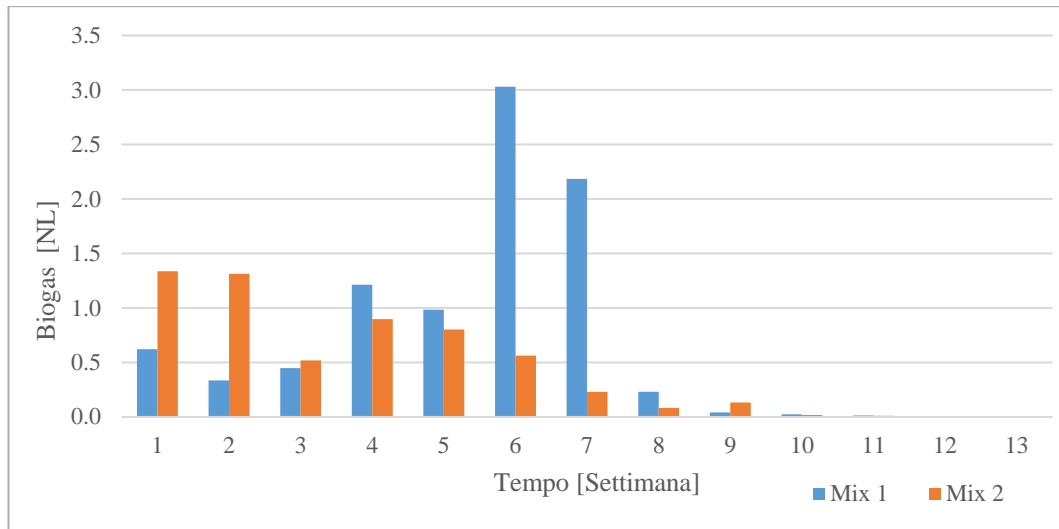
**Figura 8.5.** Concentrazione di COD e SV prima e dopo il processo digestivo nel Mix-2.

Ciò è ulteriormente evidente analizzando la resa in biogas che, per il Mix-2, si è mantenuta a circa 0.22 NL/g<sub>CODrimosso</sub>. Tale minore efficienza è imputabile ad un accumulo di acidi volatili durante il processo di digestione che, presumibilmente, ha indotto una significativa inibizione dell'attività dei batteri metanogeni. In effetti, dalla caratterizzazione del digestato del Mix-2 (Tabella 8.4), è stato riscontrato un valore di pH prossimo a 5 ed una concentrazione di VFA di oltre 61 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L. Conseguentemente, il rapporto VFA/Alcalinità è aumentato dal valore di 0.44, all'avvio della digestione, fino al valore di 4 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>, al termine del processo. Probabilmente, la cospicua produzione di acidi grassi volatili è stata promossa dall'elevato valore iniziale del rapporto tra COD<sub>substrati</sub>/Biomassa, pari a 5.9 g<sub>COD</sub>/g<sub>sv</sub>. Per quanto riguarda le concentrazioni di nutrienti riscontrate prima dell'avvio ed al termine della digestione, per il Mix-2 la concentrazione dello ione ammonio è aumentata da 0.57 g/L a 1.19 g/L, i fosfati da 0.6 g/L a circa 1 g/L, mentre per i solfati è stata registrata una riduzione da 0.76g/L fino a 0.6 g/L (Figura 8.6).



**Figura 8.6.** Valori di concentrazione N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> prima e dopo il processo di digestione del Mix-2.

Analizzando, infine, l'istogramma relativo alle produzioni settimanali (Figura 8.7), risultano evidenti le fasi di produzione per entrambi i Mix. In particolare, per il Mix-2 si è monitorata una fase di produzione più cospicua nelle prime due settimane con valori di produzione di circa 1 NL. Tuttavia, come esposto in precedenza, il processo si è arrestato progressivamente fino ad esaurirsi alla nona settimana. Per il Mix-1, invece, nelle prime due settimane si sono registrati bassi valori di produzione, mentre tra la sesta e la settima settimana si è prodotto il 57% del biogas totale. In particolare, nella sesta settimana il Mix-1 ha avuto una produzione di circa 3NL.



**Figura 8.7.** Produzione settimanale ottenuta dai test di digestione anaerobica in batch dei Mix 1 e 2.

## 8.2.2 Risultati delle indagini sulla FORSU.

Nella presente sezione sono descritti inizialmente i risultati della caratterizzazione della FORSU e dell'inoculo utilizzati per i test di digestione in batch. In seguito sono presentati i risultati delle prove di pretrattamento, condotte per migliorare la biodegradabilità anaerobica della FORSU, per poi analizzare la caratterizzazione delle miscele preparate per l'avvio dei test di digestione anaerobica. Sono discussi, infine, le produzioni di biogas rilevate durante per le diverse prove condotte e le proprietà dei digestati ottenuti al termine del processo digestivo.

### 8.2.2.1 Caratterizzazione FORSU

Dalla tabella 8.5 si evince come la FORSU sia caratterizzata da un pH piuttosto basso, di circa 4.6, e da una conducibilità di 2.3 mS/cm. L'elevato potenziale metanigeno è testimoniato dal valore di sostanza organica, espresso in termini di COD, pari a 245.4 g/kg, così come dall'elevata concentrazione di solidi volatili, prossima al 93% dei ST. Analizzando il quantitativo di nutrienti, osserviamo come il rapporto COD/N sia particolarmente elevato e la concentrazione dello ione ammonio di poco superiore a 150 mg/L, indici di una limitata presenza di composti azotati.

<b>Analita</b>	<b>U.M.</b>	<b>FORSU</b>	<b>Fango aerobico</b>
<b>pH</b>	-	4.6	6.7
<b>Conducibilità</b>	<i>mS/cm</i>	2.3	2.2
<b>COD</b>	<i>g/kg</i>	254.4	25.2
<b>ST</b>	<i>g/kg</i>	191.1	98.9
<b>SV</b>	<i>g/Kg</i>	178.1	81.3
<b>ST [%TQ]</b>	%	19.1	9.9
<b>SV [%TQ]</b>	%	17.8	8.1
<b>SV [%ST]</b>	%	93	82.2
<b>TNK</b>	<i>g/Kg</i>	2.6	1.6
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<i>g/L</i>	0.159	0.693
<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3</sup></b>	<i>g/L</i>	0.451	0.701
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<i>g/L</i>	0.170	1.207
<b>Alcalinità</b>	<i>g<sub>CaCO3</sub>/L</i>	16.6	1.505
<b>VFA</b>	<i>g<sub>CH3COOH</sub>/L</i>	3.1	2.96
<b>VFA/Alcalinità</b>	-	0.18	2
<b>COD/N</b>	-	97.8	15.4
<b>N/P</b>	-	5.7	2.3

*Tabella 8.5. Caratterizzazione FORSU tal quale e del fango aerobico utilizzato come inoculo per le prove di digestione in batch.*

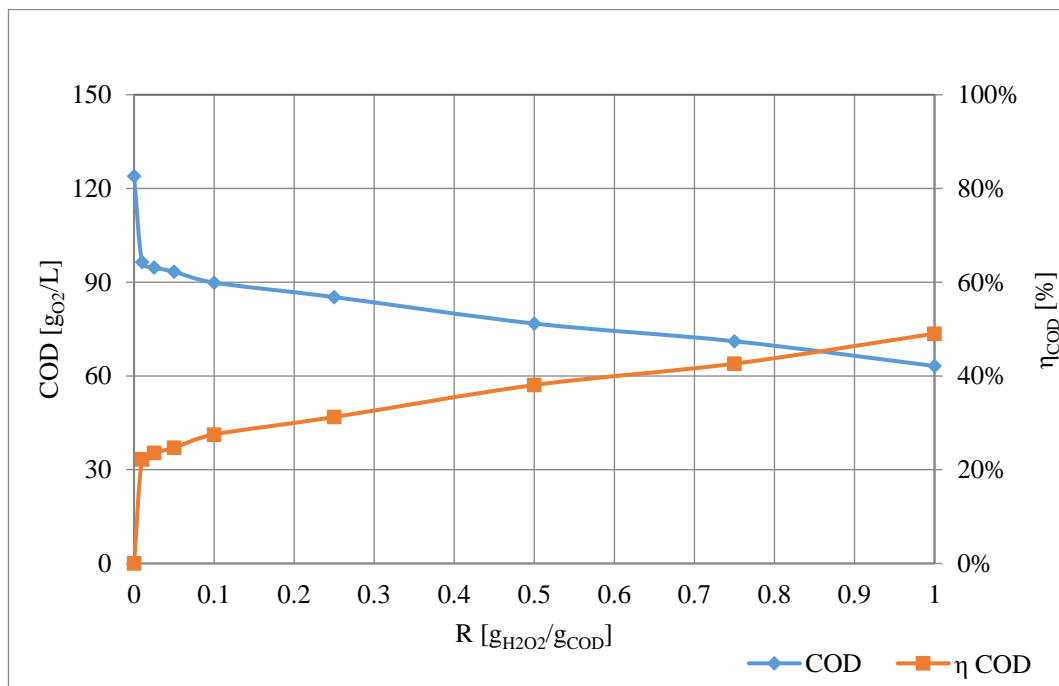
Nella FORSU il quantitativo di azoto organico, risultava correttamente bilanciato agli ortofosfati. Infatti, è stato riscontrato un rapporto N/P in linea con i valori suggeriti dalla letteratura [4].

I valori precedentemente descritti evidenziano come la FORSU sia una matrice estremamente complessa con caratteristiche intrinseche di forte eterogeneità ed in grado di ostacolare il corretto svolgimento del processo digestivo. In particolare, l'elevata concentrazione di COD particolato, lentamente degradabile, unitamente ad un valore di pH acido rappresentano proprietà in grado di rallentare la produzione di biogas. Inoltre, la bassa concentrazione di acidi grassi volatili fa sì che il rapporto di bilanciamento con l'alcalinità della matrice risulti estremamente basso ed al di sotto dei valori considerati ottimali per la digestione anaerobica [1]. Pertanto, possiamo affermare che, per massimizzare le rese del processo digestivo, vi è necessità di sottoporre la FORSU ad appropriati pretrattamenti al fine di migliorarne la biodegradabilità.

Per quanto riguarda le caratteristiche dell'inoculo, è possibile osservare come esso sia caratterizzato da un valore di pH prossimo alla neutralità e sia dotato di un buon apporto di composti azotati e di nutrienti. Pertanto una corretta miscelazione con la FORSU trattata, garantirebbe una buona riuscita del processo digestivo.

### 8.2.2.2 Risultati prove di pretrattamento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

I test di pretrattamento sono stati condotti utilizzando come agente ossidante il perossido d'idrogeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40% m/w), senza aggiunta di catalizzatori metallici. L'obiettivo di tali prove, come precedentemente discusso, è stato quello di migliorare la biodegradabilità anaerobica della FORSU. Considerando quantitativi di perossido crescenti si è valutata la riduzione del COD e l'incremento delle concentrazioni degli acidi grassi volatili. In particolare, sono stati testati rapporti R [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD] pari a 0.01; 0.025; 0.05; 0.1; 0.25, 0.5, 0.75 e 1 g<sub>H2O2</sub>/g<sub>COD</sub>. Le prove, come descritto nel Capitolo 7, sono state condotte in modalità batch a pH 9 e temperatura ambiente. In figura 8.8 sono riportati l'andamento del COD e l'efficienza di rimozione in funzione del rapporto di ossidazione R.

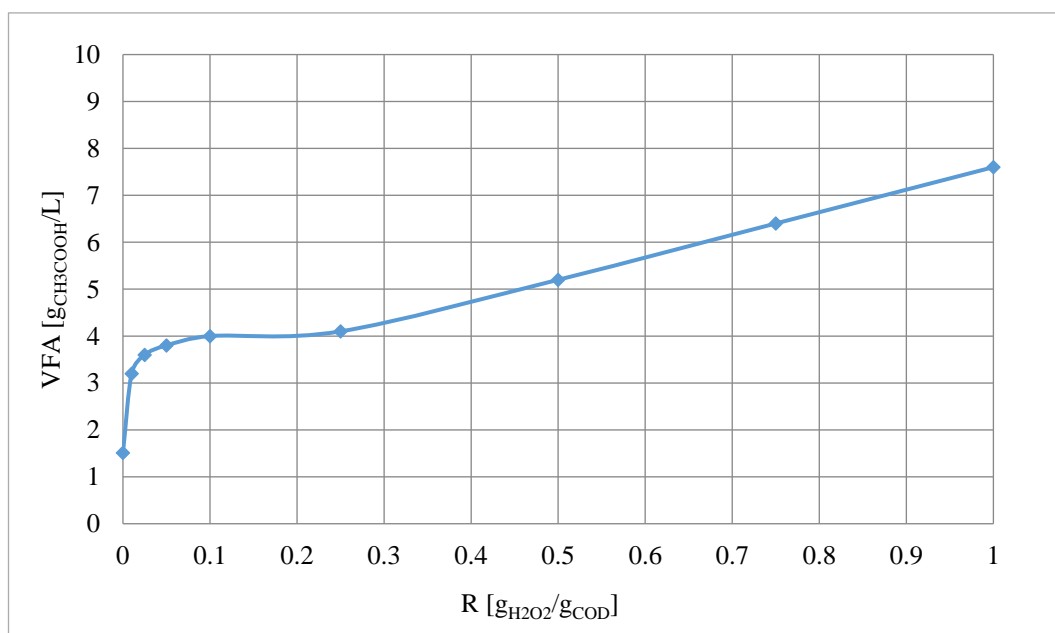


**Figura 8.8:** Grafico andamento riduzione concentrazione e percentuale del COD della FORSU trattata a pH9 in funzione del rapporto di ossidazione R. Il valore del COD iniziale è stato ottenuto diluendo il campione di partenza 1:2. Lo stesso rapporto di diluizione utilizzato nei test di ossidazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Dall'analisi del grafico possiamo osservare come, all'aumentare del rapporto R, si abbia una iniziale rapida riduzione del COD, seguita da una fase di decrescita più graduale. In particolare, il valore del COD si abbatte di circa 27 g/L, con un rendimento di circa il 22%, già dosando il perossido con un rapporto R=0.01. Oltre tale dosaggio, però, la riduzione del contenuto di sostanza organica è molto più graduale e segue un andamento pressoché lineare in funzione di R. In particolare, con

il massimo dosaggio di perossido il valore del COD si riduce a 63.2 g/L con un rendimento al 49%.

Analizzando invece la variazione degli acidi grassi volatili all'aumentare del rapporto di ossidazione R (Figura 8.9), si può osservare come la loro concentrazione aumenti inizialmente molto rapidamente, raggiungendo concentrazioni prossime a 4 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L per bassi dosaggi, di circa 0.05 g<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/g<sub>COD</sub>. Oltre tale valore, il tenore di acidi volatili aumenta meno rapidamente fino ad un valore di 7.6 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L, in corrispondenza del rapporto di ossidazione R pari a 1 g<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/g<sub>COD</sub>.



**Figura 8.9.** Andamento degli acidi grassi volatili (VFA) all'aumentare del rapporto di ossidazione R. Il valore iniziale di concentrazione degli acidi volatili è stato ottenuto diluendo il campione di partenza con lo stesso rapporto di diluizione utilizzato durante i test di pretrattamento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tali andamenti confermano la validità del processo ossidativo; difatti, già con bassi dosaggi di perossido si ottiene una notevole trasformazione delle sostanze organiche più recalcitranti quali, proteine e carboidrati, in sostanze organiche più semplici e degradabili quali gli acidi grassi volatili, senza che si abbia un eccessivo abbattimento del carico organico totale. L'aumento dei VFA è un fenomeno molto positivo per il processo di digestione anaerobica costituendo, tali composti, i principali substrati per il processo di metanogenesi.

### 8.2.2.3 Caratterizzazione della FORSU pretrattata in ingresso alle prove di digestione anaerobica in batch.

Terminati i test di pretrattamento, i quantitativi di FORSU trattati per ciascuna delle condizioni operative testate sono stati caratterizzati ed utilizzati per la creazione dei Mix da avviare a digestione anaerobica. I test anaerobici sono stati condotti, secondo la metodica descritta nel Capitolo 7, sia su FORSU pretrattata che tal quale. Più in particolare, sono stati creati 7 Mix con cui si è provveduto ad alimentare i reattori. Ciascun Mix è stato preparato considerando il 30% in volume di FORSU (trattata o tal quale) il 50% di acqua (utilizzata per favorire la miscelazione nei reattori) ed il 20% fango aerobico (utilizzato come inoculo). Il volume totale delle miscele create è stato pari a 150 mL. I Mix creati sono riassunti nella tabella 8.6.

<i>Mix</i>	<i>FORSU</i>	<i>Fango aerobico</i>	<i>Acqua</i>
<i>A</i>	/	100%	/
<i>B</i>	20% FORSU tal quale	30%	50%
<i>C</i>	20% FORSU trattata con R-0.025	30%	50%
<i>D</i>	20% FORSU trattata con R-0.1	30%	50%
<i>E</i>	20% FORSU trattata con R-0.25	30%	50%
<i>F</i>	20% FORSU trattata con R-0.5	30%	50%
<i>G</i>	20% FORSU trattata con R-1	30%	50%

**Tabella 8.6.** Composizione dei MIX di FORSU trattati avviati a digestione anaerobica.

In tabella 8.7 sono riportati i risultati della caratterizzazione chimico-fisica dei Mix avviati a digestione anaerobica in reattori di tipo batch.

Tutti i Mix hanno mostrato un pH leggermente alcalino e compreso tra 7.3 e 7.8. Il valore della conducibilità cresce da 8.3 mS/cm fino a 15.28 mS/cm all'aumentare del dosaggio di perossido utilizzato per trattare la FORSU. Inoltre, si può osservare che, per il Mix-B, a causa dell'utilizzo di refluo non trattato, il valore dell'azoto totale Kjeldhal è superiore di circa 1g/L rispetto a quelli delle altre miscele.

Il COD dei differenti campioni risulta compreso tra 53.9 g/L e 21.3 g/L. Tale variabilità è dovuta essenzialmente all'estrema eterogeneità della matrice di partenza. Per quanto riguarda i solidi totali, i valori determinati per le miscele costituite dal refluo trattato risultano compresi tra 31.2 e 49.1 g<sub>ST</sub>/L, il valore determinato per il Mix-B, costituito da FORSU non trattata, si attesta su 59.7 g<sub>ST</sub>/L.

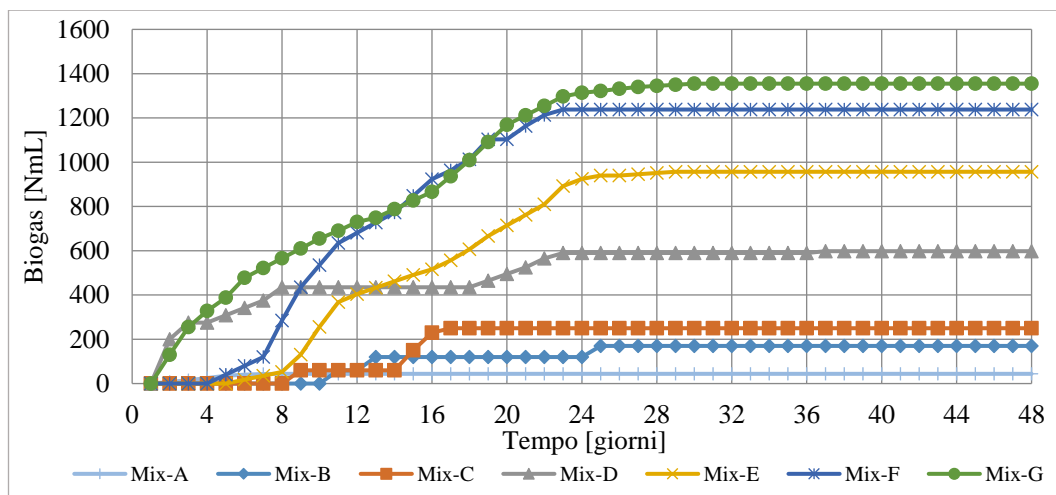


Analita	U.M.	Mix-A	Mix-B	Mix-C	Mix-D	Mix-E	Mix-F	Mix-G
		Inoculo	FORSU tq	FORSU trattata R 0.025	FORSU trattata R 0.1	FORSU trattata R 0.25	FORSU trattata R 0.5	FORSU trattata R 1
<i>n* di replicati</i>		1	1	1	1	1	1	1
<i>pH</i>	-	7.2	7.4	7.6	7.6	7.3	7.3	7.8
<i>Conducibilità</i>	mS/cm	8.6	10.8	10.1	10.2	14.3	15.3	15.28
<i>COD</i>	g/Kg	4.3	53.9	37.5	31.5	40.6	21.3	38.7
<i>ST</i>	g/Kg	13.9	59.7	38.6	31.2	49.1	35.9	40.0
<i>SV</i>	g/Kg	4.3	46.2	27.1	23.2	36.5	24.5	37.5
<i>ST [%TQ]</i>	%	9.6	13.5	11.5	8.0	26.9	11.45	23.3
<i>SV [%TQ]</i>	%	1.4	6.0	3.9	3.1	7.4	3.6	8.3
<i>SV [%ST]</i>	%	0.4	4.6	2.7	2.3	4.7	2.4	6.0
<i>TNK</i>	g/L	2.2	2.6	1.01	1.38	1.81	1.53	1.21
<i>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	g/L	2.06	0.159	0.24	0.136	0.126	0.129	0.133
<i>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>	g/L	0.49	0.42	0.41	0.58	0.36	0.31	0.22
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	g/L	5.98	4.03	2.7	2.46	6.08	2.5	6.48
<i>K<sup>+</sup></i>	g/L	0.16	0.40	0.35	0.17	0.25	0.23	0.23
<i>Mg<sup>2+</sup></i>	g/L	0.45	1.55	1.3	1.17	1.29	0.92	1.18
<i>Ca<sup>2+</sup></i>	g/L	0.61	0.62	0.51	0.57	0.53	0.66	0.62
<i>Alcalinità</i>	gCaCO <sub>3</sub> /L	8.2	7.7	7.8	9.7	8.0	6.8	12.5
<i>VFA</i>	gCH <sub>3</sub> COOH/L	1.0	3.0	3.6	4.0	4.0	5.2	7.6
<i>VFA/Alcalinità</i>	-	0.12	0.38	0.46	0.41	0.50	0.77	0.6
<i>COD/N</i>	-	1.47	15.61	21.54	10.39	32.9	7.6	28.4
<i>N/P</i>	-	18.8	8.66	5.03	17.66	4.88	12.1	5.9
<i>COD/SV<sub>biomassa</sub></i>	g/g	/	12.5	8.7	7.3	9.4	4.9	9.0
<i>F/M</i>	gSV <sub>atim</sub> /gSV <sub>biom.</sub>		27.6	17.6	19.7	15.4	14.3	13.9

**Tabella 8.7.** Composizione chimico-fisica dei differenti Mix composti da FORSU in ingresso al reattore al variare del rapporto di ossidazione.

#### 8.2.2.4 Produzioni di biogas dalla digestione in batch della FORSU.

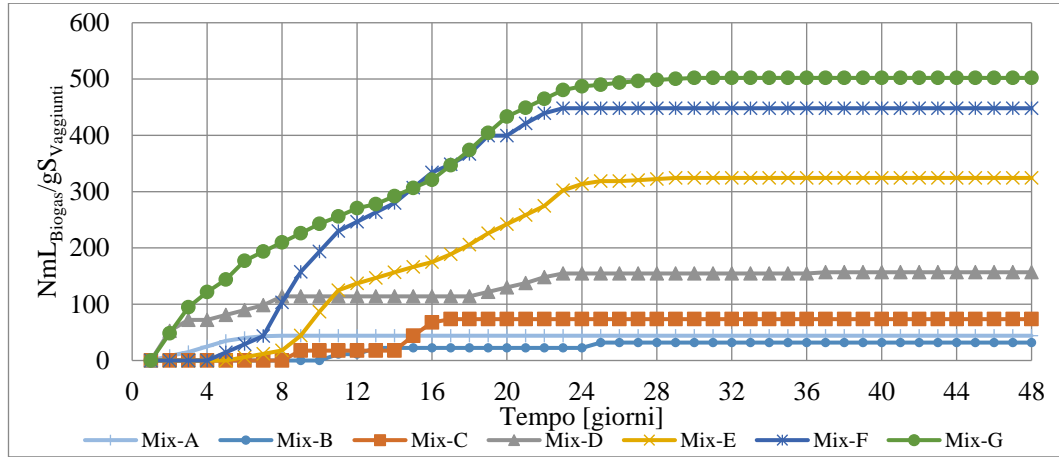
In questo paragrafo sono presentate le produzioni di biogas ottenute dai diversi test di digestione condotti. Le produzioni cumulate di biogas per ciascuno dei reattori avviati sono riportate in figura 8.10. Al termine delle prove di digestione i campioni sono stati completamente caratterizzati in modo da poter valutare la variazione dei parametri principali che hanno influenzato il processo. La produzione relativa al solo inoculo (Mix-A) è stata molto bassa e si è esaurita nei primi 7 giorni di monitoraggio. Considerando le produzioni relative agli altri Mix è possibile osservare come la produzione di biogas del reattore relativo alla FORSU non trattata (Mix-B) abbia registrato produzioni cumulate inferiori rispetto ai reattori alimentati con la matrice trattata (Mix-C-D-E-F). Infatti, la sua produzione al termine della prova si è assestata al valore di 170 NmL di biogas.



**Figura 8.10.** Confronto tra le curve di produzione cumulata di biogas nei diversi. **Mix-A:** 100% inoculo. **Mix-B** 20% FORSU t.q. + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-C** 20% FORSU-R0.025 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-D** 20% FORSU-R0.1 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-E** 20% FORSU-R0.25 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-F** 20% FORSU-R0.5 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-G** 20% FORSU-R1 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O.

Considerando le produzioni relative ai Mix con la FORSU trattata è possibile osservare come i Mix-D e G abbiano avuto un tempo di acclimatazione inferiore rispetto a quello dei Mix-C, E ed F. In particolare, i Mix-C, D ed E, costituiti con FORSU trattata con 0.025, 0.1 e 0.25 g<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/g<sub>COD</sub>, hanno mostrato produzioni cumulative di 250, 598 e 957 NmL, rispettivamente. In termini assoluti, la maggiore produzione di biogas, pari a circa 1350 NmL, si è ottenuta con il Mix-G, composto dalla FORSU pretrattata con R=1 g<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/g<sub>COD</sub>. Tuttavia, le migliori condizioni operative possono essere ricondotte al Mix-F, con il quale è stata raggiunta una produzione pari a 1238 NmL, di poco inferiore a quella rilevata al Mix-G. In effetti, tale elevata produzione è stata ottenuta nonostante la FORSU utilizzata per preparare il campione sia stata pretrattata con un rapporto di ossidazione R=0.5 g<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/g<sub>COD</sub>, dunque con un dosaggio di perossido pari alla metà di quello adottato per il Mix-G. Pertanto, oltre il rapporto R=0.5 g<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/g<sub>COD</sub>, il surplus di perossido utilizzato per trattare la FORSU non determina un vantaggioso aumento delle produzioni complessive di biogas. In figura 8.11 sono riportate le produzioni specifiche di biogas in funzione del contenuto di solidi volatili alimentati. Gli andamenti ottenuti risultano perfettamente congruenti con quelli visti in figura 8.10. Le migliori performance di produzione specifica sono state ottenute per il Mix-G caratterizzato, al contempo, da un valore del rapporto tra sostanza organica alimentata e biomassa (F/M) minore rispetto a quelli caratteristici degli altri Mix (Tabella 8.7). Tuttavia, anche in tal caso, le produzioni specifiche raggiunte con il Mix-F, preparato con FORSU pretrattata

con un rapporto di ossidazione  $R=0.5 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{gCOD}$ , sono solo leggermente inferiori a quelle osservate con il Mix-G, in cui la FORSU è stata pretrattata con un dosaggio di  $1 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{gCOD}$ . Questo conferma che, aumentando il dosaggio di perossido oltre  $R=0.5 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{gCOD}$  per pretrattare la FORSU, non si ottiene un corrispondente proficuo aumento delle produzioni di biogas.



**Figura 8.11.** Confronto tra le curve di produzione cumulative specifiche di biogas nei diversi Mix. **Mix-A:** 100% inoculo. **Mix-B** 20% FORSU t.q. + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-C** 20% FORSU-R0.025 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-D** 20% FORSU-R0.1 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-E** 20% FORSU-R0.25 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-F** 20% FORSU-R0.5 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O. **Mix-G** 20% FORSU-R1 + 30% di inoculo + 50% di H<sub>2</sub>O.

Per ciascuno dei Mix avviati a digestione sono state valutate le rese di produzione specifica e i quantitativi di COD rimosso (Tabella 8.8). Tali parametri ci forniscono un'indicazione del quantitativo di sostanza organica trasformata in biogas. Anche dall'analisi delle rese di produzione si evince come all'aumentare del rapporto di ossidazione con il quale viene pretrattata la FORSU si ottengono rese di produzioni maggiori. In particolare, per il campione di FORSU tal quale il processo di digestione si è evoluto solo in minima parte, come è testimoniato dai bassi valori della produzione di biogas e del rapporto  $NL_{\text{biogas}}/\Delta\text{COD}$ , pari a  $0.05 \text{ NL}_{\text{biogas}}/\text{gCOD}$ .

MIX		$\Delta\text{COD}$	Biogas [NmL]	$NL_{\text{biogas}}/\Delta\text{COD}$
A	Inoculo	0.3	44	0.17
B	FORSU-TQ	3.7	170	0.05
C	FORSU-R 0.025	3.9	250	0.06
D	FORSU-R 0.1	3.1	598	0.20
E	FORSU-R 0.25	3.9	957	0.24
F	FORSU-R 0.5	3.7	1238	0.34
G	FORSU-R 1	3.7	1355	0.37

**Tabella 8.8:** Rese di produzione di biogas dei campioni di FORSU pretrattati in funzione del COD rimosso.

Tali risultati suggeriscono che il pretrattamento ossidativo sia essenziale per una buona riuscita del processo anaerobico. Infine, considerando i valori delle

concentrazioni di acidi grassi volatili riscontrati al termine della digestione, si osserva come per i Mix-E e G si siano ottenute le maggiori rese di abbattimento di VFA (Figura 8.12), con riduzioni percentuali nell'ordine del 86%. Per quanto riguarda il Mix-F i valori di concentrazioni di VFA si sono ridotte da 5.2 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L a poco meno di 2 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L, con rese del 67%. Infine, rese di riduzione inferiori sono state riscontrate per gli altri Mix analizzati. Vi è da notare come solo nel campione costituito dalla FORSU tal quale si è riscontrato un aumento del valore di VFA. Questo testimonia come il processo di digestione non si sia evoluto verso la fase metanigena a causa dell'effetto di inibizione dovuto proprio all'accumulo di acidi.

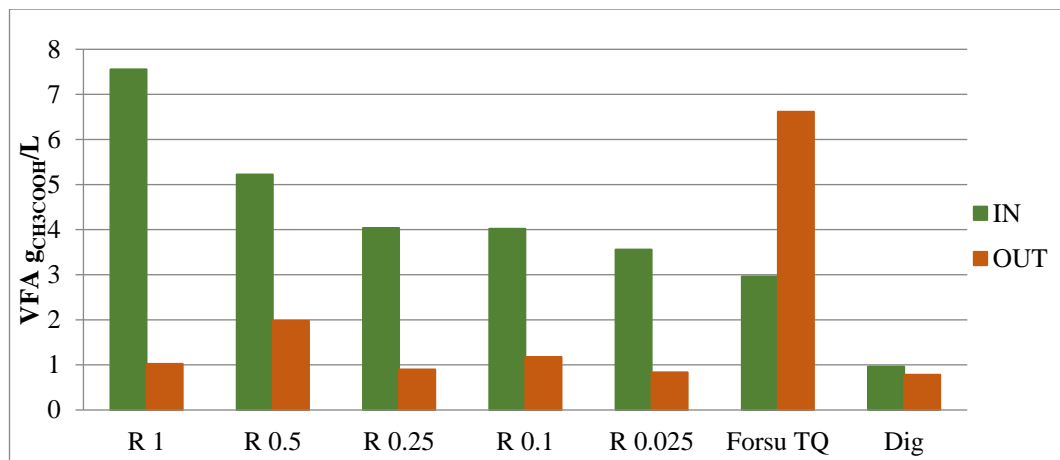


Figura 8.12. Concentrazioni di Acidi volatili in ingresso e in uscita dalle prove di digestione.

Alla luce dei risultati ottenuti dalle prove descritte, il fattore che maggiormente ha influito sulla stabilità produttiva del biogas è stato l'utilizzo di FORSU sottoposta a pretrattamento ossidativo, che ne ha aumentato la biodegradabilità per effetto di una riduzione dei composti recalcitranti ed aumento di quelli facilmente biodegradabili.

### 8.2.3 Modellazione curve cumulate di produzione del Biogas delle biomasse agroindustriali e della FORSU.

Per la modellazione matematica delle curve di produzione ottenute per i MIX costituiti dalle biomasse agroindustriali (Mix-1 e Mix-2) e quelli costituiti dalla FORSU trattata (Mix-D, Mix-E, Mix-F e Mix-G) è stato utilizzato, in prima istanza, l'equazione di Gompertz modificata [29].

$$Eq\ 8.1 \quad Prod(t) = P_s \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_m e}{P_s} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

Dove:

- $Prod(t)$ : il volume cumulato di biogas prodotto al tempo t [NmL].

- $P_s$ : il volume massimo cumulato di biogas [NmL].
- $R_m$ : la velocità massima di produzione di biogas [NmL/d].
- $\lambda$ : tempo di acclimatazione della biomassa [d].
- $e$ : numero neperiano pari a 2.718.

Tale espressione prevede una fase iniziale di crescita, un punto di flesso ed una fase di assestamento. Poiché gli andamenti ottenuti nel nostro caso presentano una configurazione più articolata, dove in una stessa curva sono presenti più fasi di crescita, più flessi e più fasi di assestamento, è stato proposto un modello più complesso, basato sull'equazione di Gompertz modificata, descrittivo da una successione di fasi del processo. Nello specifico, l'equazione proposta è la seguente:

$$Eq. 8.2 \quad Prod(t) = \sum_{i=1}^3 (P_{S_i} - P_{S_{i-1}}) \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_{mi}e}{(P_{S_i} - P_{S_{i-1}})} (\lambda_i - t) + 1 \right] \right\}$$

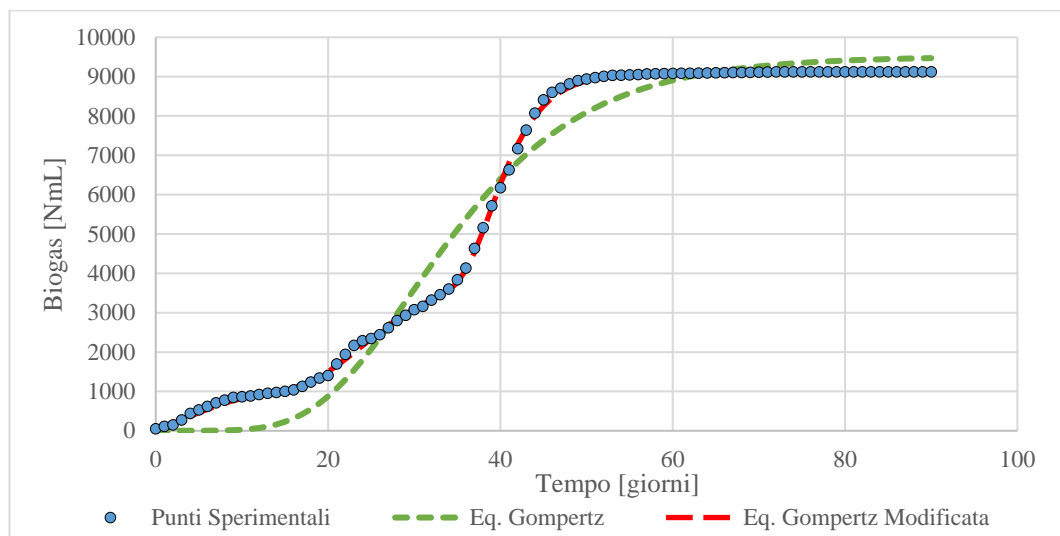
Dove:

- $Prod(t)$ : il volume cumulato di biogas prodotto al tempo  $t$  [NmL].
- $Prod_{s0} = 0$ .
- $P_{S_i}$  produzione massima dovuta alla degradazione del substrato  $i$ -esimo [NmL], con  $i=1..3$ .
- $R_{mi}$ : tasso di produzione di biogas dalla degradazione substrati  $i$ -esimo [NmL/d], con  $i=1..3$ .
- $\lambda_i$ : tempo di acclimatazione della biomassa relativa al substrato  $i$ -esimo [d], con  $i=1..3$ .

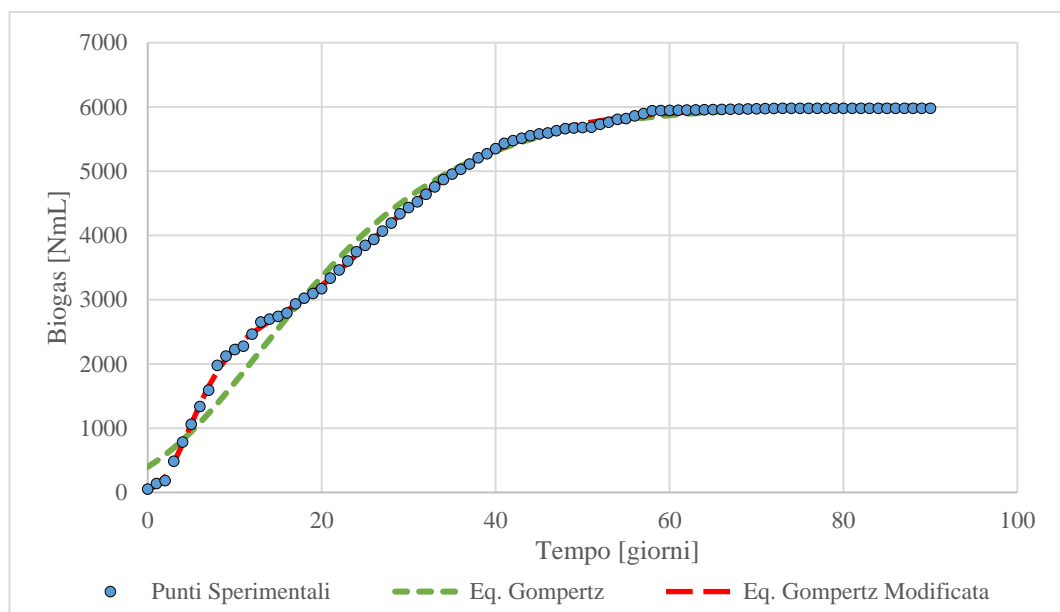
Di seguito verranno proposte le modellazioni eseguite, con entrambi i modelli presentati, sui risultati ottenuti nelle sperimentazioni condotte in modalità batch. I codici utilizzati per le modellazioni sono riportati nell'Allegato B.

- **SET-1: Matrici agroindustriali.** Le figure seguenti riportano i grafici relativi al confronto tra le curve di produzione cumulata di biogas ottenute sperimentalmente e le curve ottenute dall'implementazione dei modelli su esposti, (Figure 8.13, 8.14). L'elaborazione dei dati è stata effettuata mediante il software MatLab. Com'è possibile osservare dalle figure, la modifica proposta al modello di Gompertz (tratteggio rosso) riesce ad interpolare in modo più accurato i punti sperimentali (punti azzurri) rispetto il modello originale (tratteggio verde). Infatti, considerando il Mix-1, il modello originale non interpola in maniera soddisfacente i

dati sperimentali sia nel tratto iniziale, caratteristico della fase di acclimatazione, sia nel tratto centrale, caratteristico della fase di crescita esponenziale, e sia nel tratto finale di plateau. Al contrario, il modello modificato restituisce un'interpolazione fedele dei punti sperimentali ottenuti nel corso del test di digestione. Confrontando le modellazioni ottenute per il Mix-2 si osserva che le due modellazioni forniscono un fitting simile nel tratto di plateau; tuttavia, il modello originale presenta degli scostamenti significativi rispetto ai punti sperimentali nel tratto iniziale e nel tratto di crescita esponenziale. L'equazione proposta, dunque, permette di modellare in maniera più accurata i risultati sperimentali ottenuti dalla digestione di matrici agro-industriali.



**Figura 8.13.** Confronto tra la curva di produzione cumulata di biogas sperimentale e quella ottenuta dall'elaborazione del modello per il Mix-1.



**Figura 8.14.** Confronto tra la curva di produzione cumulata di biogas sperimentale e quella ottenuta dall'elaborazione del modello per il Mix-2.

Attraverso le interpolazioni condotte sono stati ricavati i parametri caratteristici dell'evoluzione del processo digestivo. La stima dei nove parametri relativi al modello modificato, data la natura non lineare del problema, è stata ottenuta mediante la stima dei minimi quadrati. Nelle tabelle successive, sono riassunti i valori dei parametri ottenuti dalla modellazione per i Mix-1 e 2, (Tabelle 8.9 e 8.10).

<b>Mix-1</b>					
[NmL]		[NmL/d]		[d]	
<b>P<sub>s1</sub></b>	1064	<b>R<sub>m1</sub></b>	92.38	<b>λ<sub>1</sub></b>	0.0252
<b>P<sub>s2</sub></b>	5074	<b>R<sub>m2</sub></b>	558.9	<b>λ<sub>2</sub></b>	35.61
<b>P<sub>s3</sub></b>	2987	<b>R<sub>m3</sub></b>	173.5	<b>λ<sub>3</sub></b>	17.6

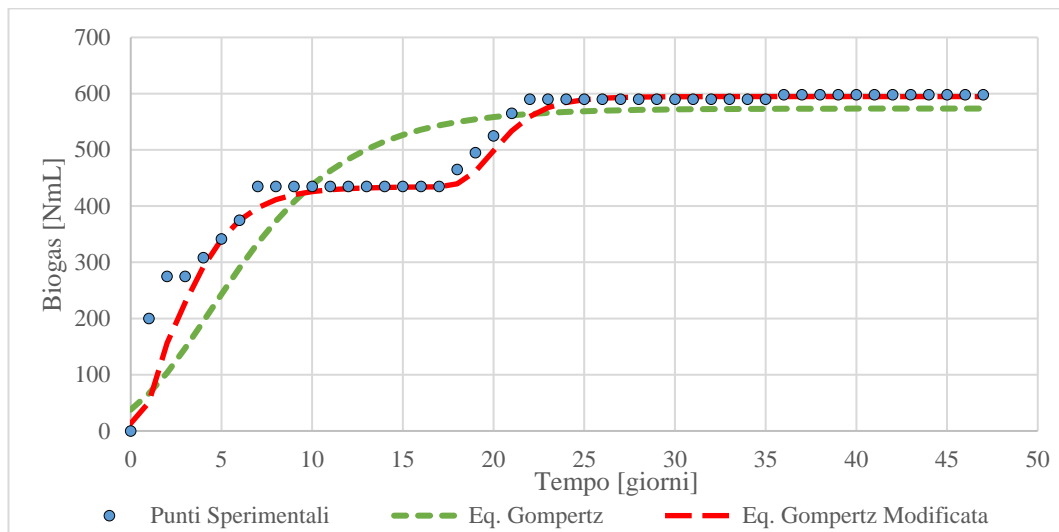
*Tabella 8.9. Parametri ottenuti dalla modellazione del Mix-1.*

<b>Mix-2</b>					
[NmL]		[NmL/d]		[d]	
<b>P<sub>s1</sub></b>	500	<b>R<sub>m1</sub></b>	73.2	<b>λ<sub>1</sub></b>	2.549
<b>P<sub>s2</sub></b>	2164	<b>R<sub>m2</sub></b>	243.2	<b>λ<sub>2</sub></b>	1.372
<b>P<sub>s3</sub></b>	3334	<b>R<sub>m3</sub></b>	125.6	<b>λ<sub>3</sub></b>	15.71

*Tabella 8.10. Parametri ottenuti dalla modellazione del Mix-2.*

Entrambi i valori legati al lag-time,  $\lambda_1$ , risultano inferiori a 3 giorni, mentre i tassi di crescita della prima fase sono pari a 92.4 NmL/d, per il Mix-1, e 73.2 NmL/d, per il Mix-2. Per quanto riguarda invece il tasso di crescita per il secondo tratto ( $R_{m2}$ ) osserviamo che il valore relativo al Mix-1, pari a 558.9 NmL/d, è più del doppio rispetto al valore del Mix-2, pari a 243.2 NmL/d. Il motivo di questa divergenza dei valori di  $R_{m2}$  può essere spiegato dal fatto che per il Mix-2, presumibilmente, si sono verificati differenti fattori inibenti che hanno influito negativamente sulla produzione di biogas, a differenza del Mix-1 per il quale, durante la seconda fase, è stato prodotto il 70 % del biogas totale. A conferma di tale ipotesi vi sono i valori di produzione massima per il secondo tratto ( $P_{s2}$ ) che, per il Mix-1, è risultata pari a 5074 NmL, mentre per il Mix-2 si è attestata a soli 2164 NmL. Analizzando i parametri di produzione massima nel terzo tratto, si osserva come i valori in uscita dal modello rispecchino le produzioni massime ottenute sperimentalmente.

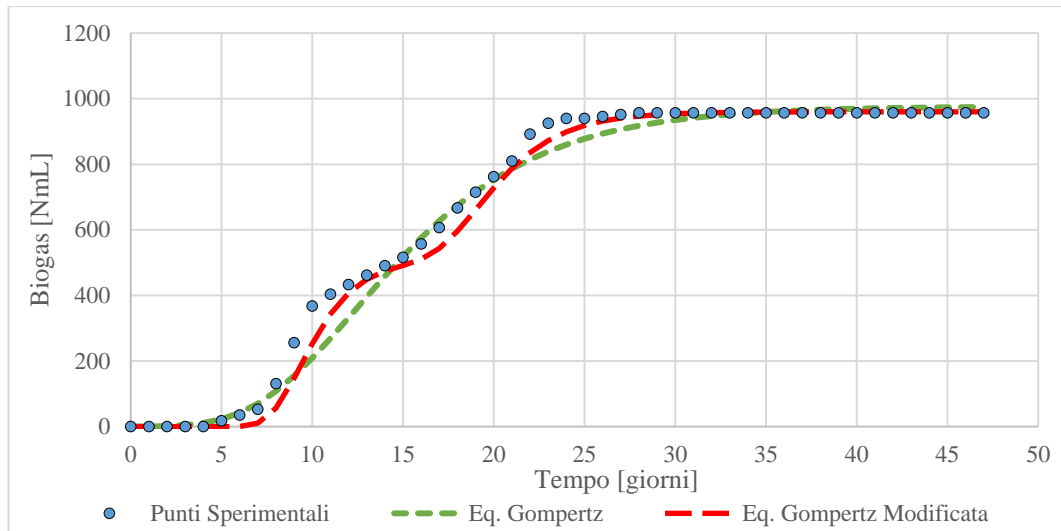
● **SET-2. FORSU pretrattata.** Per quanto riguarda la modellazione delle produzioni relative alle prove sulla FORSU, il fitting dei dati è stato effettuato sui Mix che hanno avuto produzioni significative, ovvero Mix-D, Mix-E, Mix-F e Mix-G. Di seguito si riportano i grafici relativi al confronto tra le curve di produzione cumulata di biogas ottenute sperimentalmente (punti azzurri), la curva ottenuta dal modello di modellazione proposto (tratteggio rosso) e le curve relative al modello di Gompertz originale (tratteggio verde) (Figure 8.15-8.16-8.17-8.18). Anche in questo caso l'elaborazione dei dati è stata effettuata mediante il software MatLab. Le interpolazioni effettuate per il Mix-D (Figura 8.15) mostrano chiaramente che, rispetto al modello originale, il modello modificato risulta più aderente ai punti sperimentali. In particolare, l'equazione proposta riesce ad interpolare meglio i punti nella prima fase esponenziale, che si ha in corrispondenza di un tempo compreso tra 1 e 5 giorni, e nella prima fase di plateau compresa tra il settimo ed il diciassettesimo giorno; mentre, nella fase finale di plateau, i modelli sembrano interpolare i dati sperimentali in modo simile.



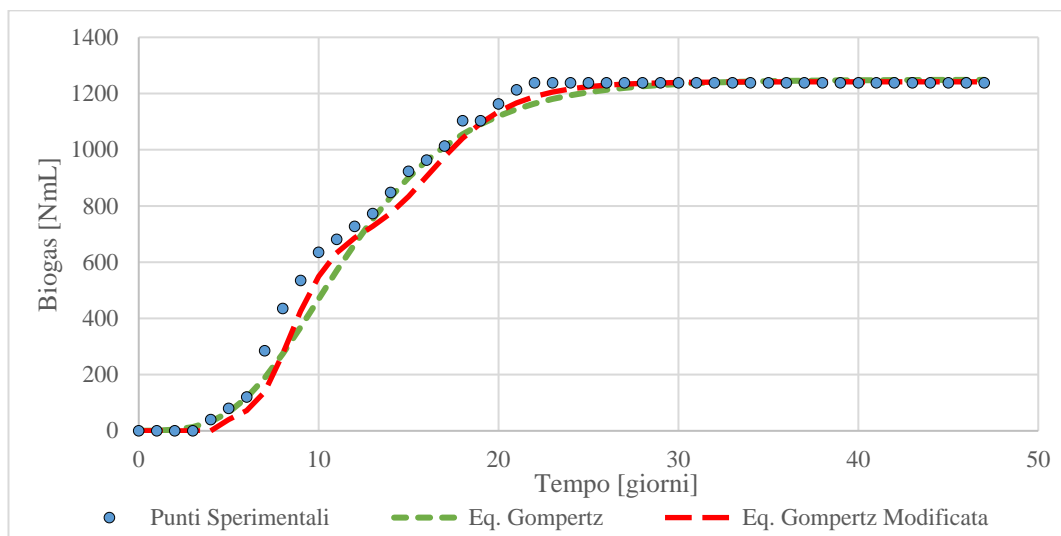
**Figura 8.15.** Confronto tra la curva di produzione cumulata di biogas sperimentale e quella ottenuta dall'elaborazione del modello per il Mix-D.

Considerando le modellazioni effettuate per gli altri Mix (Figure 8.16, 8.17, 8.18) si osserva che, ancora una volta, il modello proposto riesce a interpolare meglio le varie fasi di crescita che contraddistinguono le produzioni cumulate ottenute sperimentalmente.

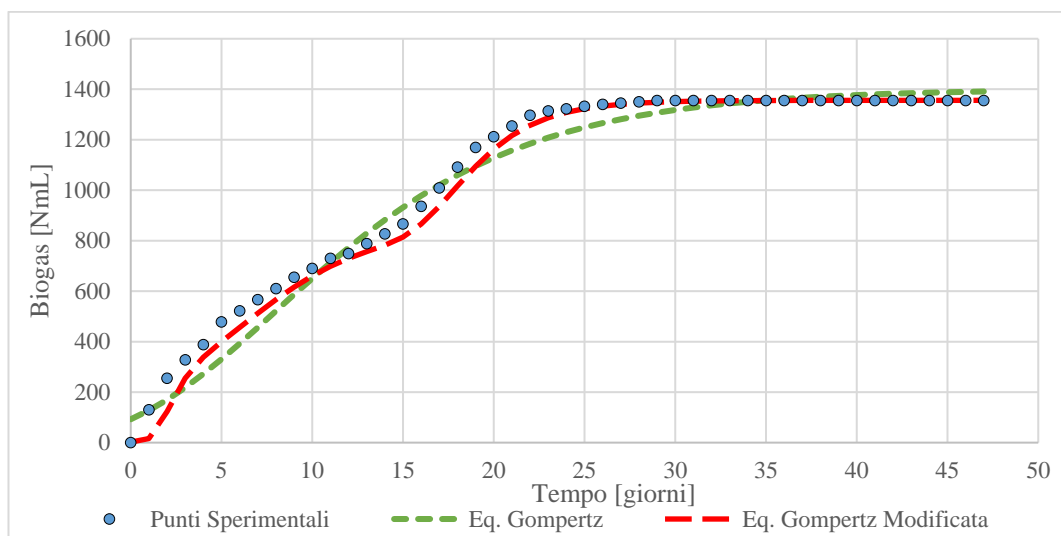




**Figura 8.16.** Confronto tra la curva di produzione cumulata di biogas sperimentale e quella ottenuta dall'elaborazione del modello per il Mix-E.



**Figura 8.17.** Confronto tra la curva di produzione cumulata di biogas sperimentale e quella ottenuta dall'elaborazione del modello per il Mix-F.



**Figura 8.18.** Confronto tra la curva di produzione cumulata di biogas sperimentale e quella ottenuta dall'elaborazione del modello per il Mix-G.

Nelle Tabelle 8.11-8.12-8.13-8.14, sono riassunti i valori dei parametri ottenuti dalla modellazione per ogni Mix analizzato.

<b>Mix-D</b>					
	[NmL]		[NmL/d]		[d]
<b>P<sub>s1</sub></b>	160.5	<b>R<sub>m1</sub></b>	38.55	<b>λ<sub>1</sub></b>	18.34
<b>P<sub>s2</sub></b>	42.67	<b>R<sub>m2</sub></b>	149.9	<b>λ<sub>2</sub></b>	1.29
<b>P<sub>s3</sub></b>	391.6	<b>R<sub>m3</sub></b>	72.48	<b>λ<sub>3</sub></b>	0.4314

*Tabella 8.11. Parametri ottenuti dalla modellazione del Mix-D.*

<b>Mix-E</b>					
	[NmL]		[NmL/d]		[d]
<b>P<sub>s1</sub></b>	451	<b>R<sub>m1</sub></b>	66.5	<b>λ<sub>1</sub></b>	16.68
<b>P<sub>s2</sub></b>	508.8	<b>R<sub>m2</sub></b>	107.2	<b>λ<sub>2</sub></b>	7.63
<b>P<sub>s3</sub></b>	3.47	<b>R<sub>m3</sub></b>	9.664	<b>λ<sub>3</sub></b>	225.3

*Tabella 8.12. Parametri ottenuti dalla modellazione del Mix-E.*

<b>Mix-F</b>					
	[NmL]		[NmL/d]		[d]
<b>P<sub>s1</sub></b>	59.13	<b>R<sub>m1</sub></b>	303.7	<b>λ<sub>1</sub></b>	4.863
<b>P<sub>s2</sub></b>	690.9	<b>R<sub>m2</sub></b>	155.9	<b>λ<sub>2</sub></b>	6.627
<b>P<sub>s3</sub></b>	491.7	<b>R<sub>m3</sub></b>	69.38	<b>λ<sub>3</sub></b>	13.69

*Tabella 8.13. Parametri ottenuti dalla modellazione del Mix-F.*

<b>Mix-G</b>					
	[NmL]		[NmL/d]		[d]
<b>P<sub>s1</sub></b>	579	<b>R<sub>m1</sub></b>	54.91	<b>λ<sub>1</sub></b>	2.784
<b>P<sub>s2</sub></b>	281.4	<b>R<sub>m2</sub></b>	129.5	<b>λ<sub>2</sub></b>	1.207
<b>P<sub>s3</sub></b>	498.7	<b>R<sub>m3</sub></b>	73.73	<b>λ<sub>3</sub></b>	15.44

*Tabella 8.14. Parametri ottenuti dalla modellazione del Mix-G.*

Dai risultati ottenuti dalla modellazione è possibile osservare come per i Mix-D-F-G il valore di  $\lambda_1$  è inferiore a 5 giorni mentre, i valori delle produzioni di biogas relative al primo tratto sono variabili tra 59 NmL a 579 NmL. Nello specifico, possiamo osservare che, fatta eccezione per il Mix-D, i lag-time  $\lambda_1$  tendono a decrescere. Infatti, i tempi di acclimatazione dei Mix E-F-G passano da 16.68 giorni, per il Mix-E, a

2.78 per il Mix-G. Tali miscele sono costituite dalla FORSU trattata con rapporti di ossidazione compresi tra 0.25-0.5 e  $1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$ ; pertanto, i tempi di acclimatazione risultano decrescere al crescere del rapporto di ossidazione con cui è stata trattata la FORSU. Questo dato conferma ulteriormente la tesi che il trattamento ossidativo migliora le caratteristiche di biodegradabilità della matrice, convertendo le sostanze più complesse in substrati più facilmente degradabili. Analizzando, invece, i parametri ottenuti per il secondo tratto, osserviamo che i valori di produzione variano tra 181 NmL, per il Mix-D, fino a 690 NmL per il Mix-F. I tassi di crescita relativi al secondo tratto sono superiori a 100 NmL/d per i Mix-E-F-G, con il valore massimo, di circa 150 NmL/d, raggiunto dal Mix-F. Analizzando i parametri di produzione massima nel terzo tratto, si osserva come, anche in questo caso, i valori in uscita dal modello proposto rispecchino le produzioni ottenute sperimentalmente.

#### **8.2.4 Considerazioni conclusive sui test condotti in batch sugli scarti agroindustriali e sulla FORSU.**

I risultati, complessivamente, hanno dimostrato la possibilità di valorizzare efficacemente, mediante digestione anaerobica, le biomasse organiche residuali ed il loro possibile utilizzo nel sistema integrato proposto. In particolare, dai test di digestione si può affermare:

- Per gli scarti agroindustriali vi è la necessità di miscelare efficacemente le diverse biomasse da avviare a co-digestione in modo da creare miscele idonee al processo anaerobico. A tal riguardo, è stato riscontrato come l'elevato valore del rapporto VFA/alcalinità che caratterizzava il Mix-2 abbia compromesso il processo di digestione. Al contrario le caratteristiche maggiormente equilibrate del Mix-1 hanno permesso di ottenere rese di produzione specifica di biogas pari a  $0.44 \text{ L}_{\text{biogas}}/\text{g}_{\text{CODrimosso}}$ , con percentuali di metano del 74%.
- Dai test condotti con la FORSU è emersa la necessità di effettuare un adeguato pretrattamento ossidativo tale da migliorare alcune caratteristiche intrinseche della matrice e favorire, in tal modo, le rese di produzione di biogas. Il processo, in effetti, ha permesso il miglioramento della biodegradabilità della matrice senza ridurre eccessivamente il carico organico di partenza e favorendo, al contempo, l'incremento degli acidi grassi volatili. Dai test di digestione in batch è stato

riscontrato che il Mix-B, avviato a digestione con la FORSU tal quale, ha dato luogo ad una produzione di biogas trascurabile. Per contro, le altre miscele, preparate con la FORSU sottoposta a pretrattamento ossidativo, hanno fatto registrare produzioni crescenti all'aumentare del dosaggio di perossido utilizzato per il pretrattamento.

### **8.3 FASE-1. Risultati test di digestione anaerobica in semicontinuo in reattore CSTR.**

In questo paragrafo sono discussi i risultati delle sperimentazioni di digestione anaerobica in modalità semicontinua. I test sono stati condotti in un reattore CSTR alimentando come substrato percolato da compostaggio da FORSU. La scelta di cambiare substrato nei test in semicontinuo rispetto alle matrici agroindustriali ed alla FORSU utilizzate nei test in Batch, è stata effettuata nell'ottica di analizzare la possibile valorizzazione in digestione anaerobica di un'altra tipologia di rifiuto organico, ampiamente disponibile a livello regionale e nazionale, quale il percolato da compostaggio.

Di seguito, sono inizialmente analizzati i risultati della caratterizzazione chimico fisica del substrato e dell'inoculo. Successivamente sono discussi i risultati dei test di correzione dell'alcalinità e del pH cui è stato sottoposto il percolato prima dell'avvio dei test di digestione. In seguito sono illustrati e discussi i risultati dei 3 RUN di sperimentazioni in semicontinuo. Infine, è riportata una valutazione di tipo economico sui possibili ricavi ottenibili dall'utilizzo del percolato come unico substrato per la produzione di biometano mediante digestione anaerobica.

#### **8.3.1 Caratterizzazione del percolato da compostaggio da FORSU**

Nel presente paragrafo sono illustrati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione del percolato da compostaggio e del fango aerobico utilizzato come inoculo per l'esecuzione dei test di digestione anaerobica in semicontinuo.

Come è possibile osservare dalla tabella 8.15, il percolato è caratterizzato da un valore di COD particolarmente elevato, pari a 66.5 g/L, di cui l'81% è rappresentativo dalla sua componente solubile (COD-solubile), che raggiunge valori di 54.3 g/L. Il contenuto di solidi totali si attesta a circa 62 g/L, la cui frazione organica volatile, (SV) è risultata essere del 62%. Esso, inoltre, presenta un elevato valore di conducibilità che raggiunge valori di 5.6 mS/cm e un pH acido pari a 5.3. A causa del basso valore di pH, si è riscontrata la presenza di metalli disciolti quali zinco (Zn), in concentrazione di 20 mg/L, e nichel (Ni), in concentrazione di 0.2 mg/L. L'alcalinità totale è risultata pari a 12.5 g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>/L, mentre il contenuto di acidi grassi volatili ha raggiunto valori superiori a 15 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L. Tali risultati evidenziano un eccesso di acidi grassi volatili rispetto al contenuto di composti alcalini.

Considerando il contenuto in nutrienti; sono state rilevate concentrazioni di azoto totale TKN di circa 1.5 g<sub>N</sub>/L, mentre la concentrazione di azoto ammoniacale (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ammontava a 0.66 g/L. Infine, le concentrazioni di fosforo reattivo (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e solfati (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sono risultate pari a 0.55 g/L e 0.45 g/L, rispettivamente.

Analita	U.M.	Percolato da compostaggio di FORSU	Fango Attivo
pH	-	5.3	6.9
Conducibilità	mS/cm	5.6	1.2
ST	g/L	61.9	10.8
SV	g/L	38.2	8.9
COD	g/L	66.5	12.8
COD <sub>sol</sub>	g/L	54.3	1.7
Alcalinità	g <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> /L	12.6	0.5
VFA	g <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> /L	15.2	0.08
TKN	g/L	1.52	0.78
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	g/L	0.66	1.4
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	g/L	0.55	39.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	g/L	0.45	88.7
Ca	g/L	3.55	0.098
Mg	g/L	0.82	0.039
K	g/L	0.61	
Fe	mg/L	113.8	0.3
Pb	mg/L	34.4	-
Mn	mg/L	10.6	0.1
Cr	mg/L	-	-
Cu	mg/L	-	-
Cd	mg/L	-	-
Hg	mg/L	-	-
Zn	mg/L	20.0±0.40	-
Ni	mg/L	0.2±0.01	-

**Tabella 8.15.** Caratteristiche chimico-fisiche del percolato e dell'inoculo utilizzati nei test di digestione in semicontinuo.

Dall'analisi dei dati ottenuti dalla caratterizzazione, emerge, in particolare, come il pH acido ed il basso contenuto di alcalinità, rispetto all'ammontare di acidi volatili, costituiscano fattori tali da poter inibire la degradazione anaerobica del percolato. In effetti, sia il pH, prossimo a 5, che il rapporto VFA/Alcalinità, pari a 1.2 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>, si discostano notevolmente dai valori ritenuti ottimali per una corretta evoluzione della digestione anaerobica [1]. Pertanto, al fine di evitare fenomeni di inibizione, si è reso necessario effettuare una correzione di tali parametri prima dell'immissione del substrato nel reattore. I risultati della correzione del percolato saranno esposti nel paragrafo successivo.

Infine le analisi di caratterizzazione riguardanti il fango attivo hanno mostrato un contenuto di solidi totali (ST) pari a 10.8 g/L con una frazione volatile dell'82%, un valore del COD pari a 12.8 g/L, un pH prossimo alla neutralità ed un valore di conducibilità pari a circa 1.2 mS/cm.

### 8.3.2 Pretrattamento del percolato

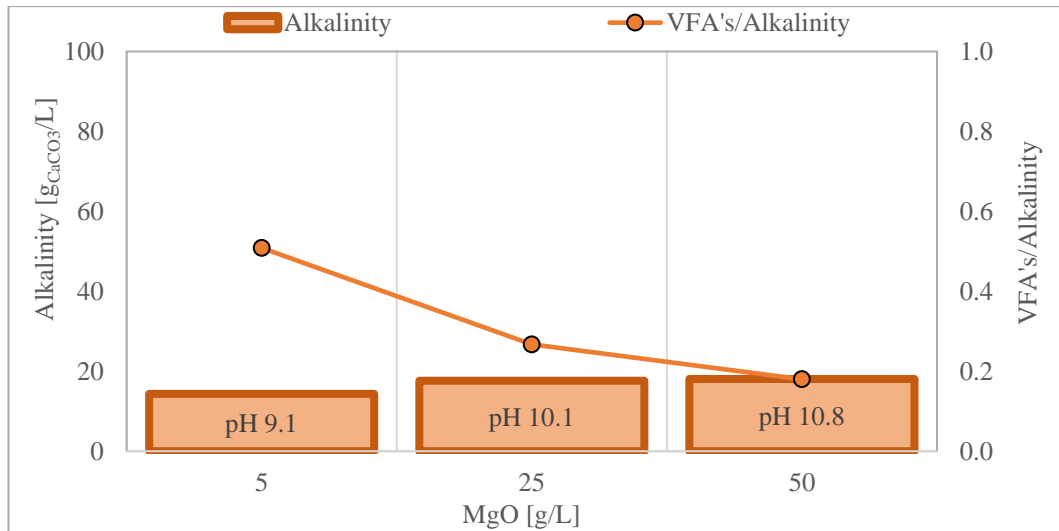
Nel paragrafo precedente è stato evidenziato come il percolato utilizzato nella presente sperimentazione presentava alcune caratteristiche in grado di ostacolare il processo anaerobico. In effetti, è stato riscontrato un pH acido ed una capacità tampone non idonea a contrastare il contenuto in acidi grassi volatili. Per ovviare a tali criticità, il percolato è stato preliminarmente pretrattato in modo da renderlo idoneo al processo anaerobico. In particolare, i test condotti hanno avuto la finalità di bilanciare il contenuto di acidi grassi volatili innalzando la concentrazione di composti alcalini. A tal riguardo, si è stabilito di ridurre il rapporto VFA/Alcalinità dal valore di 1.2  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$  fino al valore di 0.3  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ , considerato idoneo per l'esecuzione del processo anaerobico [4], mantenendo, al contempo, il pH compreso tra 6.5 e 8. A tal fine, sono state testate 3 differenti tipologie di reattivi alcalini, ciascuno con dosaggi diversi (Tabella 8.16).

Dosaggio	U.M.	Reattivo Alcalino								
		MgO in polvere			NaOH in grani			KHCO <sub>3</sub> in polvere		
	g/L	5	25	50	4	20	40	45	85	140

*Tabella 8.16. Reattivi e dosaggi utilizzati nei test di pretrattamento del percolato.*

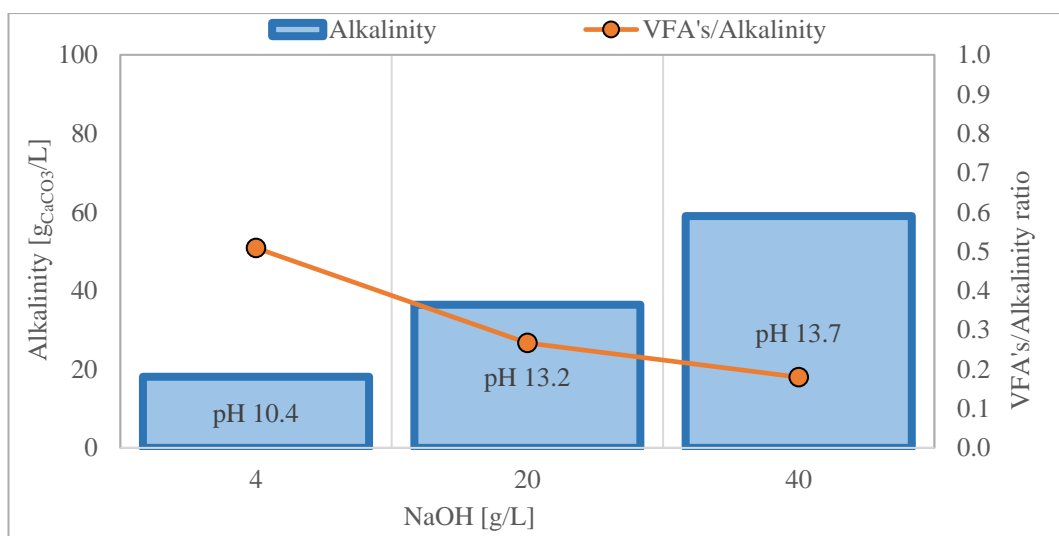
Nelle Figure 8.19-8.20-8.21 sono riportati i risultati dei test condotti. In particolare sull'asse delle ascisse di ciascun grafico sono riportati i dosaggi di reattivo utilizzato mentre, sui due assi delle ordinate, le concentrazioni di alcalinità ed i valori del rapporto VFA/Alcalinità.

- **MgO.** Dai risultati emerge che trattando il percolato con ossido di magnesio in polvere si ha un notevole innalzamento del valore di pH che, dopo il trattamento, varia tra valori compresi tra 9.1 e 10.9. Infatti, le caratteristiche acide del percolato tal quale facilitano l'iniziale solubilizzazione del MgO provocando un rapido incremento di pH. Nonostante ciò, essendo l'ossido di magnesio insolubile in soluzioni neutre e alcaline, l'innalzamento iniziale del pH ha arrestato l'ulteriore dissoluzione del reagente. Conseguentemente, i rapporti VFA/Alcalinità si sono mantenuti al di sopra del target di 0.3  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ . Pertanto, l'ossido di magnesio non è stato ritenuto idoneo per correggere l'acidità del percolato.



**Figura 8.19.** Concentrazioni di alcalinità e ratio VFA/Alcalinità in funzione dei dosaggi di MgO.

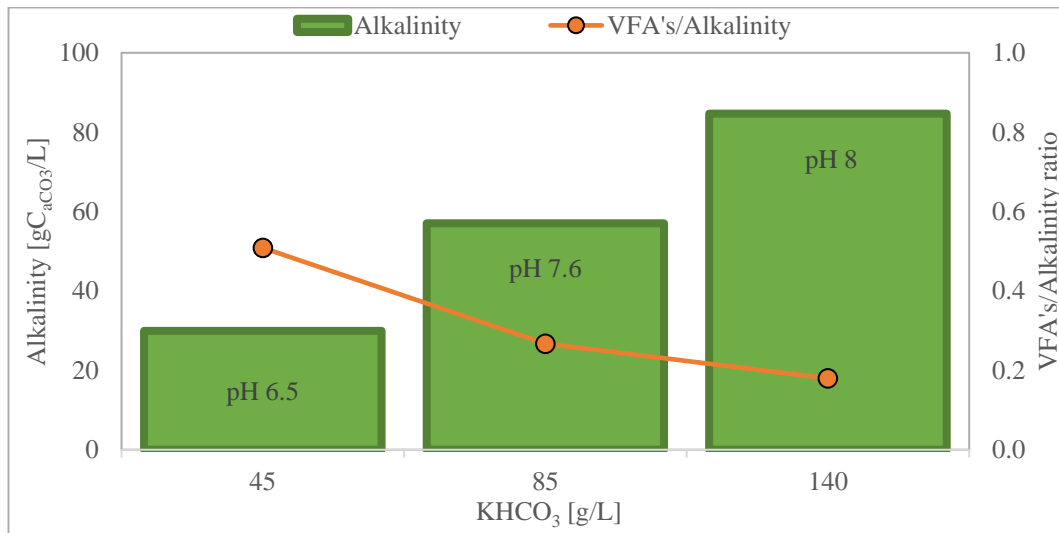
- NaOH.** I test condotti con l'idrossido di sodio sono stati eseguiti con dosaggi variabili tra 4 g/L fino a 40 g/L. I risultati dei test mostrano come all'aumentare del dosaggio il valore dell'alcalinità aumenti e, conseguentemente, il valore del rapporto VFA/Alcalinità si riduca, raggiungendo valori di poco inferiori a 0.3 gCH<sub>3</sub>COOH/gCaCO<sub>3</sub> (Figura 8.20). Tale valore è in linea con l'obiettivo del trattamento, tuttavia, i valori di pH raggiunti, anche con i dosaggi più bassi, risultano molto elevati e sempre superiori a 10. Tali valori di pH, certamente, non hanno consentito l'alimentazione del percolato pretrattato con NaOH al successivo processo di digestione anaerobica.



**Figura 8.20.** Concentrazioni di alcalinità e ratio VFA/Alcalinità in funzione dei dosaggi di NaOH.



- **KHCO<sub>3</sub>**. I test condotti con il carbonato acido di potassio (KHCO<sub>3</sub>), mostrano un comportamento analogo ai test effettuati con l'idrossido di sodio. Infatti, anche in questo caso, all'aumentare del dosaggio di KHCO<sub>3</sub> si osserva una decrescita lineare del rapporto VFA/Alcalinità. Tuttavia, con il carbonato acido di potassio i valori di pH si mantengono in un range compreso tra 6.5 e 8 (Figura 8.21).



**Figura 8.21.** Concentrazioni di alcalinità e ratio VFA/Alcalinità in funzione dei dosaggi di KHCO<sub>3</sub>

In effetti, l'alta solubilità del carbonato acido di potassio permette l'aumento dell'alcalinità cui, a causa dell'equilibrio carbonatico, non corrisponde un eccessivo innalzamento del pH. In effetti, dalla figura 8.19 si osserva facilmente che già con un dosaggio di 85 g/L si raggiunge un valore di alcalinità tale da portare il valore del rapporto VFA/Alcalinità a 0.27 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> con un valore di pH della soluzione pari a 7.6. Tali valori sono, certamente, compatibili per l'utilizzo del percolato come substrato in digestione anaerobica. Inoltre, il valore di pH raggiunto a seguito del pretrattamento consente la precipitazione in soluzione della maggior parte degli ioni metallici, il che previene eventuali fenomeni d'inibizione dovuti a tali elementi. Dai test è emerso che la migliore condizione di pretrattamento, si raggiunge con un dosaggio di 85 g/L di KHCO<sub>3</sub>. Pertanto, tale dosaggio è stato utilizzato per correggere le caratteristiche del percolato alimentato nel digestore durante la fase di start-up dei tre RUN di test di digestione che sono descritti nei paragrafi successivi.

### **8.3.3 RUN-1: Risultati test di monitoraggio in semicontinuo del reattore CSTR.**

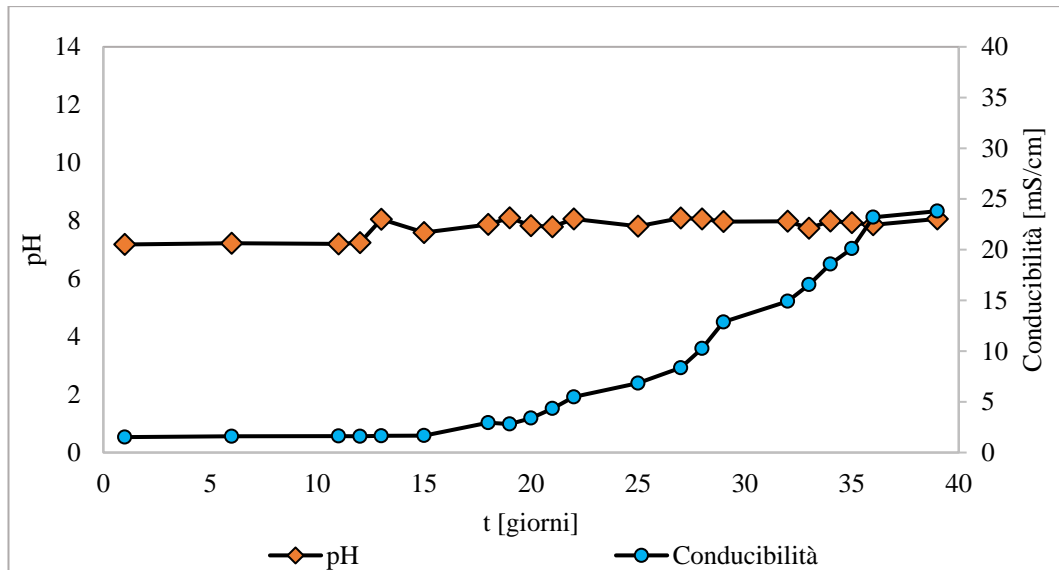
Nel presente paragrafo sono illustrati e discussi i risultati ottenuti dal RUN-1 di test di digestione anaerobica condotti in semicontinuo. Il periodo di monitoraggio ha avuto una durata di 150 giorni ed ha previsto una iniziale fase di start-up di 40 giorni, per consentire l'acclimatazione della biomassa al nuovo substrato, seguita da una fase operativa della durata di 110 giorni. La finalità delle sperimentazioni condotte è stata quella di monitorare il processo di digestione in semicontinuo, individuando i parametri che influenzano il processo e le condizioni che favoriscono le massime produzioni di biogas.

#### **8.3.3.1 Fase di start-up del reattore.**

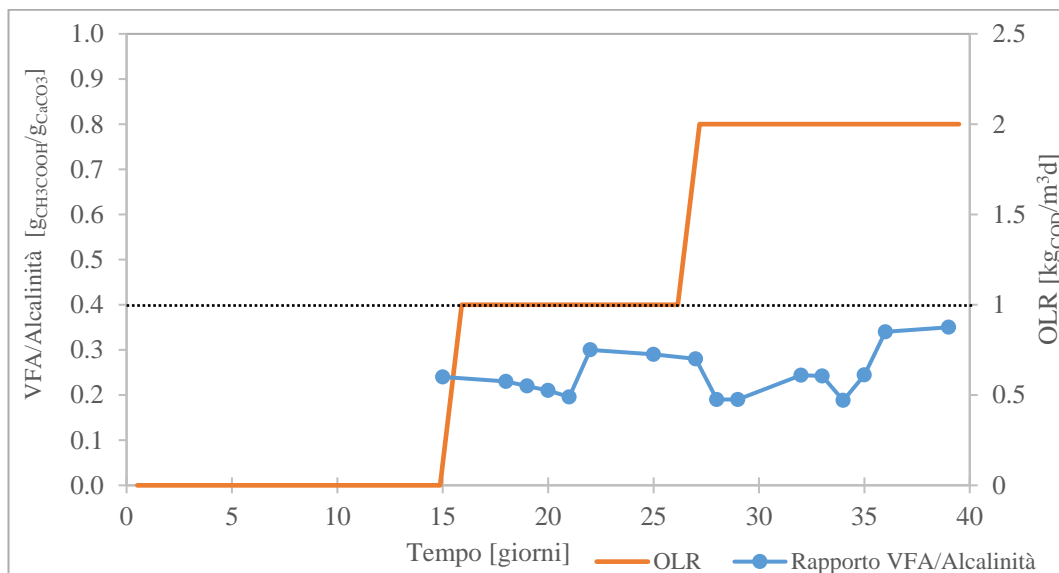
La finalità della fase di start-up è stata quella di avviare il reattore consentendo una graduale acclimatazione della biomassa batterica al substrato ed una stabilizzazione dei principali parametri di processo quali, pH, conducibilità, rapporto VFA/alcalinità e tasso di produzione specifica. La durata di tale fase è stata di 40 giorni. Inizialmente è stato inoculato il reattore con 1.5 L di fango aerobico mantenuto in condizioni anaerobiche per 15 giorni. In questa fase iniziale non è stato alimentato percolato. Successivamente, ha avuto inizio l'alimentazione del percolato pretrattato con  $\text{KHCO}_3$ , mantenendo un carico organico volumetrico compreso tra 1  $\text{kgCOD/m}^3\text{d}$  e 2  $\text{kgCOD/m}^3\text{d}$ .

In figura 8.22 sono riportati gli andamenti del pH e della conducibilità durante tutto il periodo di start-up. Possiamo osservare come il pH si mantenga tra 7.2 e 8.1. Ciò indica che l'immissione del substrato non ha provocato bruschi abbassamenti del pH e che la biomassa è riuscita gradualmente ad acclimatarsi al substrato. Osservando, invece, l'andamento della conducibilità possiamo osservare come questa aumenti da valori di circa 1.6 mS/cm, a partire dal 15° giorno, fino a 23.8 mS/cm per effetto dell'immissione di percolato pretrattato.

Analizzando l'andamento del rapporto VFA/Alcalinità in funzione del carico organico volumetrico applicato (Figura 8.23), si nota come tale rapporto, a partire dal 15° giorno, si mantenga nel range compreso tra 0.18-0.36  $\text{gCH}_3\text{COOH/gCaCO}_3$ . I risultati, dunque, dimostrano come l'immissione di percolato pretrattato favorisca una corretta evoluzione del processo digestivo.



**Figura 8.22.** Andamento del pH e della conducibilità durante la fase di start-up del reattore CSTR.



**Figura 8.23.** Andamento del rapporto VFA/alcalinità durante la fase di start-up del reattore CSTR e carico organico volumetrico applicato.

Al termine della fase di start-up di 40 giorni, il contenuto di solidi volatili riscontrati nel reattore si attestava a circa 10 g/L e il valore di produzione specifica di metano risultava essere pari a 0.24  $NL_{CH_4}/g_{CODrimosso}$ .

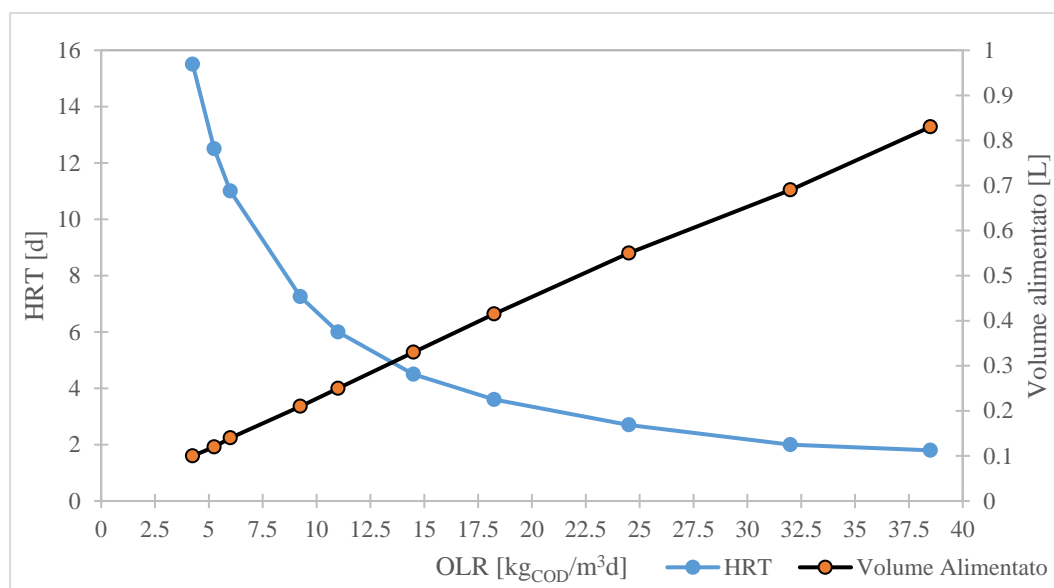
La stabilità di questi parametri ci fornisce una valida indicazione dell'avvenuta acclimatazione della biomassa e della stabilizzazione del processo anaerobico. La durata del periodo di start-up è risultato in linea con altri lavori riguardanti la digestione anaerobica del percolato [6,7].

### 8.3.3.2 Risultati delle sperimentazioni del RUN-1.

Nel presente paragrafo sono discussi i risultati ottenuti durante la fase operativa del reattore CSTR. Tale fase ha avuto inizio al termine del periodo di start-up del reattore ed hanno avuto una durata di 110 giorni. L'alimentazione è stata effettuata 5 giorni a settimana con percolato tal quale non sottoposto al pretrattamento per la correzione dell'alcalinità. In effetti, terminata la fase di acclimatazione, il reattore aveva raggiunto un'adeguata capacità tampone; pertanto, non si è ritenuto necessario continuare ad alimentare percolato pretrattato.

#### • Efficienze di rimozione COD.

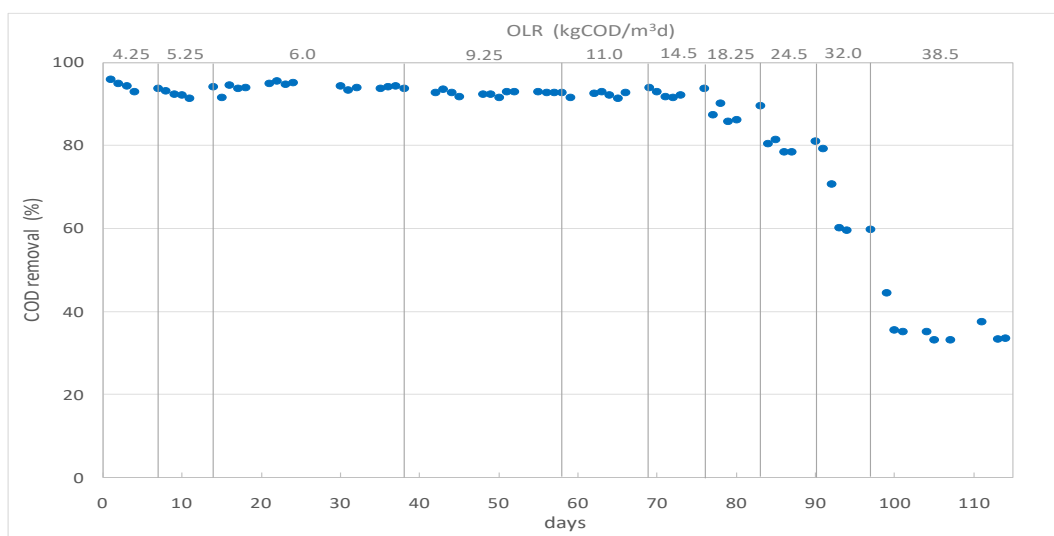
Durante la fase operativa sono stati testati carichi organici volumetrici variabili tra  $4.25 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  e  $38.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ , alimentando al reattore volumi di percolato crescenti da 0.1 L fino a 0.83 L. Con l'aumento dei carichi organici volumetrici, il tempo di ritenzione idraulica (HRT) è diminuito da 15.5 giorni, corrispondente ad un carico organico volumetrico di  $4.24 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  fino ad un valore di 1.8 giorni per un carico organico volumetrico di  $38.4 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  (Figura 8.24).



**Figura 8.24.** Tempo di ritenzione idraulica (HRT) e volume di percolato alimentato in funzione del carico organico volumetrico applicato (OLR).

L'efficienza di conversione della sostanza organica è stata valutata studiando le rese di rimozione di COD e le produzioni di biogas e biometano. In Figura 8.25 è riportata l'efficienza di rimozione del COD in funzione del tempo di esecuzione dei test in semicontinuo e del carico organico volumetrico applicato. Si può agevolmente notare

come le rese di rimozione del COD siano state superiori al 90% per i carichi organici compresi da 4.25 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d fino a 14.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Considerando, invece, i carichi organici volumetrici superiori a 14.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d le efficienze di rimozione del COD si riducono, pur mantenendo valori elevati fino ad un carico organico volumetrico applicato pari a 24.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. In particolare, sono state registrate rese dell'88% con un carico di 18.25 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d e dell'80% per il carico di 24.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Oltre tale valore, le rese di rimozione mostrano una rapida decrescita fino a raggiungere un abbattimento del 60% per un carico organico pari a 32 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d ed assestarsi intorno al del 35% per valori del carico volumetrico di 38.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.



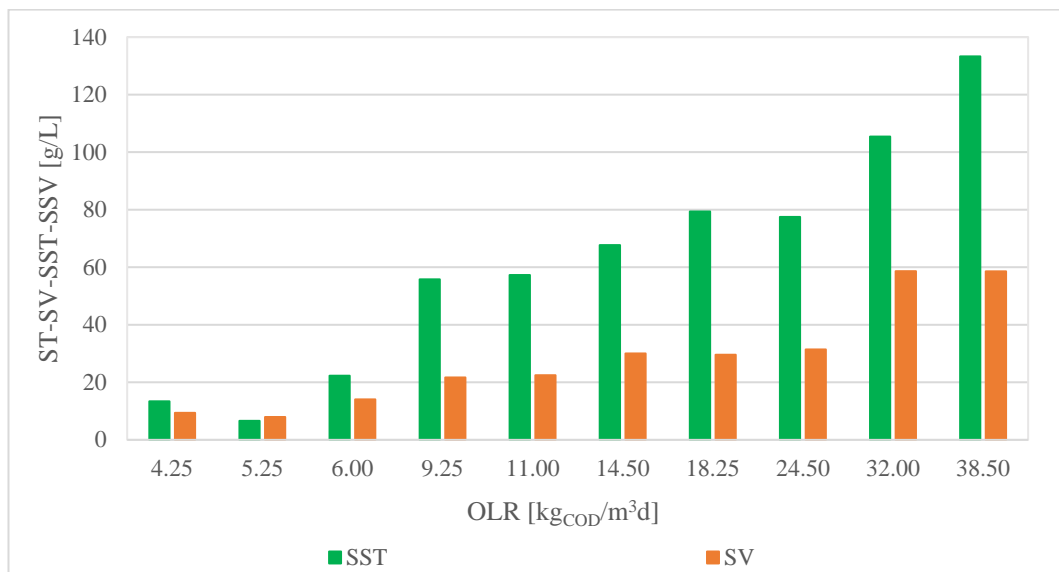
**Figure 8.25.** Percentuale di rimozione del COD al variare del carico organico volumetrico applicato

Il netto declino dell'efficienza si è verificato nonostante si sia avuto un incremento della biomassa all'interno del reattore da un valore di 32 gvs/L, per il carico organico volumetrico di 24.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, fino al valore di 58 gsv/L, per il maggiore carico organico applicato (Figura 8.26).

La bassa efficienza di rimozione con un OLR pari a 38.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d trova una giustificazione considerando che, in una tale condizione di sovraccarico, la biomassa non è in grado di completare le fasi di degradazione del substrato. Questo è legato anche al basso tempo di detenzione che si attestava a soli 1.8 giorni.

Dall'analisi dei risultati ottenuti si riscontra, che il massimo carico volumetrico applicabile è pari a 24.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d; in tali condizioni, infatti, è possibile raggiungere efficienze di rimozione del COD dell'80%. Tali performance sono maggiori rispetto a quelle ottenute in altri studi sulla digestione anaerobica del percolato da compostaggio, condotti con altre tipologie impiantistiche, che individuano in un

carico organico pari a  $6 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  il carico massimo tollerabile per avere efficienze di rimozione significative [8,28].



**Figura 8.26.** Evoluzione dei SV-SST nel reattore per i diversi carichi organici volumetrici applicati.

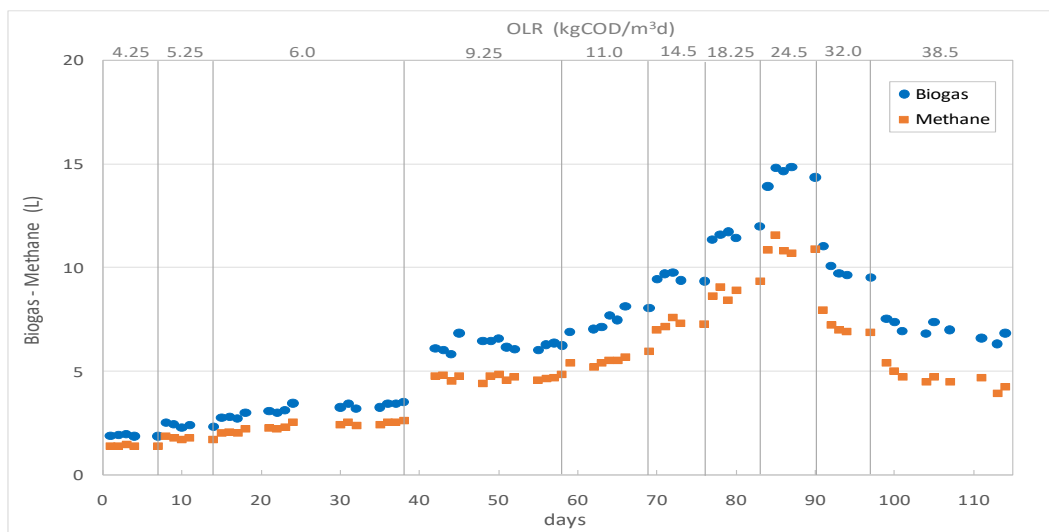
#### • Produzioni di biogas e biometano

In figura 8.27 sono riportate le produzioni giornaliere di biogas e biometano durante tutto il periodo di monitoraggio ed al variare del carico organico volumetrico applicato. Dal grafico si rileva una produzione di biogas crescente in corrispondenza di carichi volumetrici applicati fino a  $24.5 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . In particolare, fino ad un carico pari a  $9 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  le produzioni giornaliere si attestano a circa 4 NL giorno mentre, per carichi superiori, si registra un netto incremento delle produzioni.

Per i carichi organici volumetrici applicati di  $18.25$  e  $24.5 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  si osserva un netto aumento della produzione giornaliera, nonostante per tali valorisia stata riscontrata una lieve riduzione delle rese di rimozione del COD.

Un simile comportamento è spiegabile considerando che, a tali carichi, le rese di rimozione del COD risultano comunque particolarmente elevate, con valori dell'88%, per il carico di  $18.25 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , e dell'80% per il carico di  $24.5 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . Pertanto, rese di abbattimento del COD così pronunciate, riscontrate in corrispondenza di alti carichi applicati, hanno favorito l'elevata produzione di biogas. Tale produzione decresce solo per carichi organici superiori a  $24.5 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , il che evidenzia le ottime performance del processo. Infatti, altri studi hanno osservato le massime

produzioni in corrispondenza di carichi organici pari a  $10.2 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  [9], valore di molto inferiore a quello riscontrato nel presente studio.

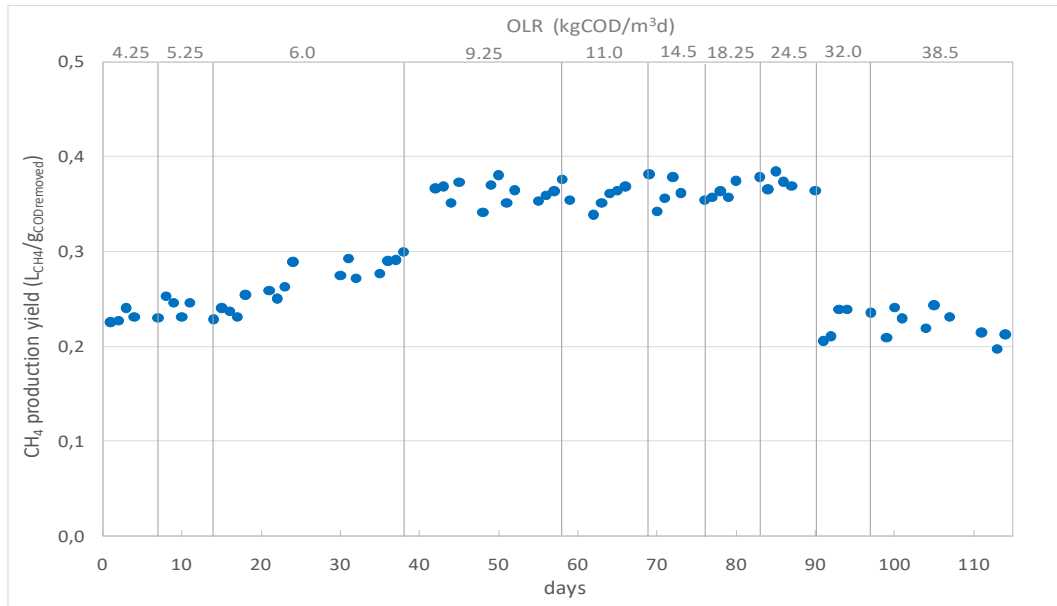


**Figure 8.27.** Biogas e biometano al variare del carico organico volumetrico applicato.

La buona evoluzione del processo di digestione con l'aumentare del carico è stata confermata dalla produzione di biogas e dall'alto tenore in metano. Infatti, il biogas prodotto in corrispondenza dei carichi organici volumetrici fino a  $24.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  presentava un contenuto in metano variabile tra il 70 ed il 78%, confermando la notevole stabilità del processo anaerobico per tali valori di carichi. Per carichi superiori, invece, si è riscontrata una brusca riduzione sia del quantitativo di biogas prodotto che del tenore di metano in esso contenuto. Tali risultati sono in linea con quelli presenti in letteratura su applicazioni analoghe di digestione anaerobica del percolato da compostaggio [5].

Altra importante informazione sull'evoluzione del processo anaerobico è data dalle rese di produzione specifica di metano (Figura 8.28). In particolare, si osserva come la resa di metano per unità di COD rimosso cresca per valori di carico fino a  $9.25 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ , variando tra  $0.21$  e  $0.3 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{gCOD}_{\text{rimosso}}$ . Per carichi compresi tra  $9.25$  e  $24.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  il valore della resa specifica in metano si mantiene tra  $0.34$ - $0.38 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{gCOD}_{\text{rimosso}}$ , valori prossimi al valore stechiometrico di  $0.4 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{gCOD}_{\text{rimosso}}$  a  $37^\circ\text{C}$ . Ciò ci permette di affermare che, in tali condizioni di carico applicato, circa l'85-95% del COD rimosso è stato convertito in metano.

Per i carichi organici volumetrici superiori a  $24.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  si è riscontrata una netta riduzione dei valori di produzione specifica. Infatti, per i carichi di 32 e  $38.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  i valori delle rese variano tra  $0.22$ - $0.25 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{gCOD}_{\text{rimosso}}$ .

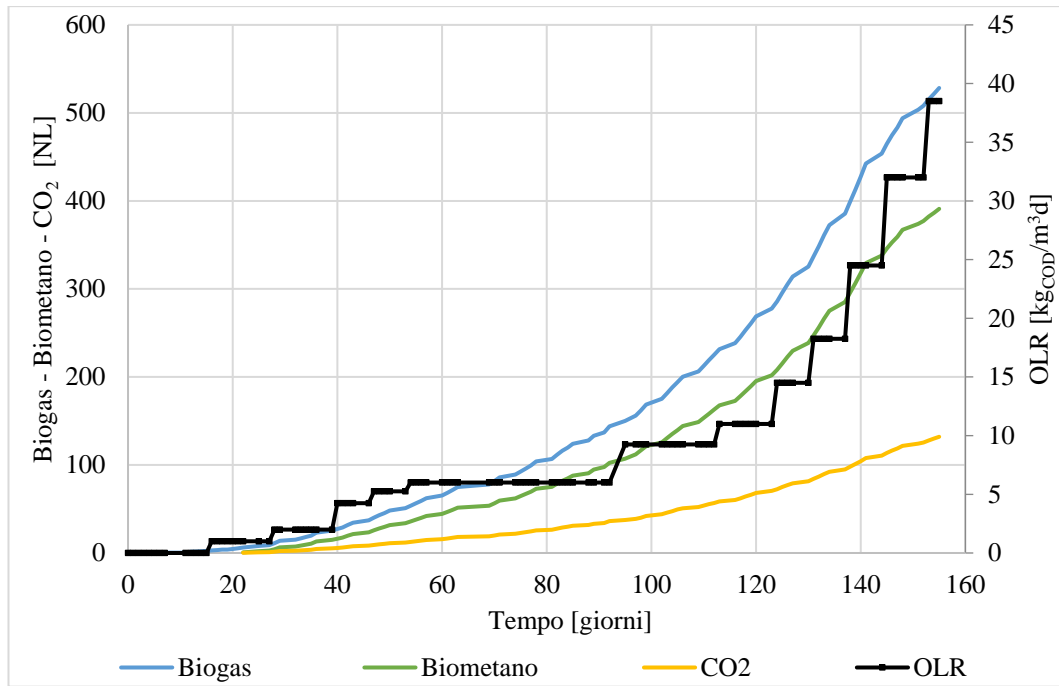


**Figure 8.28.** Rese specifiche in CH<sub>4</sub> al variare del carico organico volumetrico applicato.

Dall'analisi delle produzioni di biogas e delle rese di rimozione del COD possiamo affermare che le condizioni ottimali di esecuzione del processo possono essere identificate considerando un valore di carico organico volumetrico pari a 24.5 kgCOD/m<sup>3</sup>d. Infatti, in tali condizioni operative il sistema garantisce una rimozione del COD mediamente dell'80% con una resa in metano di circa 0.37 NLCH<sub>4</sub>/gCOD<sub>rimosso</sub>. Tali performance risultano superiori a quelle ottenute in altri studi [5,10,11]. In figura 8.29, sono riportate le curve cumulate del biogas e del biometano, osservate durante tutto il periodo di esecuzione delle sperimentazioni, al variare del carico organico volumetrico applicato.

Il biometano è stato rilevato a partire dal 22-esimo giorno. Come precedentemente discusso, durante la fase operativa le percentuali di biometano si sono mantenute tra il 70 ed il 78% per i carichi organici volumetrici fino a 24.5 kgCOD/m<sup>3</sup>d. Oltre tale valore si è riscontrata una riduzione sostanziale delle percentuali di metano. Complessivamente al termine dei 150 giorni di monitoraggio sono stati prodotti 528 NL di biogas e 391 NL di biometano.

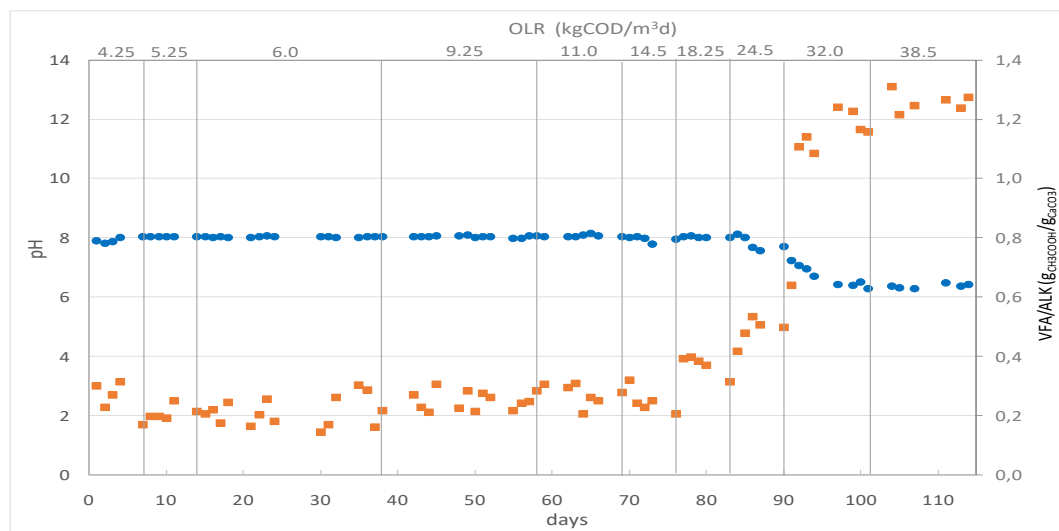




**Figura 8.29.** Produzioni cumulative di biogas  $CH_4$  e  $CO_2$  durante tutto il periodo di monitoraggio.

- *Effetto del pH e del rapporto VFA/alcalinità.*

In figura 8.30, sono riportati gli andamenti del pH e del rapporto VFA/alcalinità al variare del carico organico volumetrico applicato, durante tutto il periodo di monitoraggio. È possibile osservare come il valore di pH si sia mantenuto intorno ad 8 fino a valori di carico di 18.25 kgCOD/m<sup>3</sup>d [12].



**Figure 8.30.** Rapporto VFA/alcalinità e pH al variare del carico organico volumetrico

La stabilità di tale parametro è imputabile alla buona capacità tampone raggiunta nel reattore a seguito dell'alimentazione del percolato pretrattato con  $KHCO_3$  durante la fase di start-up. Con l'aumento di carico a 24.5 kgCOD/m<sup>3</sup>d si è riscontrata una leggera

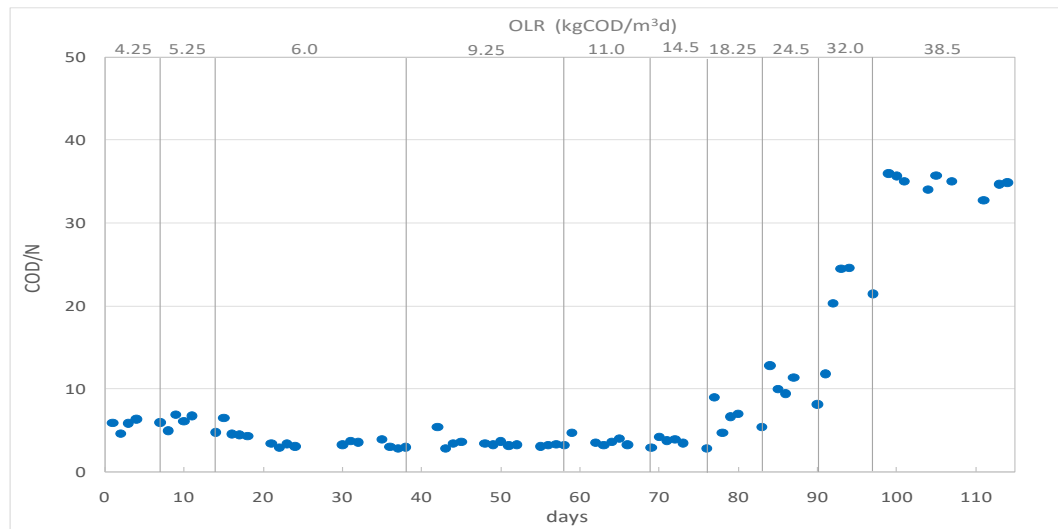
riduzione del valore di pH che passa da valori di 8 a valori di circa 7.70. Tali valori risultano ancora compatibili con una buona evoluzione del processo anaerobico. Tuttavia, per carichi superiori a  $24.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  si è riscontrata una brusca riduzione del pH fino a valori di 6.5. Tale riduzione è imputabile all'accumulo di acidi grassi volatili, indotto dalle condizioni di sovralimentazione, che ha poi portato all'inibizione del processo di digestione anaerobica, evidenziata dalle ridotte produzioni di biogas (Figura 8.27). Questo aumento del contenuto di acidi grassi volatili è messo in evidenza dall'andamento del rapporto VFA/Alcalinità che ha subito un repentino incremento in corrispondenza degli alti carichi organici volumetrici testati. In particolare, analizzando l'andamento del rapporto VFA/Alcalinità, possiamo osservare come, per carichi organici volumetrici fino a  $14.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ , il rapporto vari tra 0.15 e 0.30  $\text{gCH}_3\text{COOH/gCaCO}_3$ , per carichi compresi tra 18.25 e  $24.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  il valore sale a circa 0.5  $\text{gCH}_3\text{COOH/gCaCO}_3$ , mentre per valori di 32 e  $38.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ , il rapporto VFA/Alcalinità supera il valore di 1  $\text{gCH}_3\text{COOH/gCaCO}_3$  (Figura 8.30).

Sulla base di questi risultati, si evidenzia come il reattore abbia ben tollerato rapporti VFA/Alcalinità pari 0.5  $\text{gCH}_3\text{COOH/gCaCO}_3$ , facendo registrare in tali condizioni le massime produzioni di biogas. L'aumento del rapporto a valori superiori a 0.5  $\text{gCH}_3\text{COOH/gCaCO}_3$  è indice di un eccessivo accumulo di acidi grassi volatili che ha causato la riduzione del pH e inibito significativamente il processo.

#### • *Rapporto COD/N*

In figura 8.31, è riportato l'andamento del rapporto COD/N durante la fase di monitoraggio al variare del carico organico volumetrico applicato. Tale parametro fornisce un'indicazione della disponibilità di macronutrienti presenti nell'ambiente di reazione. In letteratura sono riportati valori del rapporto  $\text{COD/N} = 50:1 \text{ gCOD/gN}$  necessari per una corretta esecuzione della digestione. Il valore iniziale del percolato trattato in questo studio si attestava a circa  $44:1 \text{ gCOD/gN}$ . Tale valore essendo di poco inferiore al rapporto necessario al processo digestivo, indica un leggero eccesso di composti azotati. Pertanto non è stato necessario apportare fonti di azoto al reattore. Analizzando l'andamento temporale del rapporto COD/N nel corso delle indagini, (Figura 8.31) possiamo osservare come per carichi organici applicati fino a  $14.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ , esso sia risultato variabile tra 3 e 7  $\text{gCOD/gN}$ . Tali valori sono chiaramente

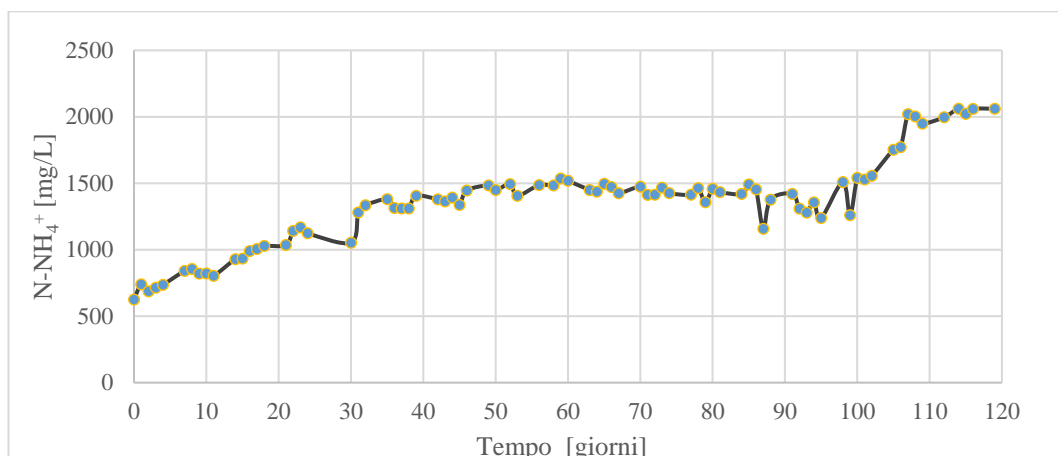
riconducibili all'elevata rimozione della sostanza organica osservata e confermano la stabilità del processo.



**Figura 8.31.** Andamento del rapporto COD/N al variare del carico organico volumetrico applicato

Per valori di carico superiori a  $14.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  si è riscontrato un aumento del rapporto COD/N causato dalle minori efficienze di rimozione del COD rilevate nell'intervallo di carichi compresi tra  $18.25$  e  $38.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ . Tuttavia, è stato raggiunto un valore massimo del rapporto COD/N pari a  $35 \text{ gCOD/gN}$ , valore comunque inferiore a quello di riferimento di  $50 \text{ gCOD/gN}$ .

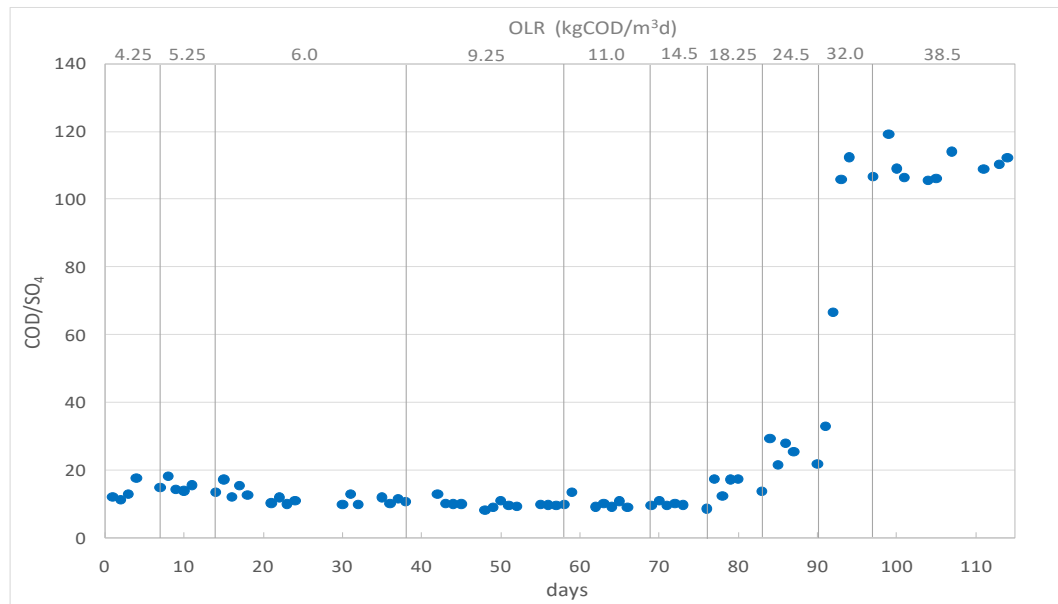
Tali risultati evidenziano come il contenuto in azoto nel reattore non abbia mai rappresentato un fattore limitante per il processo anaerobico. Inoltre, per effetto della conversione della maggior parte dell'azoto organico in forme inorganiche, la concentrazione dello ione ammonio è aumentata fino al valore di circa  $2 \text{ g/L}$  (Figura 8.32). Tale concentrazione, comunque, è inferiore al valore soglia di  $3 \text{ g/L}$ , considerato tollerabile per i processi anaerobici [1].



**Figure 8.32.** Concentrazione in azoto ammoniacale durante il periodo di monitoraggio.

- *Rapporto COD/SO<sub>4</sub>*

In figura 8.33 è riportato l'andamento del rapporto COD/SO<sub>4</sub> al variare del carico organico applicato. Generalmente, in presenza di elevate concentrazioni di solfati i batteri solfato-riduttori ossidano la sostanza organica sottraendola ai batteri metanigeni e producendo solfiti, in grado di inibire il processo anaerobico [13]. Secondo le indicazioni disponibili in letteratura si ha un'inibizione totale o parziale del processo per valori del rapporto COD/SO<sub>4</sub> inferiori di 4 o compresi tra 4 e 10 gCOD/gSO<sub>4</sub> [1]. Analizzando i dati ottenuti durante il monitoraggio è possibile osservare come il valore del rapporto COD/SO<sub>4</sub> si sia mantenuto superiore a 10 e solo in alcuni casi sia sceso appena al di sotto del valore soglia. Ciò evidenzia una sufficiente disponibilità di sostanza organica per i batteri metanigeni durante tutto il processo.



**Figura 8.33.** Andamento del rapporto COD/SO<sub>4</sub> al variare del carico organico volumetrico applicato.

L'aumento del rapporto COD/SO<sub>4</sub> rilevato per i carichi organici più elevati è, chiaramente, una diretta conseguenza della riduzione delle efficienze di rimozione del COD registrate nelle condizioni di sovraccarico del reattore. In ogni caso, i risultati ottenuti, evidenziano come il COD sia stato consumato principalmente attraverso il metabolismo metanogenico e non si siano verificati fenomeni di inibizione attribuibili alla degradazione dei solfati.

- *Caratteristiche del digestato in uscita dal reattore CSTR.*

Le sperimentazioni condotte hanno dimostrato come il percolato da compostaggio possa essere efficacemente utilizzato come substrato unico per l'alimentazione di un reattore CSTR, ottenendo delle rese in metano particolarmente elevate. Dal processo, oltre al biogas si ottiene il digestato che può trovare un suo utilizzo come ammendante organico. In effetti, il D. Lgs. 152/06 autorizza lo “spandimento sul suolo a beneficio dell'agricoltura” [33], nel rispetto di specifici standard qualitativi. Di seguito vengono riportate le caratteristiche del digestato ottenuto con un carico di alimentazione dell'impianto pari a 24.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d (Tabella 8.17).

Analita	U.M.	Digestato OLR 24,5 kg <sub>COD</sub> /m <sup>3</sup> d
pH	-	7.8±0.2
Conducibilità	mS/cm	23.6±0.2
ST	g/L	21.6±1.1
SV	g/L	10.2±0.65
COD	g/L	12.5±0.96
Alcalinità	g <sub>CaCO3</sub> /L	13.6±0.78
VFA's	g <sub>CH3COOH</sub> /L	6.7±0.31
TKN	g/L	1.52±0.04
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	g/L	1.36±0.06
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	6.9±0.02
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	g/L	0.54±0.03
Ca-	g/L	0.65±0.02
Mg	g/L	0.14±0.01
K	g/L	0.61±0.02
Fe	mg/L	21.0±1.6
Pb	mg/L	0.51±0.01
Mn	mg/L	0.60±0.02
Cr	mg/L	-
Cu	mg/L	-
Cd	mg/L	-
Hg	mg/L	-
Zn	mg/L	0.3±0.01
Ni	mg/L	-

**Tabella 8.17.** Caratteristiche del digestato della prova di digestione condotta con un carico organico volumetrico pari a 24.5 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

Dalla caratterizzazione del digestato emerge come la presenza di ioni metallici pericolosi sia trascurabile e inferiore a quella prevista dalla normativa vigente in materia di fertilizzanti [14]. Tale ridotto valore è imputabile al pH leggermente alcalino dell'ambiente di reazione che ha consentito la precipitazione della maggior parte delle specie metalliche presenti in soluzione.

Dalla tabella si evince, inoltre, come il digestato sia caratterizzato da un pH pari a 7.8 e da valori di concentrazioni di COD pari a 12.5 g/L. Per quanto riguarda il

contenuto in nutrienti, sono state riscontrate concentrazioni elevate di azoto ammoniacale ed un basso valore di fosforo, quest'ultimo presumibilmente precipitato all'interno del reattore sotto forma di fosfati. In ogni caso, le concentrazioni dei principali elementi rendono idoneo il digestato per l'utilizzo in pratiche economiche.

### **8.3.3.3 Valutazione economica sulla produzione di biometano secondo il D.lgs 2 Marzo 2018.**

Di seguito è presentata una stima economica dei ricavi economici ottenibili dalla digestione anaerobica di percolati con caratteristiche analoghe a quelle del refluo trattato in questo studio. Tale valutazione, chiaramente, si basa sul sistema di incentivazione attualmente vigente in Italia.

Il D.M. 2 Marzo 2018 ha introdotto una serie di incentivi per la produzione di biometano mediante impianti di digestione anaerobica [25,26]. Con l'adozione di tale decreto la produzione di biometano ha assunto una nuova e importantissima rilevanza e rappresenta un'opportunità per la valorizzazione delle biomasse residuali. In effetti, il nuovo decreto mira a dare un concreto impulso allo sviluppo del biometano, focalizzandosi su un ambito d'intervento ritenuto prioritario per il sistema nazionale, ossia il raggiungimento del target di biocarburanti da utilizzare nel settore dei trasporti entro l'anno 2020. In particolare, nel decreto biometano gli incentivi proposti riguardano tre asset principali:

- Riconversione degli incentivi sulla produzione di energia elettrica ad incentivi per la produzione di biometano.
- Incentivi volti all'immissione in rete SNAM del biometano.
- Incentivi volti alla generazione di biometano per autotrazione.

Per quanto riguarda i produttori di biometano per autotrazione utilizzabile tramite impianti di distribuzione stradali, autostradali o privati, è previsto il rilascio dei Certificati di Immissione in Consumo (CIC), dal valore di 375 €.

Per quanto riguarda invece il biometano immesso in rete SNAM ed i produttori di biometano avanzato, ovvero quello ottenuto dalle biomasse elencate nella parte A dell'allegato 3 del DM 10/10 2014, [27] e s.m.i. è previsto:

- Il riconoscimento del valore del CIC unitamente alle eventuali maggiorazioni previste nella quantificazione dei titoli spettanti. Tale incentivazione ha durata massima di 10 anni; successivamente si ha diritto al solo rilascio dei CIC (che possono essere venduti ad altri operatori)

- Il ritiro, da parte del GSE, anche per un quantitativo parziale, del biometano avanzato ad un prezzo pari al 95% del prezzo medio mensile registrato sul Mercato a pronti del gas naturale o, in alternativa, la vendita effettuata autonomamente.

Tabella riassuntiva incentivi e principali ricavi:

Tipologia	Incentivo	Ricavi vendita	Durata
<b>Biometano</b>	CIC+ maggiorazioni per materie prime	Biometano sul mercato	Vita impianto
<b>Biometano avanzato</b>	CIC+ maggiorazioni	Ritiro biometano GSE, o biometano sul mercato	Massimo 10 anni

*Tabella 8.18. Forme di incentivazione biometano. FONTE GSE.*

Partendo dall'analisi sulla normativa, è possibile effettuare un'analisi di massima sull'incentivo ottenibile dalla produzione di  $1\text{ m}^3$  di biometano. Considerato che:

$$1 \text{ CIC} = 10 \text{ Gcal} = 41840 \text{ MJ}$$

Essendo il potere calorifico inferiore (PCI) del biometano pari a  $34 \text{ MJ/m}^3$ , si ottiene che i metri cubi di biometano che corrispondono a 10 Gcal sono:

$$m_{\text{BIOMETANO}}^3 = \frac{10\text{Gcal}}{\text{PCI}_{\text{BIOMETANO}}} = \frac{41840\text{MJ}}{34 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}} = 1230 \text{ m}^3$$

Pertanto, l'incentivo per l'immissione di  $1\text{ m}^3$  di biometano è (single counting):

$$I_B = \frac{\text{CIC}}{1230\text{m}^3} = \frac{375\text{€}}{1230\text{m}^3} = 0.30 \frac{\text{€}}{\text{m}_{\text{BIOMETANO}}^3}$$

Nel caso di biometano avanzato si ha invece che  $1 \text{ CIC}=5 \text{ Gcal}$  pertanto l'incentivo raddoppia ed è pari (doble counting):

$$I_{B.A.} = \frac{\text{CIC}}{615\text{m}^3} = \frac{375\text{€}}{615\text{m}^3} = 0.60 \frac{\text{€}}{\text{m}_{\text{BIOMETANO}}^3}$$

Una volta determinate le forme di incentivo previste dal decreto biometano, l'analisi economica sull'utilizzo del percolato come substrato della digestione anaerobica può essere effettuata facendo riferimento alle condizioni operative determinate sulla base delle sperimentazioni condotte nel RUN-1. La migliore condizione operativa è stata riscontrata alimentando un carico organico volumetrico pari a  $24.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ . In tali condizioni l'impianto garantisce una rimozione della sostanza organica ( $\eta_{\text{COD}}$ ) dell'80%, con una resa in metano (MY) di circa  $0.37 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/\text{kgCODrimosso}$ . Pertanto, facendo riferimento alle caratteristiche del percolato analizzato, la produzione di metano ottenibile dal trattamento di  $1 \text{ m}^3$  è pari a:

$$m_{CH_4}^3 = V_{percolato} * COD_{percolato} * \eta_{COD} * MY = 1m^3 * 66.5 \frac{kg_{COD}}{m^3} * 0.8 * 0.37 \frac{m^3}{kg_{COD}} = 19.7m_{CH_4}^3$$

Poiché il percolato da compostaggio da FORSU può essere inquadrato come una delle biomasse indicate nell'allegato 3 del DM 10/10 2014, da cui è possibile ottenere l'incentivo caratteristico del biometano avanzato, allora si ha che l'incentivazione ottenibile ( $I_P$ ) dalla digestione anaerobica di  $1m^3$  di percolato è:

$$I_P \left[ \frac{\text{€}}{m_{PERCOLATO}^3} \right] = 19.7 m_{CH_4}^3 * I_{B.A.} = 11.7 \text{ €}$$

A questo va sommato, inoltre, il valore di mercato relativo alla vendita del biometano, pari a circa  $0.2 \text{ €/m}_{CH_4}^3$ . Complessivamente, pertanto, il ricavo ( $I_T$ ) che è possibile ottenere dal trattamento in digestione anaerobica di  $1 m^3$  di percolato da compostaggio da FORSU è:

$$I_T = 11.7 \text{ €} + 0.2 \frac{\text{€}}{m_{CH_4}^3} * 19.7 m_{CH_4}^3 = 15.6 \text{ €}$$

Suddetto valore è tale da giustificare l'alimentazione di un impianto di digestione con il solo percolato, anche in considerazione del fatto che giornalmente vengono prodotti tra i 75 ed i 100 L di percolato per ogni tonnellata di FORSU trattata mediante compostaggio.

#### **8.3.3.4 Considerazioni conclusive sulle sperimentazioni condotte nel RUN-1.**

L'obiettivo principale delle sperimentazioni condotte nel RUN-1 è stato quello di definire le condizioni operative ottimali della digestione anaerobica del percolato da compostaggio da FORSU.

Dall'analisi del refluo è emersa la necessità di effettuare un pretrattamento per correggerne il contenuto alcalino in modo da migliorarne la capacità tampone ed evitare fenomeni di inibizione per eccessiva acidità.

Dall'analisi del monitoraggio è emerso:

- Per carichi organici volumetrici fino a  $24.5 \text{ kg}_{COD}/m^3d$  le rese di rimozione del COD risultano soddisfacenti con efficienze maggiori dell'88%. Queste si sono ridotte per i carichi superiori e per OLR pari a  $38.5 \text{ kg}_{COD}/m^3d$  si sono riscontrate efficienze di rimozione del COD inferiori al 40%.



- Con il carico volumetrico di  $24.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  sono state raggiunte rese in biogas di  $9.3 \text{ L/Lreattore d}$ , con percentuali in metano comprese tra il 70 e il 78% e rese specifiche in  $\text{CH}_4$  comprese tra 0.34 e  $0.38 \text{ NLCH}_4/\text{gCODrimosso}$ .

Tale valore di carico volumetrico è superiore a quelli identificati da altri autori utilizzando reattori CSTR alimentati con percolato da compostaggio pretrattato in reattori AMBR. Inoltre, le prestazioni rilevate nel presente lavoro sono migliori rispetto a quelle di reattori ibridi e paragonabili, invece, a quelle dei bioreattori a letto granulare espanso.

- La riduzione delle performance di processo si è verificata con i carichi organici volumetrici di 32 e  $38.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ . Per tali valori è stata riscontrata una riduzione del pH a valori inferiori a 6.5 a causa dell'accumulo di acidi grassi volatili che hanno raggiunto concentrazioni tali da rallentare il processo. Quest'ultimo aspetto è testimoniato dall'aumento del valore del rapporto VFA/Alcalinità fino a valori superiori a  $1 \text{ gCH}_3\text{COOH/gCaCO}_3$ .
- Dall'analisi dell'andamento del rapporto VFA/Alcalinità è stato possibile definire come il rapporto di  $0.5 \text{ gCH}_3\text{COOH/gCaCO}_3$  sia il valore massimo tollerabile da reattori CSTR affinché le performance di digestione risultino soddisfacenti.
- Dal monitoraggio è emerso inoltre come non si siano verificati effetti di limitazione o inibizione attribuibili al contenuto di solfati e dei composti azotati.

### 8.3.4 RUN-2. Risultati dello studio cinetico del processo di digestione anaerobica in semicontinuo.

Nel presente paragrafo vengono mostrati e discussi i risultati ottenuti dai test di digestione anaerobica in semicontinuo condotti nel RUN-2. Le sperimentazioni hanno avuto come obiettivo principale quello di modellare matematicamente il processo anaerobico, identificando le costanti cinetiche secondo il modello di Monod in assenza e in presenza di inibizione da substrato [30,31,33,34].

Le attività sperimentali sono state impostate sulla base dei risultati ottenuti nel precedente RUN-1. In particolare, dopo una fase di start-up, il carico organico volumetrico del reattore è stato incrementato da 4 a 30 kgCOD/m<sup>3</sup>d. Le fasi delle sperimentazioni sono riassunte in tabella 8.19.

Fasi	Giorni	OLR	HRT	Volume alimentato
	[d]	[Kgcod/m <sup>3</sup> d]	[d]	[mL]
<b>Acclimatazione inoculo</b>	0÷15	0	/	0
<b>Start-up</b>	15÷21	1.0	50.7	30
	22÷34	2.0	25.4	59
<b>Fase Operativa</b>	35÷41	4.0	12.7	118
	42÷48	8.0	6.3	237
	49÷62	16.0	3.2	473
	63÷69	20.0	2.5	592
	70÷76	30.0	1.7	887

**Tabella 8.19.** Periodi e carichi organici volumetrici di alimentazione del reattore CSTR nel RUN-2 delle sperimentazioni.

Nei paragrafi successivi sono presentati inizialmente i risultati relativi al monitoraggio del reattore, gli andamenti di produzione del biogas ed i profili giornalieri di rimozione del COD al variare del carico applicato. Successivamente, vengono descritte le modalità di costruzione delle curve di velocità di rimozione del substrato ed i risultati della modellazione matematica.

#### 8.3.4.1 Principali parametri di processo del RUN-2

In tabella 8.20, sono riportati i valori medi dei principali parametri di processo monitorati alimentando il reattore con ciascuno dei carichi organici volumetrici indagati. L'alimentazione del reattore con il percolato, il prelievo giornaliero del digestato e la sua completa caratterizzazione chimico-fisica, sono state condotte nelle stesse modalità utilizzate nel RUN-1.

Dalla tabella si osserva come il valore del pH rimanga prossimo al valore di 8 per i carichi organici volumetrici fino a 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, per poi decrescere a 7.2 con il carico organico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Il valore di conducibilità, invece, decresce all'aumentare del carico applicato, passando da 29 mS/cm con un carico di 4 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d ad un valore di 17.5 mS/cm con un carico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

Analita	U.M.	OLR				
		4	8	16	20	30
pH	-	7.9	8.0	8.0	8.0	7.2
Conducibilità	mS/cm	29.0	24.6	19.4	18.9	17.5
$\eta_{\text{COD}}$	%	90%	91%	88%	85%	54%
SST	g/L	22.2	24.9	38.6	44.5	87.6
SV	g/L	6.0	9.6	14.9	20.2	51.2
Alcalinità	g <sub>CaCO3</sub> /L	16	12	12	14	18
VFA	g <sub>CH3COOH</sub> /L	4	3	3	5	11
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	694	909	1421	1617	2256
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	11	14	12	13	22
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	456	474	561	563	741
COD/N	g <sub>COD</sub> /g <sub>N</sub>	21	16	16	14	20
COD/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	g <sub>COD</sub> /g <sub>SO4</sub>	19	14	16	16	48
VFA/ALK	g <sub>CH3COOH</sub> /g <sub>CaCO3</sub>	0.22	0.26	0.30	0.39	0.63

Tabella 8.20. Parametri operativi medi relativi ai carichi organici applicati nel RUN-2

Considerando le rese di rimozione del COD in funzione del carico applicato è possibile osservare come le efficienze di rimozione del COD risultino comprese nel range tra il 91% e l'88% per i carichi organici fino a 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Con il carico organico pari a 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d le rese si assestano su valori medi dell'85%, mentre applicando carichi superiori si osserva una netta riduzione. Infatti, nella settimana di alimentazione con il carico organico volumetrico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d è stata riscontrata un'efficienza di rimozione media del 56%.

Il contenuto di solidi sospesi, invece, aumenta all'aumentare del carico volumetrico. Il valore massimo è stato riscontrato per il carico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d con 51.2 g<sub>SV</sub>/L e 87.6 g<sub>SST</sub>/L.

Esaminando l'andamento del rapporto VFA/Alcalinità, si riscontra chiaramente che il reattore riesce a gestire in modo consono carichi fino a 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Infatti, i valori del rapporto VFA/Alcalinità risultano pari a circa 0.39 g<sub>CH3COOH</sub>/g<sub>CaCO3</sub>. Tale valore è rappresentativo di una buona alimentazione del reattore e della capacità dello

stesso di produrre alcalinità, tale da bilanciare l'incremento di acidi volatili. In corrispondenza del carico  $30 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  i valori riscontrati mostrano invece un rapporto VFA/Alcalinità medio di  $0.63 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ . Come osservato nel RUN-1, con l'aumento del rapporto VFA/Alcalinità a valori superiori a  $0.5 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$  si riducono le efficienze del processo.

Per quanto riguarda il rapporto COD/SO<sub>4</sub> si osserva come per carichi fino a  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  rimanga compreso nel range tra 14 e 19  $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{SO}_4}$ . Tuttavia, anche in questo caso, all'aumentare del carico organico il valore rapporto COD/SO<sub>4</sub> cresce fino a raggiungere il valore medio di 48  $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{SO}_4}$ .

Infine il rapporto COD/N si riduce da 21  $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{N}}$ , in corrispondenza di un carico volumetrico di  $4 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , fino al valore di 14  $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{N}}$  con un carico pari a  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

#### 8.3.4.2 Analisi settimanale dei profili di produzione di biogas

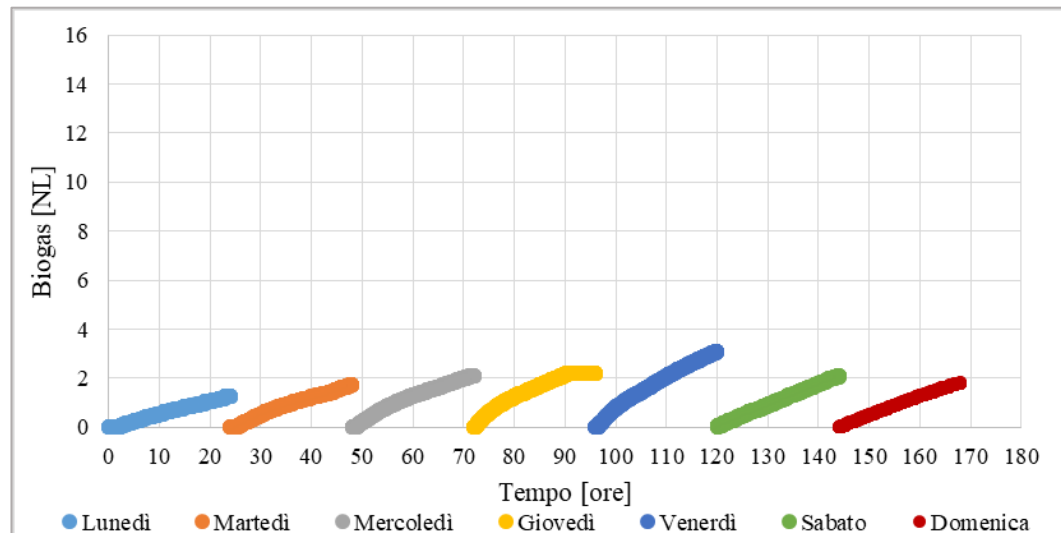
Durante il RUN-2 le produzioni di biogas sono state registrate in continuo grazie al sistema di acquisizione automatico costituito dal sensore di livello ad ultrasuoni e dal PLC. Tale sistema ha restituito, per ogni giorno di monitoraggio, un file contenente le produzioni del reattore minuto per minuto. Per consentire una più agevole elaborazione del processo, il numero di dati è stato ridotto considerando un intervallo di tempo di 1 ora. In tal modo è stato possibile costruire una curva di produzione cumulata nelle 24 ore per ogni giorno di monitoraggio e per ogni carico applicato. La composizione qualitativa del biogas prodotto invece è stata valutata giornalmente secondo le modalità descritte nel Capitolo 7. Di seguito sono esposti, per ciascun carico organico volumetrico, i profili di produzione giornalieri ed i principali parametri di evoluzione del processo anaerobico. In particolare, per ogni giorno della settimana, il valore del COD iniziale è stato calcolato sommando il contributo dovuto all'aggiunta di percolato al valore di COD presente nel reattore all'atto dell'alimentazione. Pertanto, noto il valore del COD nell'effluente, determinato giornalmente prima della successiva immissione, è stato possibile calcolare la massa di COD rimossa durante il processo anaerobico secondo la formula

$$\text{Eq. 8.3} \quad \Delta_{\text{COD}} = (\text{COD}_{\text{IN}} - \text{COD}_{\text{OUT}}) * V_{\text{reattore}}$$

Dove

- $\Delta_{\text{COD}}$  è la massa di COD rimossa [g].

- $COD_{IN}$  è il valore della concentrazione del COD alimentato giornalmente nel reattore [g/L].
  - $COD_{OUT}$  è il valore della concentrazione del COD nel digestato prelevato giornalmente [g/L].
  - $V_{reattore}$  è il volume utilizzato del reattore pari a 1.5 L [L].
- **OLR-4.** In figura 8.34 è riportato l'andamento delle produzioni di biogas cumulate giornaliere. Si può osservare come le produzioni giornaliere crescano con un incremento giornaliero di circa il 60% tra lunedì e martedì, passando da 1.27 NL a 2.08 NL, per poi assestarsi nelle giornate di mercoledì e giovedì a circa 3 NL prodotti. Questo suggerisce come il sistema, nei giorni centrali della settimana, raggiunga una certa stabilità di processo riscontrabile anche nei valori delle rese di produzioni specifica di metano che risultano, infatti, pressoché coincidenti. Invece, le produzioni registrate durante il fine settimana sono maggiori, con una produzione complessiva pari a 7 NL di biogas ed una resa in metano di circa il 62%. Tale valore di biogas è, infatti, rappresentativo della somma dei singoli valori giornalieri registrati.



**Figura 8.34.** Andamento delle produzioni di biogas nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di  $4 \text{ kg}_{COD}/\text{m}^3\text{d}$ .

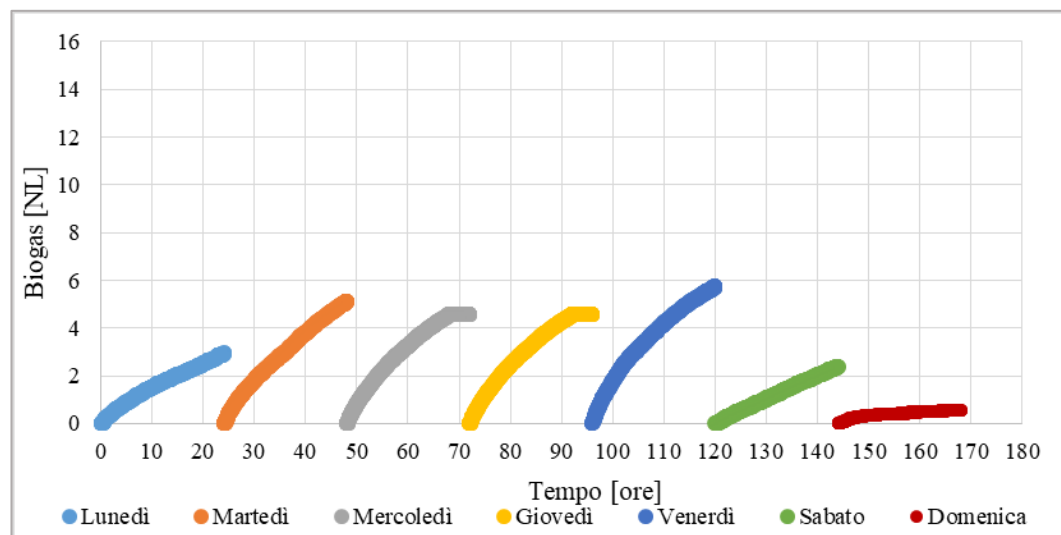
Dalla tabella 8.21 possiamo osservare come durante la settimana la massa di COD rimosso aumenti, passando da 4.68 g del lunedì fino a 11.22 g del giovedì. Durante il fine settimana, quando non si procedeva all'alimentazione del reattore, è stato rilevato un maggiore abbattimento poiché maggiore era il tempo disponibile per la degradazione della sostanza organica presente nel sistema. A conferma di ciò si può

osservare come la resa di produzione specifica di metano assuma il valore più elevato, pari a  $0.21 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{gCOD}_{\text{rimosso}}$ .

OLR 4 $\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{d}$	COD-IN	COD-OUT	$\Delta\text{COD}$		$V_{\text{Biogas}}$	$V_{\text{CH}_4}$	$V_{\text{CH}_4}/\Delta\text{COD}$
	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g]	[NL]	NL	-
Lunedì	11.78	8.68	3.09	4.68	1.27	0.79	0.17
Martedì	16.13	9.36	6.76	10.24	1.71	1.06	0.10
Mercoledì	17.07	9.89	7.17	10.86	2.09	1.31	0.12
Giovedì	17.82	10.40	7.41	11.21	2.21	1.37	0.12
Venerdì-Domenica	18.53	4.57	13.95	21.12	7.0	4.54	0.21

**Tabella 8.21.** Principali parametri di processo per i diversi giorni della settimana per il carico organico volumetrico pari a  $4\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{d}$ .

- OLR 8.** In figura 8.35 sono riportate le curve relative alle produzioni cumulate nei diversi giorni settimanali. Analogamente a quanto precedentemente esposto, le produzioni rilevate nella giornata di lunedì risultano inferiori rispetto ai trend registrati negli altri giorni. Dal martedì, infatti, le produzioni sono risultate del 70% superiori, con valori che si assestano sui 3 NL di biogas prodotti, con una percentuale di metano medio del 60%. Complessivamente le produzioni ottenute durante i giorni centrali della settimana sono tra loro paragonabili. Invece, la maggiore produzione, di circa 5.7 NL, è stata registrata durante il venerdì.



**Figura 8.35.** Andamento delle produzioni di biogas nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di  $8 \text{ kgCOD}/\text{m}^3\text{d}$ .

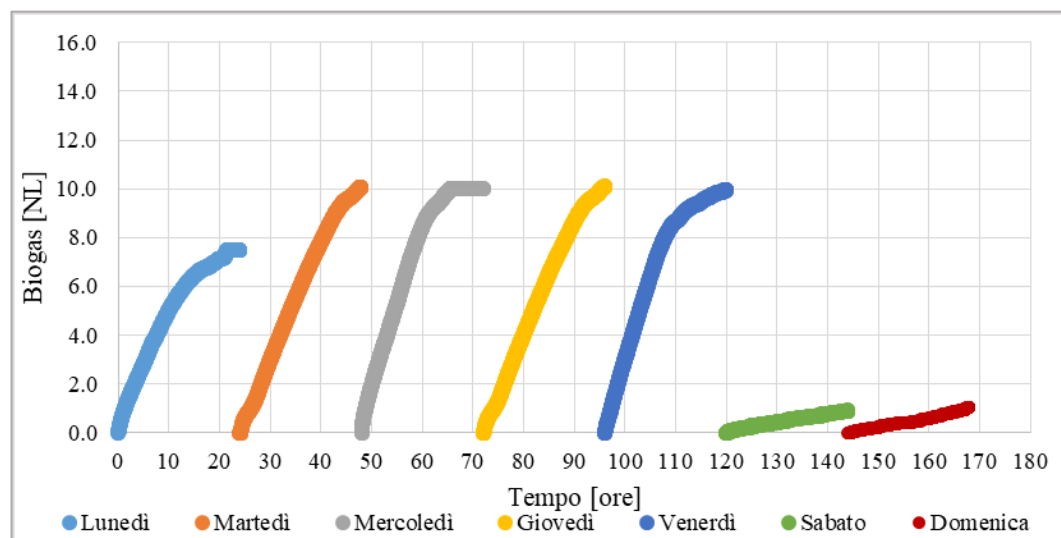
Analizzando i principali parametri di funzionamento del reattore riportati in tabella 8.22 possiamo osservare come i valori delle rese di produzione specifica di metano siano superiori a quelli determinati con il carico organico di  $4 \text{ kgCOD}/\text{m}^3\text{d}$ . Anche in

questo caso nei giorni centrali della settimana è stata riscontrata una certa stabilità dei parametri di processo.

OLR 8 kg <sub>COD</sub> /m <sup>3</sup> d	COD-IN	COD-OUT	ΔCOD		V <sub>Biogas</sub>	V <sub>CH<sub>4</sub></sub>	V <sub>CH<sub>4</sub></sub> /ΔCOD
	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g]	[NL]	NL	-
Lunedì	13.86	5.88	8.0	12.1	2.96	1.89	0.16
Martedì	15.53	7.69	7.8	13.9	5.11	3.07	0.23
Mercoledì	17.84	8.15	9.7	14.7	4.55	2.91	0.20
Giovedì	18.42	8.27	10.2	15.4	4.55	2.91	0.21
Venerdì-Domenica	18.58	3.79	14.8	22.4	8.69	5.56	0.25

**Tabella 8.22.** Principali parametri di processo per i diversi giorni della settimana per il carico organico volumetrico pari a 8kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

- OLR-16.** Analizzando le produzioni cumulate, (Figura 8.36) si nota una produzione di circa 10 NL per i giorni centrali della settimana, con una percentuale in metano media del 64%. Durante tali giorni i valori delle rese specifiche in metano risultano comprese tra 0.24 e 0.28 NL<sub>CH<sub>4</sub></sub>/gCOD<sub>rimosso</sub>. Invece, durante il fine settimana, è stato riscontrato un quantitativo di biogas prodotto di circa 12 NL, con una resa in metano di 0.25 NL<sub>CH<sub>4</sub></sub>/gCOD<sub>rimosso</sub>. Le rivelazioni di biogas effettuate durante il fine settimana hanno mostrato una percentuale in metano del 64%.



**Figura 8.36.** Andamento delle produzioni di biogas nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

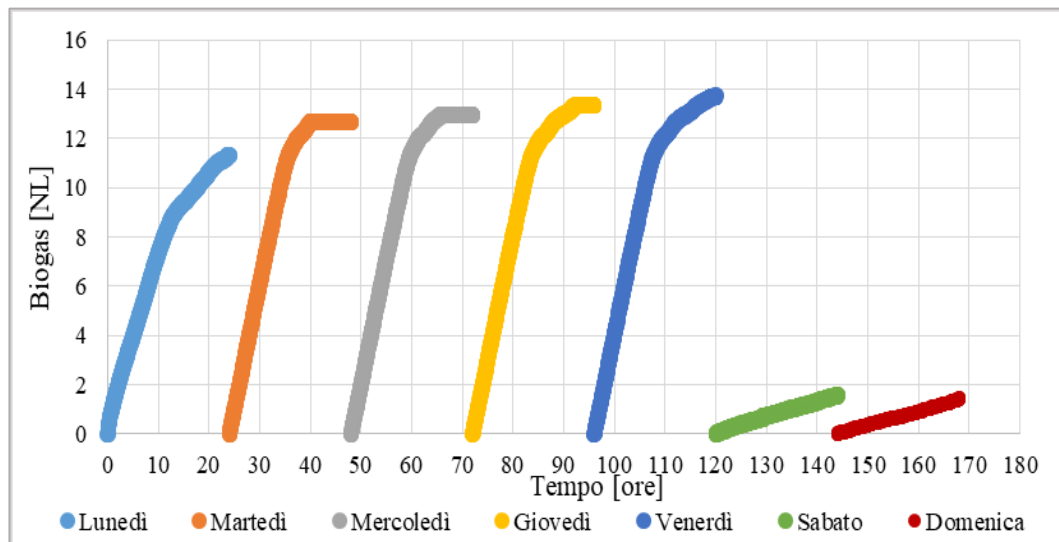
In tabella 8.23 sono riportati i valori dei parametri di processo relativi al carico organico volumetrico di 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Per queste condizioni possiamo osservare come sia le produzioni di biogas che la massa di COD rimosso siano superiori a quelle relative ai carichi inferiori testati. Inoltre, risultano superiori anche i valori

delle efficienze di produzione specifica di metano che hanno raggiunto valori superiori a  $0.25 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{gCOD}_{\text{rimosso}}$ .

OLR- 16 $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$	COD-IN	COD-OUT	$\Delta\text{COD}$		$V_{\text{Biogas}}$	$V_{\text{CH}_4}$	$V_{\text{CH}_4}/\Delta\text{COD}$
	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g]	NL	NL	-
Lunedì	20.0	6,8	13.1	19.8	7.5	4.8	0.24
Martedì	23.2	10.3	12.8	19.4	10.1	6.5	0.25
Mercoledì	26.8	10.9	15.9	24.1	10.0	6.4	0.26
Giovedì	27.3	9.9	17.4	26.3	10.1	6.5	0.28
Venerdì-Domenica	26.4	6.4	20.0	30.3	11.9	7.6	0.25

**Tabella 8.23.** Principali parametri di processo per i diversi giorni della settimana per il carico organico volumetrico pari a  $16 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

- OLR-20.** Le curve di produzione cumulate giornaliere in questo caso appaiono molto simili tra loro, (Figura 8.37). Infatti, a parte una minore produzione riscontrata il lunedì, il valore di produzione si attesta a circa 13 NL di biogas nelle giornate centrali della settimana. In termini qualitativi sono state registrate percentuali in metano del 62%. Anche in questo caso durante il fine settimana si è registrata la massima produzione, con un valore di 16.8 NL di biogas e 10.9 NL di  $\text{CH}_4$ .



**Figura 8.37.** Andamento delle produzioni di biogas nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

In tabella 8.24 sono riportati i valori dei parametri di processo relativi al carico organico volumetrico di  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . Con tale valore si osservano le maggiori riduzioni di sostanza organica con valori che, mediamente, si attestano a circa 18 g/L. Anche le produzioni di biogas sono superiori a quelle monitorate con i carichi

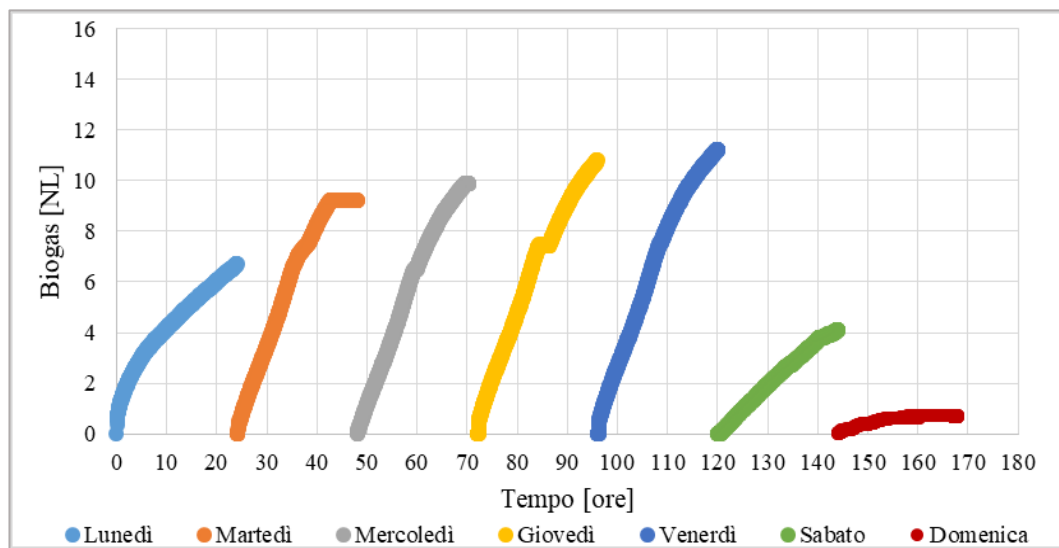


inferiori. In particolare, le rese specifiche di metano hanno raggiunto valori superiori a  $0.3 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CODrimosso}}$ . Ciò è in accordo con i risultati del RUN-1, durante il quale le migliori performance sono state osservate in corrispondenza del carico pari a  $24.5 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

OLR 20 $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$	COD-IN	COD-OUT	$\Delta\text{COD}$		$V_{\text{Biogas}}$	$V_{\text{CH}_4}$	$V_{\text{CH}_4}/\Delta\text{COD}$
	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g]	NL	NL	-
Lunedì	25.6	6.0	19.6	29.7	11.3	7.0	0.31
Martedì	25.3	8.1	17.2	26.0	12.7	7.9	0.32
Mercoledì	27.2	9.4	17.8	26.9	12.9	8.0	0.32
Giovedì	28.5	10.1	18.4	27.8	13.3	8.3	0.33
Venerdì-Domenica	29.1	5.9	23.2	35.1	16.8	10.9	0.31

**Tabella 8.24.** Principali parametri di processo per i diversi giorni della settimana per il carico organico volumetrico pari a  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

- **OLR-30.** Per quanto riguarda il carico volumetrico di  $30 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  i valori delle produzioni cumulate di biogas (Figura 8.38) risultano crescenti durante la settimana e variano tra i 6.7 NL, prodotti il lunedì, fino ai 10.8 NL del giovedì. In termini qualitativi sono state registrate percentuali in metano mediamente del 62%.



**Figura 8.38.** Andamento delle produzioni di biogas nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di  $30 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

Dalla tabella 8.25 si evince come l'effetto del sovraccarico da substrato sia visibile dalle minori rese di produzione specifica di  $\text{CH}_4$  rispetto a quelle ottenute con il carico  $20 \text{ Kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . Infatti, valori inferiori a  $0.2 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CODrimosso}}$  sono stati monitorati nei giorni che vanno dal lunedì al mercoledì. Tuttavia, durante il fine settimana si registra una resa specifica in  $\text{CH}_4$  paragonabile a quella ottenuta con il

carico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, ciò è principalmente imputabile al maggiore tempo di contatto tra il substrato e la biomassa nei tre giorni dal venerdì alla domenica.

OLR 30 kg <sub>COD</sub> /m <sup>3</sup> d	COD-IN	COD-OUT	Δ <sub>COD</sub>		V <sub>biogas</sub>	V <sub>CH<sub>4</sub></sub>	V <sub>CH<sub>4</sub></sub> /Δ <sub>COD</sub>
	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g]	NL	NL	-
Lunedì	43.0	21.3	21.6	32.8	6.7	4.2	0.13
Martedì	43.7	22.6	20.4	30.9	9.2	5.7	0.18
Mercoledì	43.9	22.7	21.0	31.8	9.9	6.1	0.19
Giovedì	45.6	25.3	18.5	28.0	10.8	6.7	0.24
Venerdì-Domenica	44.8	24.2	21.3	32.3	16,1	10	0.30

*Tabella 8.25. Principali parametri di processo per i diversi giorni della settimana per il carico organico volumetrico pari a 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.*

### 8.3.4.3 Costruzione delle curve di rimozione del COD

Noti i profili di produzioni di biogas giornalieri, il valore della concentrazione del COD alimentato nel reattore, il valore del COD in uscita dal reattore e la percentuale di metano nel biogas è stato possibile costruire le curve di riduzione del carico organico (COD<sub>ti</sub>), mediante la seguente equazione (Eq 8.6):

$$Eq\ 8.4 \quad COD_{ti} = \frac{\left( COD_{IN} * V_{reattore} - \frac{V_{CH_4\ ti}}{V_{CH_4\ Totale\ giornaliero}} \right)}{V_{reattore} \Delta_{COD}}$$

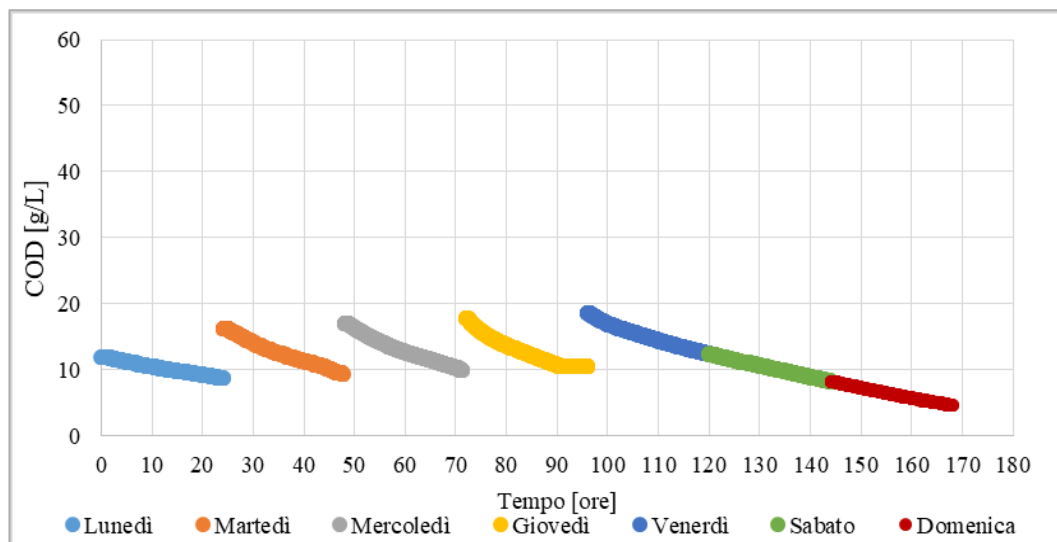
Dove:

- **COD<sub>IN</sub>** è valore della concentrazione del COD alimentato giornalmente nel reattore [g/L].
- **Δ<sub>COD</sub>** è la massa di COD rimosso espresso in [g], ed è calcolato secondo l'equazione vista in precedenza (Eq. 8.3).
- **V<sub>CH<sub>4</sub> ti</sub>** è il volume istantaneo di biometano prodotto, ottenuto moltiplicando il valore determinato automaticamente dal sistema per la percentuale di biometano giornaliera [L].
- **V<sub>CH<sub>4</sub> Totale giornaliero</sub>** è il volume totale di biometano prodotto giornalmente [L].
- **V<sub>reattore</sub>** è il volume utilizzato del reattore pari a 1.5 L [L].

### 8.3.4.4 Profili temporali di rimozione del COD

Nel presente paragrafo sono presentati i profili temporali di rimozione del COD relativamente ad ogni carico organico volumetrico analizzato.

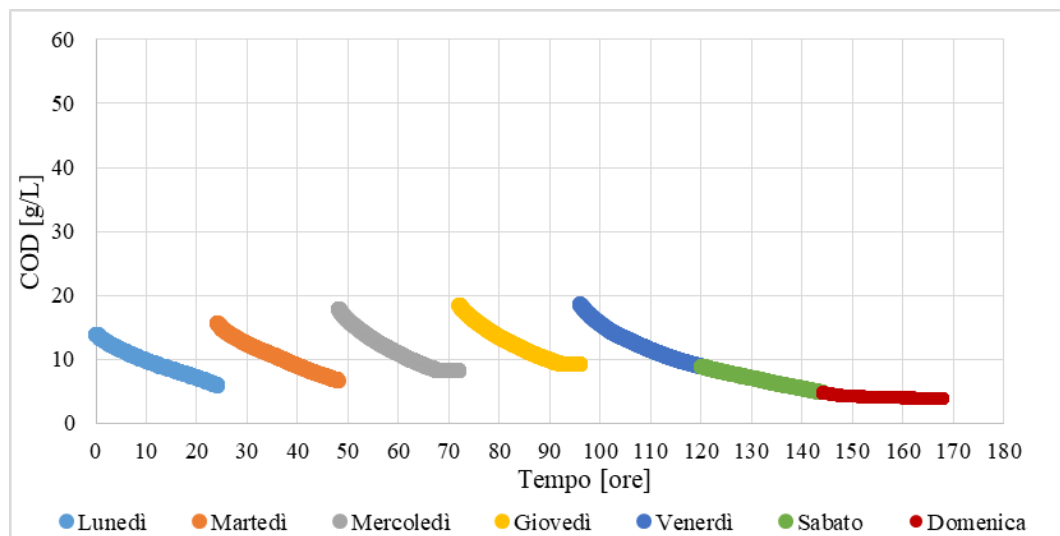
- OLR-4.** In figura 8.39 sono riportati gli andamenti di rimozione del COD costruiti partendo dalle produzioni di biogas e dalle rese di produzioni specifiche di metano relativi a ciascun giorno di alimentazione. Da una prima analisi possiamo osservare come le velocità di rimozione sono maggiori nei giorni centrali della settimana, probabilmente perché il sistema ha raggiunto una condizione di stazionarietà di carico alimentato. Durante il fine settimana la rimozione di sostanza organica è stata più considerevole. Ciò ci indica che, oltre al COD facilmente degradabile, il maggiore tempo di permanenza del substrato all'interno del reattore ha favorito la degradazione delle sostanze più recalcitranti. Questo si è tradotto in una maggiore efficienza di rimozione del COD, in una più elevata resa specifica in metano e in una produzione di biogas più elevata ma, al contempo, in una minore velocità di degradazione del substrato organico, in particolare nelle giornate di sabato e domenica.



**Figura 8.39.** Andamento delle riduzioni del carico organico nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di  $4 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

- OLR-8.** In figura 8.40 sono riportati i profili temporali di rimozione del COD per il carico  $8 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . Si osserva che il profilo di rimozione della giornata di lunedì è caratterizzato da una minore pendenza rispetto a quelli degli altri giorni di alimentazione. Infatti, durante il lunedì la sostanza organica è stata degradata con una

velocità media di circa  $0.33 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{Lh}$ , a fronte di velocità comprese tra  $0.38$  e  $0.4 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{Lh}$  degli altri giorni.



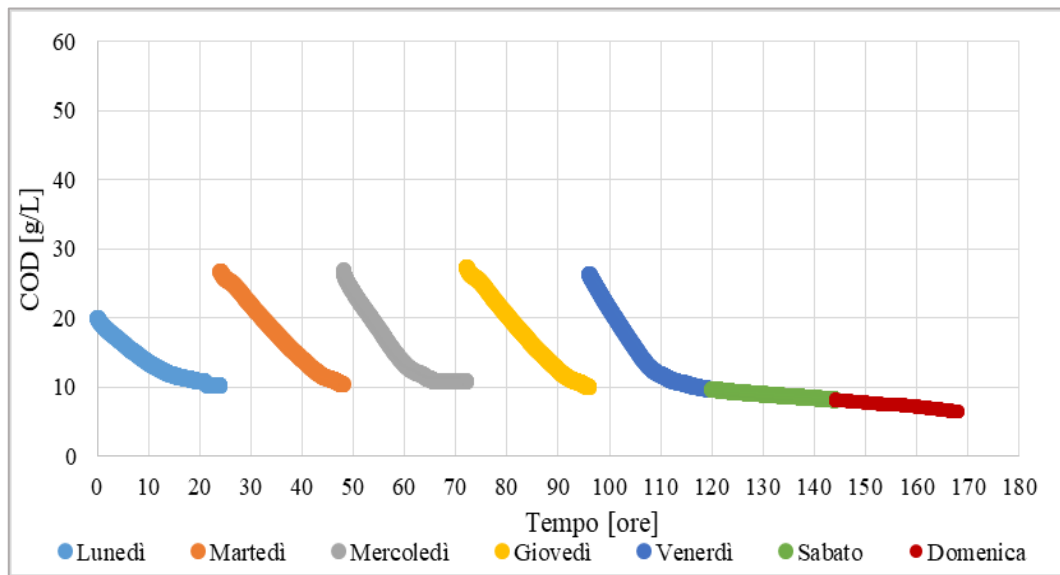
**Figura 8.40.** Andamento delle riduzioni del carico organico nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di  $8 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

Complessivamente nei giorni centrali della settimana sono stati degradati circa  $9.5 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{L}$ . In particolare, le pendenze delle curve dei giorni, mercoledì, giovedì e venerdì, risultano molto simili tra loro. Inoltre, anche per questa condizione di carico, si riscontra una riduzione delle velocità di rimozione nelle giornate di sabato e domenica.

- **OLR-16.** In Figura 8.41 sono riportate le curve relative al carico  $16 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . In questo caso i profili di riduzione del COD presentano andamenti differenti tra loro nei vari giorni della settimana. In particolare, la giornata di lunedì è caratterizzata da una velocità media di rimozione pari a  $9.7 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{Lh}$ , molto simile alle velocità ottenute per il carico di  $8 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . Presumibilmente, ciò è da imputarsi all'effetto di riduzione di carico avvenuta durante il fine settimana precedente. Negli altri giorni, le velocità medie si sono mantenute comprese tra  $0.66$  e  $0.72 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{Lh}$ . La velocità maggiore è stata registrata nella giornata del giovedì in cui sono stati rimossi circa  $17.4 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{L}$  di sostanza organica.

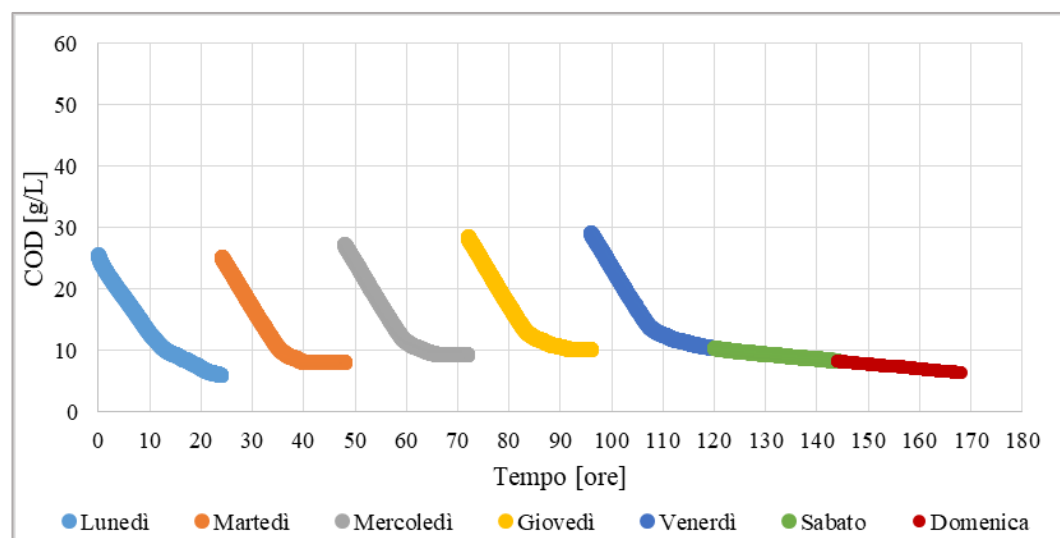
Durante il fine settimana, dei complessivi  $19.9 \text{ g/L}$  di COD rimossi, più dell'83% sono stati degradati nella giornata di venerdì, mentre il rimanente 17% nelle giornate di sabato e domenica. Questo è ben evidenziato dai valori che assume la velocità di

rimozione, che il venerdì è risultata pari a circa 0.69 g<sub>COD</sub>/Lh, mentre per il sabato e la domenica pari a solo 0.065 g<sub>COD</sub>/Lh.



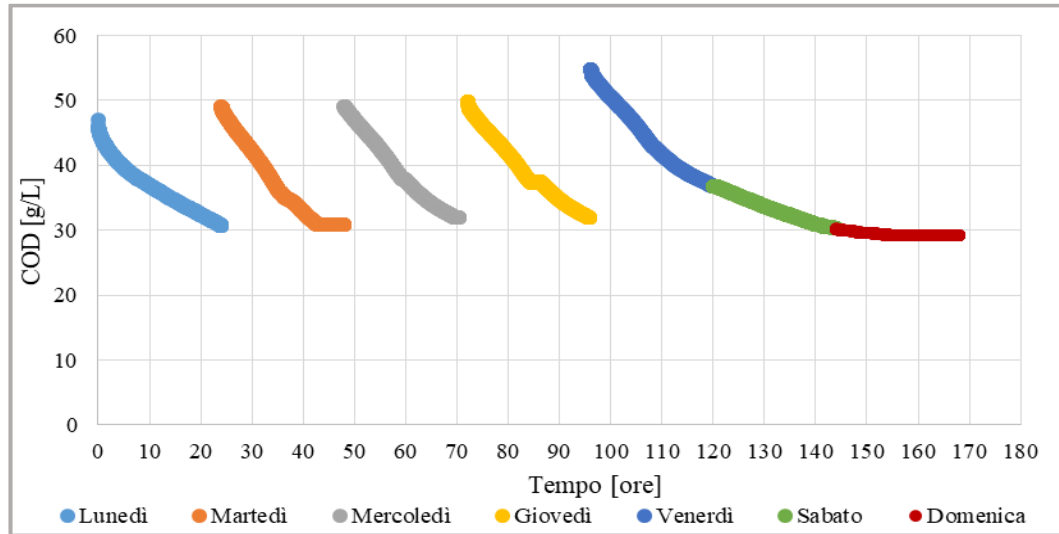
**Figura 8.41.** Andamento delle riduzioni del carico organico nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

- **OLR-20.** Considerando le curve relative al carico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d (Figura 8.42) le considerazioni risultano del tutto analoghe a quelle fatte per il carico di 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Tuttavia, si registrano velocità di riduzione medie leggermente superiori e comprese tra 0.74 e 0.81 kg<sub>COD</sub>/Lh. Anche in questo caso, del carico organico complessivamente abbattuto durante il fine settimana, pari a 23.2g<sub>COD</sub>/L, l'82% è stato rimosso il venerdì, mentre il rimanente 18% il sabato e la domenica.



**Figura 8.42.** Andamento delle riduzioni del carico organico nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

- **OLR-30.** Considerando invece le curve di rimozione costruite per il carico  $30 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  (Figura 8.43), osserviamo che per tutti i giorni della settimana la pendenza delle curve risulta essere inferiore rispetto a quelle ottenute con carico  $20 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ .



**Figura 8.43.** Andamento delle riduzioni del carico organico nei diversi giorni della settimana relative al carico organico di  $30 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ .

In particolare, le velocità di rimozione medie hanno assunto valori compresi tra 0.61 e 0.68  $\text{gCOD/Lh}$ . Tale riduzione di velocità è da imputarsi ad un effetto di rallentamento del processo anaerobico dovuto al sovraccarico di substrato. La minore velocità di rimozione è ben evidente analizzando l'andamento del fine settimana. In questo caso, infatti, il 70% della sostanza organica è stato rimosso il venerdì, il 25% di sabato ed il 5% la domenica. Tale risultato differisce da quelli ottenuti con i carichi inferiori.

### 8.3.4.5 Curve sperimentali di velocità di rimozione del substrato

Dalle curve di degradazione della sostanza organica costruite per tutti i giorni di alimentazione del reattore e per ciascuno dei carichi organici volumetrici, è stato possibile costruire le curve di velocità oraria di degradazione del substrato organico tramite la relazione:

$$\text{Eq 8.5} \quad r = \frac{COD_{ti} - COD_{ti+1}}{\Delta_t}$$

Dove

- $COD_{ti}$  è il valore del COD all'istante  $i$ -esimo  $[\text{g/L}]$ .
- $COD_{ti+1}$  è il valore del COD all'istante  $i+1$   $[\text{g/L}]$ .
- $\Delta_t$  è l'intervallo temporale scelto, pari ad 1 ora  $[\text{h}]$

Successivamente, noti i valori delle velocità orarie  $r$ , ed il valore del COD medio (Eq 8.6) nel singolo intervallo di tempo è stato possibile costruire le curve della velocità di degradazione in funzione della concentrazione del substrato.

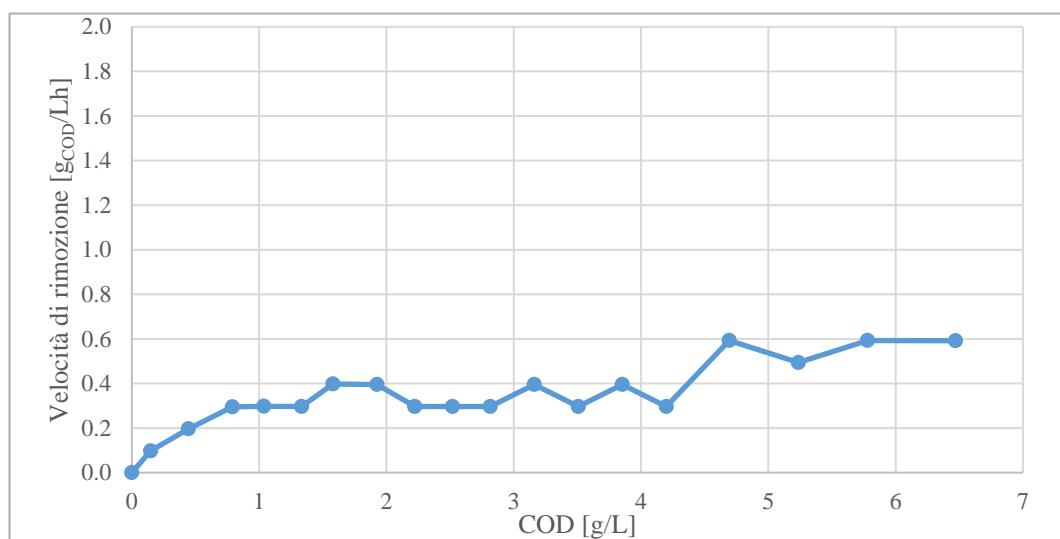
$$\text{Eq. 8.6} \quad COD_{medio} \left[ \frac{g}{L} \right] = \frac{COD_{ti} + COD_{ti+1}}{2}$$

Con  $COD_{ti}$  e  $COD_{ti+1}$  che hanno lo stesso significato visto in precedenza.

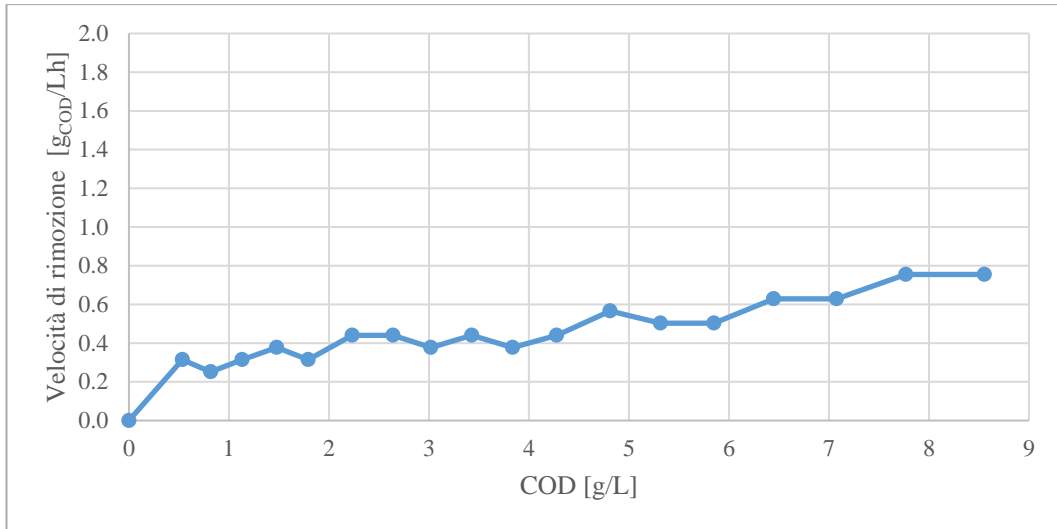
I dati relativi alle suddette curve sono poi stati interpolati matematicamente su MatLab secondo i modelli di Monod e di Haldane al fine di individuare le costanti cinetiche relative a ciascun carico volumetrico applicato.

In particolare, le curve della velocità di consumo del substrato sono state costruite relativamente ai dati sperimentali ottenuti nella giornata di giovedì di ogni settimana di alimentazione. Tale scelta è da attribuire al fatto che l'alimentazione del reattore con un determinato carico organico, in tale giornata, ha raggiunto una condizione di pseudo-stazionarietà, non risentendo delle perturbazioni relative alla variazione di carico che si hanno immediatamente prima e subito dopo il fine settimana.

Nelle figure 8.44-8.45-8.46-8.47-8.48 sono riportati gli andamenti delle velocità orarie di rimozione del substrato per ciascuno dei carichi analizzati. Considerando le curve relative ai carichi di 4 e 8  $kg_{COD}/m^3d$ , (Figure 8.44-8.45), le velocità di rimozione aumentano al crescere del carico senza però mai raggiungere una fase stazionaria. Questo, probabilmente, è imputabile al basso carico applicato, tale da non consentire il raggiungimento della concentrazione di substrato di saturazione.

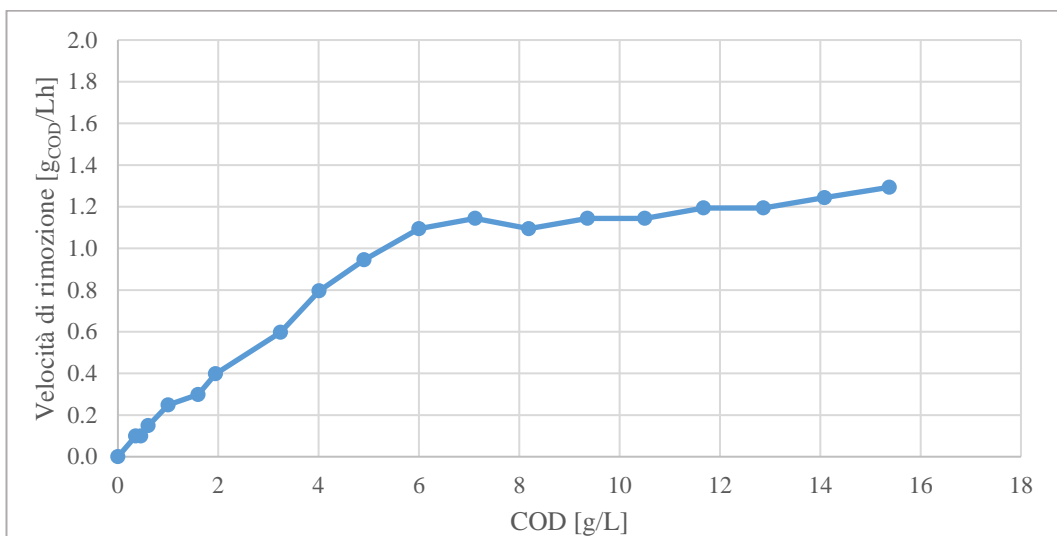


**Figura 8.44.** Curva di velocità di rimozione del substrato per il carico organico di  $4 kg_{COD}/m^3d$ .



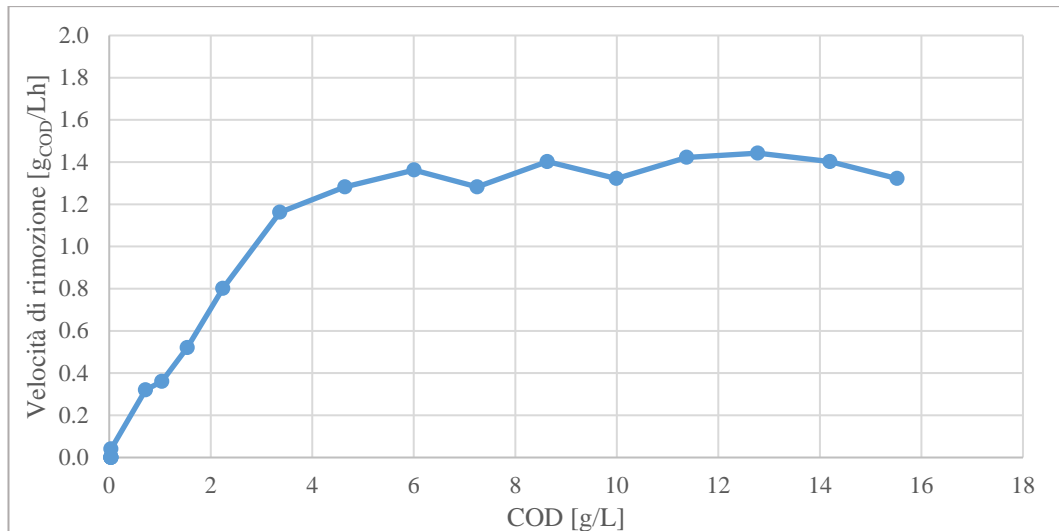
**Figura 8.45.** Curva di velocità di rimozione del substrato per il carico organico di  $8 \text{ kg}_{COD}/\text{m}^3\text{d}$ .

Dalle curve ottenute con i carichi di 16 e  $20 \text{ kg}_{COD}/\text{m}^3\text{d}$ , (Figure 8.46-8.47) si osserva come le velocità di rimozione presentino in corrispondenza delle concentrazioni di substrato maggiori una fase stazionaria, riconducibile alle condizioni di saturazione. In particolare, per il carico di  $16 \text{ kg}_{COD}/\text{m}^3\text{d}$  la concentrazione di substrato saturante può essere individuata in corrispondenza di un COD pari a  $7.12 \text{ g/L}$ , mentre per il carico di  $20 \text{ kg}_{COD}/\text{m}^3\text{d}$  la concentrazione saturante è individuabile in un COD di  $6.01 \text{ g/L}$ . La velocità massima, inoltre, è risultata crescente con il carico applicato. In particolare, il suo valore si è attestato a  $1.2 \text{ g}_{COD}/Lh$  e  $1.4 \text{ g}_{COD}/Lh$ , rispettivamente per il carico di 16 e di  $20 \text{ kg}_{COD}/\text{m}^3\text{d}$ .



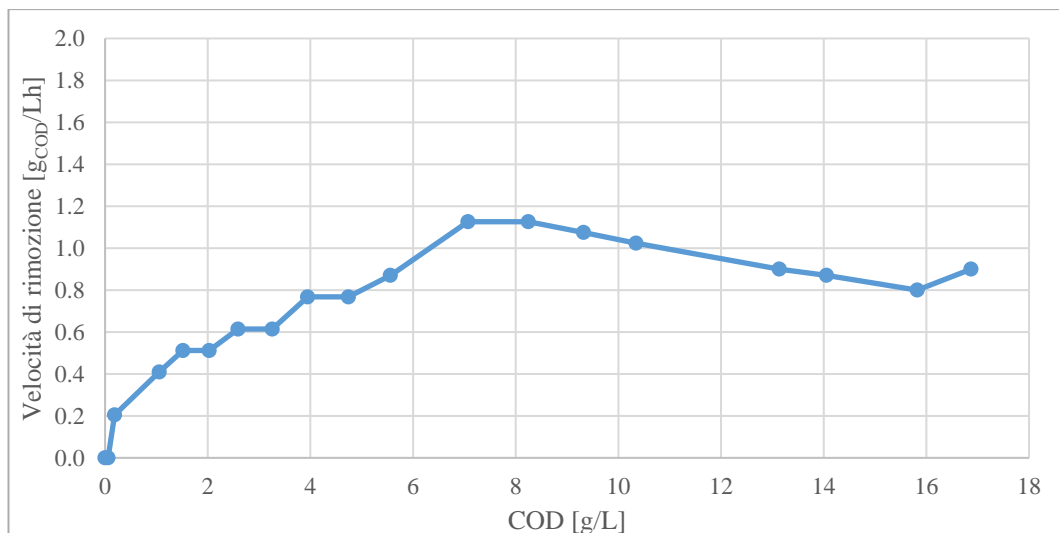
**Figura 8.46.** Curva di velocità di rimozione del substrato per il carico organico di  $16 \text{ kg}_{COD}/\text{m}^3\text{d}$ .





**Figura 8.47.** Curva di velocità di rimozione del substrato per il carico organico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

Considerando, infine, la velocità di consumo del substrato osservate per il carico 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d (Figura 8.48), questa risulta differente rispetto a quelle riscontrate per i carichi inferiori. In particolare, le velocità crescono con la concentrazione fino a raggiungere un valore di picco di circa 1.15 g<sub>COD</sub>/Lh, oltre il quale si assiste ad una riduzione a valori intorno a 0.9 g<sub>COD</sub>/Lh. Tale andamento è rappresentativo di una condizione di inibizione legata all'eccessivo carico cui è stato sottoposto il reattore. In questo caso la concentrazione di substrato a cui si registra la massima velocità può essere individuata in un COD di 7.1 g/L.



**Figura 8.48.** Curva di velocità di rimozione del substrato per il carico organico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

### 8.3.4.6 Modellazione matematica curve di velocità di produzione

La modellazione delle curve di velocità di rimozione di substrato è stata effettuata secondo il modello di Monod. Considerando l'ipotesi semplificativa che all'interno del nostro reattore sia presente una sola tipologia di substrato possiamo scrivere l'equazione della velocità di rimozione come:

$$Eq. 8.6 \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y} \frac{C}{K_C + C} X$$

Dove:

- $\mu_{max}$  è il massimo tasso di degradazione della sostanza organica [ $h^{-1}$ ].
- $K_C$  rappresenta la costante di semi-saturazione che corrisponde alla concentrazione di substrato  $C$  alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari a  $\frac{1}{2} \mu_{max}$ , espressa in termini di COD [g/L].
- $C$  rappresenta la concentrazione di substrato espresso in termini di COD [g/L].
- $X$  è la concentrazione di biomassa all'interno del reattore espressa in termini di concentrazione di solidi sospesi volatili [ $g_{ssv}/L$ ].
- $Y$  è il fattore di resa della biomassa, ovvero la biomassa  $X$  prodotta per unità di substrato degradato [ $g_{ssv}/g_{COD}$ ].

I parametri cinetici dipendono dalle condizioni operative adottate e dalla tipologia di substrato alimentato.

Poiché nel nostro caso abbiamo testato dei carichi organici volumetrici elevati, per una maggiore completezza di informazioni occorre modellare tenendo conto dell'effetto d'inibizione provocato da un'alimentazione eccessiva. Infatti, quando le concentrazioni di substrato sono particolarmente elevate, le velocità di consumo della sostanza organica inizialmente sono basse. Man mano che il substrato viene lentamente degradato le velocità crescono, per poi decrescere definitivamente per basse concentrazioni.

Pertanto per valutare tale effetto sulla variazione dei parametri cinetici è necessario modificare l'equazione del modello di Monod, secondo il modello proposto da Haldane [33,34], l'equazione (Eq.8.9) diventa:

$$Eq. 8.7 \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y} \frac{C}{K_C + C + \frac{C^2}{K_I}} X$$

Dove:

- $\mu_{\max}$ ,  $K_C$ ,  $X$  e  $Y$  hanno lo stesso significato visto in precedenza.
- $K_I$  rappresenta la costante di inibizione espressa in termini di COD [g/L]

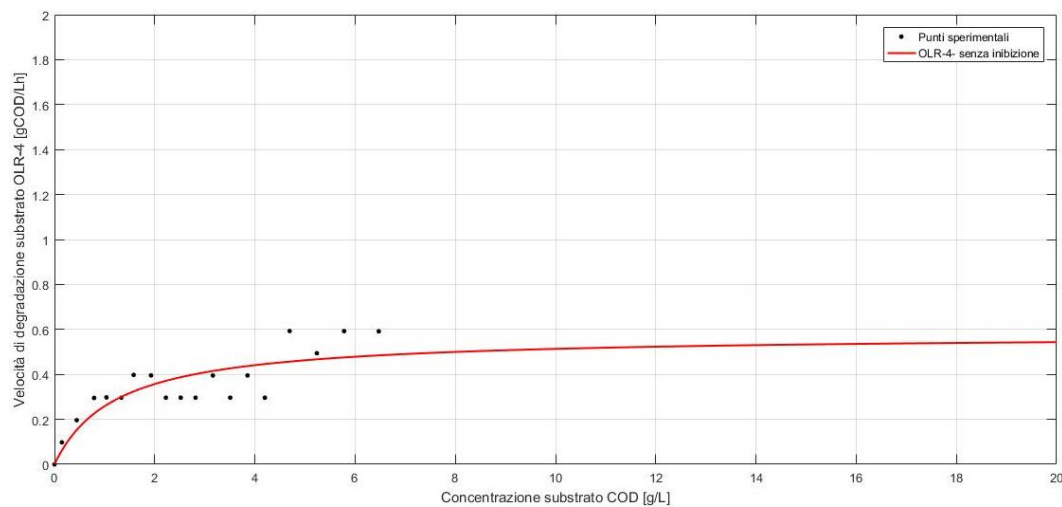
Utilizzando le equazioni (Eq. 8.6-8.7) per interpolare le curve sperimentali è stato possibile determinare i parametri cinetici  $(\mu_{\max}/Y)*X$ ,  $K_C$  e  $K_I$ . Nei paragrafi successivi verranno proposte le modellazioni effettuate mediante l'ausilio del software MatLab. I codici di calcolo utilizzati sono riportati nell'Allegato C.

### 8.3.4.7 Identificazione dei parametri cinetici

Nel presente paragrafo sono descritti i risultati delle modellazioni condotte per l'individuazione dei parametri cinetici. La modellazione è stata effettuata inizialmente secondo il modello di Monod in assenza di inibizione; successivamente considerando l'effetto dell'inibizione da substrato proposta da Haldane.

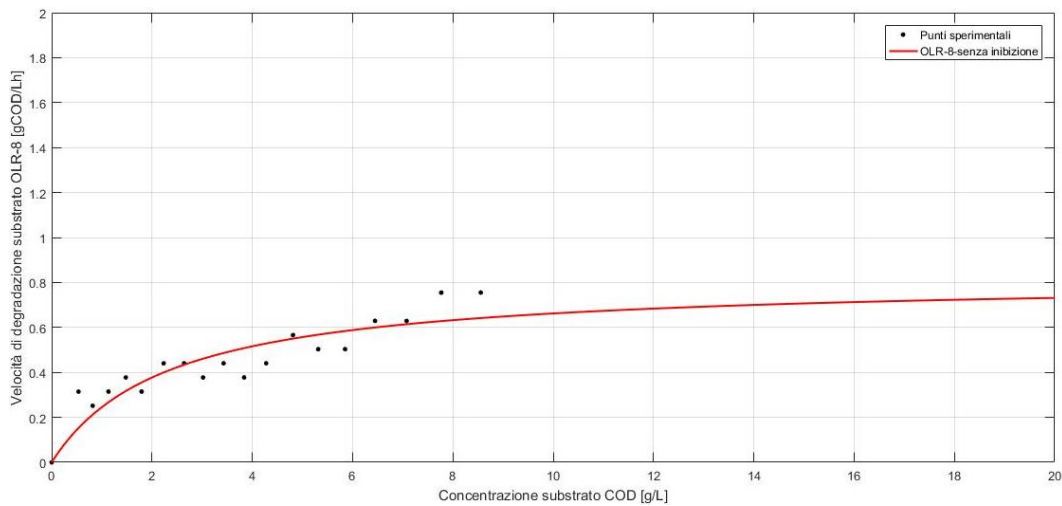
#### ▪ **MODELLAZIONE SENZA INIBIZIONE DA SUBSTRATO.**

L'interpolazione ottenuta per il carico organico volumetrico di  $4 \text{ kgCOD}/\text{m}^3\text{d}$  (Figura 8.49) risulta essere soddisfacente nel tratto di crescita iniziale fino ad una concentrazione di circa  $2 \text{ g/L}$ , e meno aderente ad i punti sperimentali per concentrazioni superiori. Una possibile spiegazione può essere attribuita al fatto che con un basso carico applicato il sistema non raggiunge la concentrazione di saturazione ed il modello non riesce ad interpolare correttamente i dati.



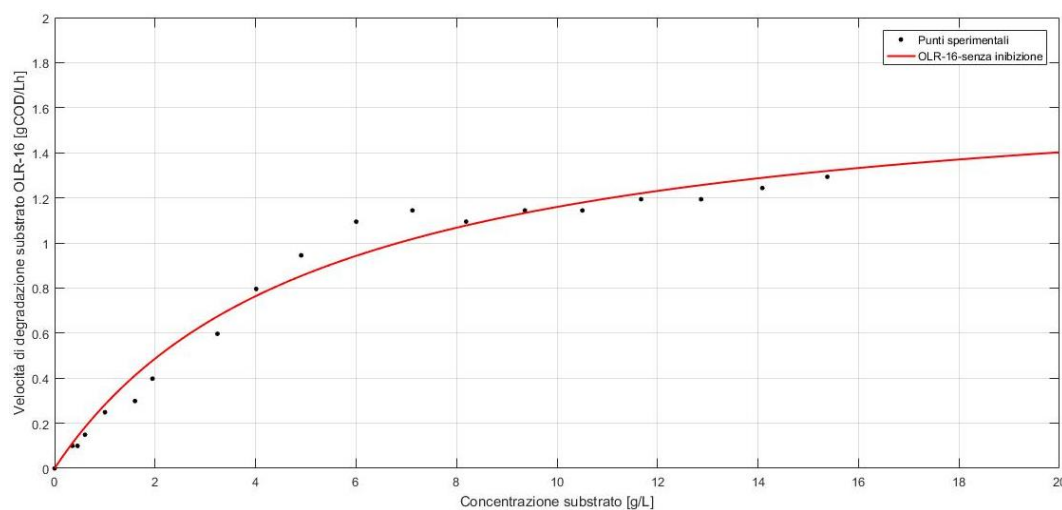
**Figura 8.49.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione per l'individuazione dei parametri per  $OLR-4 \text{ kgCOD}/\text{m}^3\text{d}$ .

Considerando l'interpolazione ottenuta con il carico  $8 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  (Figura 8.50) possiamo osservare che il fitting dei dati risulta migliore rispetto al caso precedente. In particolare, anche alle concentrazioni più elevate il modello riesce a simulare sufficientemente bene le velocità sperimentali.



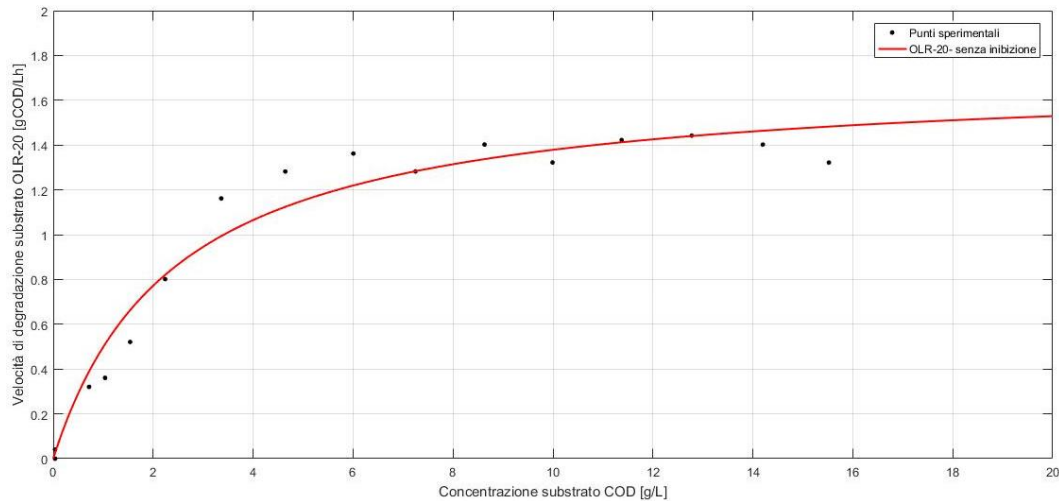
**Figura 8.50.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione per l'individuazione dei parametri per  $OLR-8 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ .

Considerando le interpolazioni per i carichi  $16$  e  $20 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  (Figure 8.51-8.52), si osserva come il fitting con i dati sperimentali sia soddisfacente. In particolare per il carico di  $16 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  il modello simula correttamente sia la parte di crescita iniziale che il tratto finale caratteristico delle concentrazioni saturanti. Si riscontra, tuttavia, un lieve scostamento delle velocità sperimentali dal modello per le concentrazioni di substrato comprese tra  $5$  e  $7 \text{ g/L}$ .



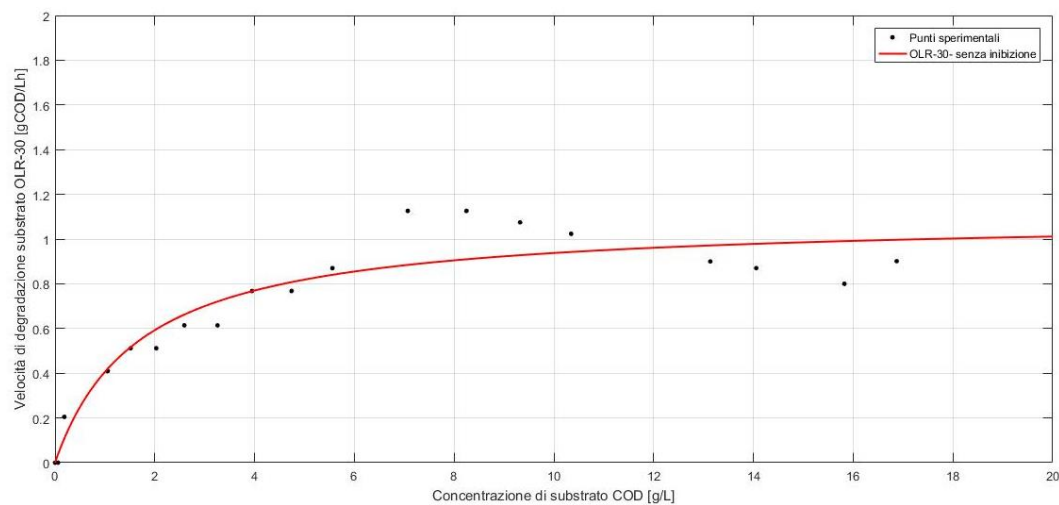
**Figura 8.51.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione per l'individuazione dei parametri per  $OLR-16 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ .

Per la modellazione relativa al carico di  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  (Figura 8.52) valgono le stesse considerazioni effettuate precedentemente. Tuttavia, il modello non rappresenta in maniera adeguata il raggiungimento della condizione a saturazione per concentrazioni prossime a  $6 \text{ g/L}$ .



**Figura 8.52.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione per l'individuazione dei parametri per  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

Considerando infine la modellazione ottenuta con il carico di  $30 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , (Figura 8.53) osserviamo che fino a concentrazioni di substrato pari a  $2 \text{ g/L}$  il modello simula in modo accurato i punti sperimentali. Con il crescere delle concentrazioni il fitting dei punti sperimentali non è soddisfacente. Questo perché il modello adottato non simula efficacemente l'inibizione dovuta all'eccesso di substrato.



**Figura 8.53.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione per l'individuazione dei parametri per  $30 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

In tabella 8.26 sono riportati i risultati della modellazione effettuata su Matlab per l'identificazione dei parametri cinetici considerando l'assenza di inibizione.

Costanti cinetiche senza inibizione						
OLR	[kg <sub>COD</sub> /m <sup>3</sup> d]	4	8	16	20	30
$\mu_m = (\mu_{max}/Y) * X$	[g <sub>COD</sub> /L h]	0.5768	0.8165	1.773	1.716	1.097
$\mu_{max}/Y$	[g <sub>COD</sub> /g <sub>SSV</sub> h]	0.08	0.12	0.14	0.11	0.04
X	[g <sub>SSV</sub> /L]	6.86	7.03	12.27	16.25	31.06
K <sub>C</sub>	[g <sub>COD</sub> /L]	1.232	2.33	5.285	2.445	1.702

**Tabella 8.26.** Valori dei parametri cinetici individuati nel caso di assenza di inibizione da substrato.

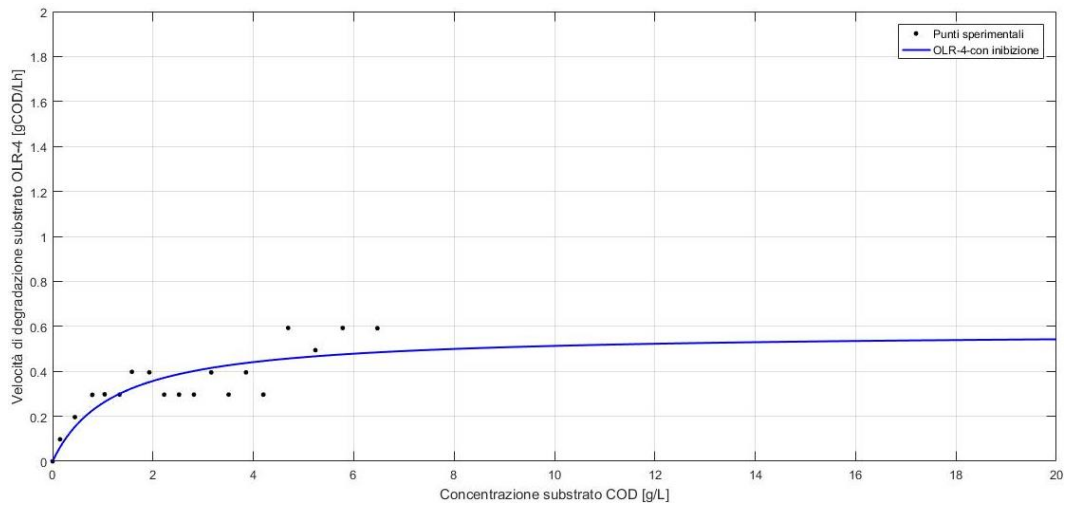
I risultati evidenziano come i valori di  $\mu_m$  crescano al variare del carico volumetrico tra 4 e 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. L'aumento della velocità è riconducibile anche all'incremento della quantità di biomassa X indotto dagli elevati carichi applicati. Tale condizione, ovviamente, è rappresentativa di una maggiore capacità di degradazione del substrato. Per il carico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d si osserva un valore di  $\mu_m$  molto simile a quello ottenuto con carico 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, nonostante la maggiore presenza di biomassa nel reattore. Infine, la velocità si riduce sensibilmente aumentando il carico fino a 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, seppur in tale condizione si sia raggiunta una quantità di solidi volatili circa doppia rispetto al carico precedente. In effetti, osservando il parametro  $\mu_{max}/Y$ , ottenuto dal termine  $\mu_m$  normalizzato secondo il contenuto di biomassa presente nel reattore per ciascun carico volumetrico, si evidenzia come il suo valore in corrispondenza del carico 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d sia molto più basso rispetto a quelli rilevati per carichi compresi tra 8 e 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Ciò indica una marcata riduzione della capacità del sistema di degradazione del substrato organico. Analogamente al termine  $\mu_{max}/Y$ , la costante di semisaturazione K<sub>C</sub> cresce fino a 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, per poi ridursi per carichi maggiori. Confrontando i valori ottenuti con i carichi di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d e di 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, è interessante osservare come per il carico maggiore, seppur la velocità specifica  $\mu_{max}/Y$  risulti inferiore, si sia ottenuta una costante di semisaturazione nettamente inferiore. Tale condizione, considerando anche la maggiore quantità di biomassa che si instaura nel reattore, conferma le elevate performance del sistema raggiungibili con un carico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

Bisogna sottolineare che le grandezze  $\mu_{max}/Y$  e K<sub>C</sub>, determinate dalla interpolazione delle curve sperimentali, debbono essere considerate come rappresentative dell'evoluzione non di singole trasformazioni ma, bensì, del processo nel suo complesso. Esse, inoltre, includono anche l'influenza sulle velocità di reazione dei vari parametri di processo (pH, COD/N etc.). In effetti, la loro variabilità è

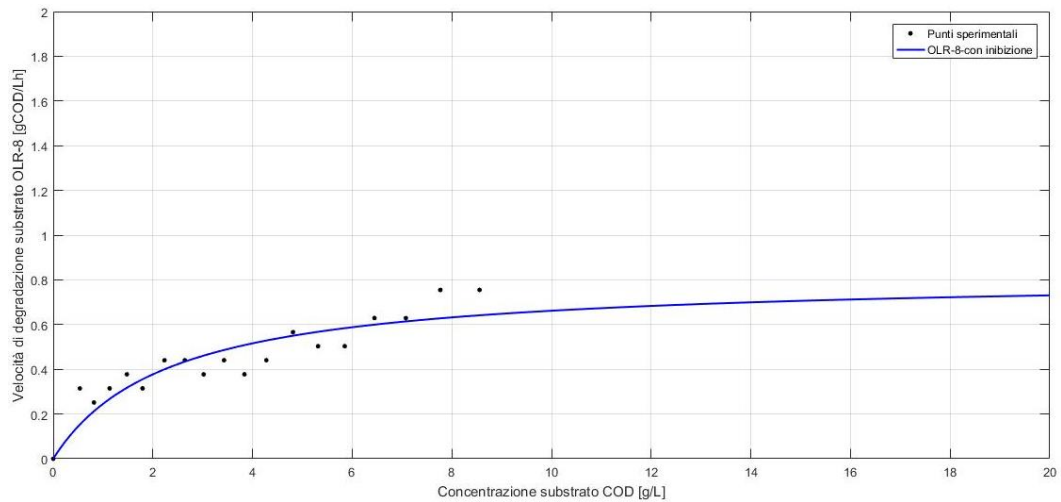
giustificata dalle variazioni con il carico applicato di parametri quali pH e rapporto VFA/Alcalinità etc., che, certamente, incidono sui valori delle grandezze rappresentative della degradazione del substrato organico.

▪ **MODELLAZIONE CON INIBIZIONE DA SUBSTRATO.**

Le modellazioni effettuate considerando l'inibizione da substrato per i punti sperimentali relativi ai carichi di 4 e 8 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d (Figure 8.54-8.55) mostrano un comportamento del tutto simile a quelle viste precedentemente in assenza di inibizione. Ciò è imputabile al basso carico organico volumetrico applicato.

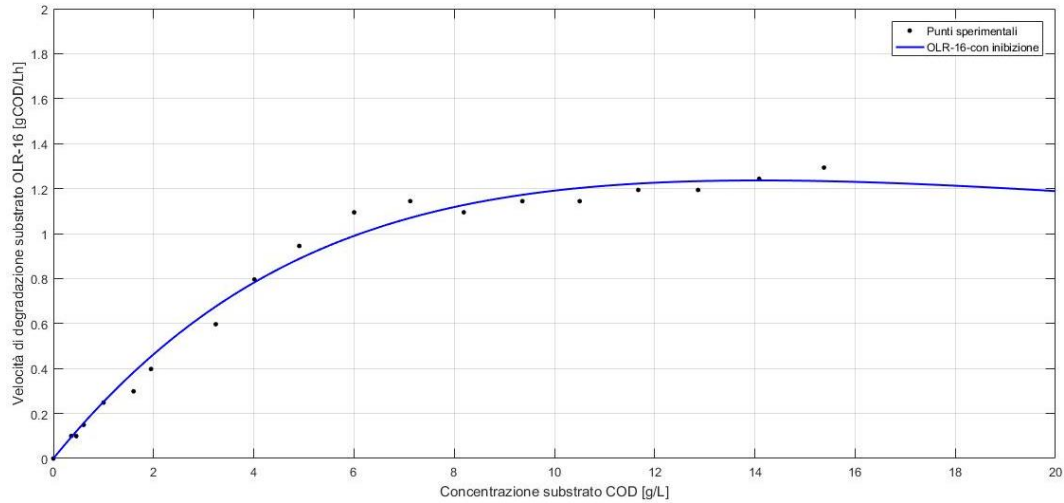


**Figura 8.54.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione considerando l'inibizione da substrato per l'individuazione dei parametri per OLR-4 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.



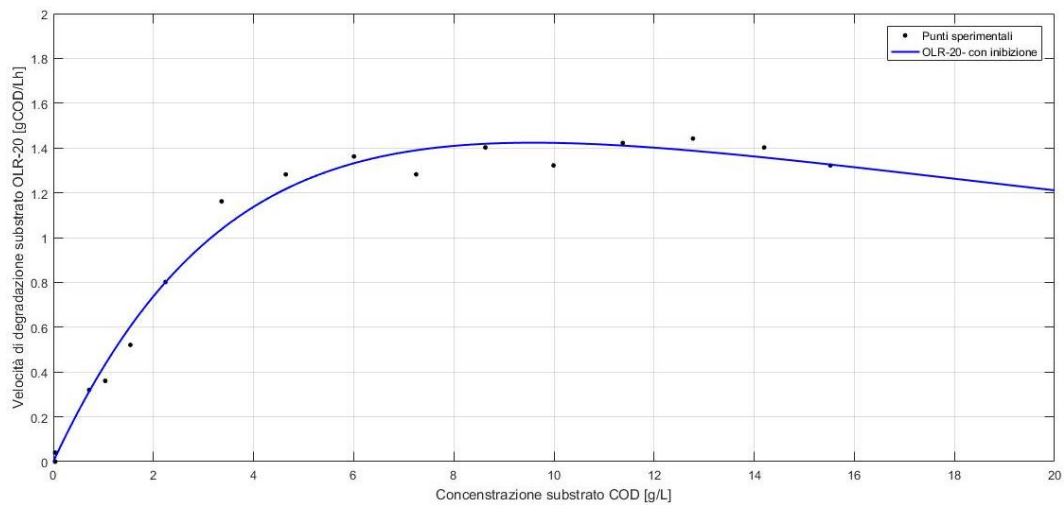
**Figura 8.55.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione considerando l'inibizione da substrato per l'individuazione dei parametri per OLR-8 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

Considerando ora la modellazione effettuata per il carico organico volumetrico di 16  $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  (Figura 8.56), osserviamo che, rispetto alla modellazione effettuata in assenza di inibizione, il fitting dei punti sperimentali risulta essere maggiormente accurato. In particolare, il modello con inibizione simula meglio sia la condizione con basse concentrazioni di substrato che la condizione ad alte concentrazioni. Inoltre, il modello sembra simulare bene anche la velocità in corrispondenza delle concentrazioni di substrato saturante.



**Figura 8.56.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione considerando l'inibizione da substrato per l'individuazione dei parametri per OLR-16  $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

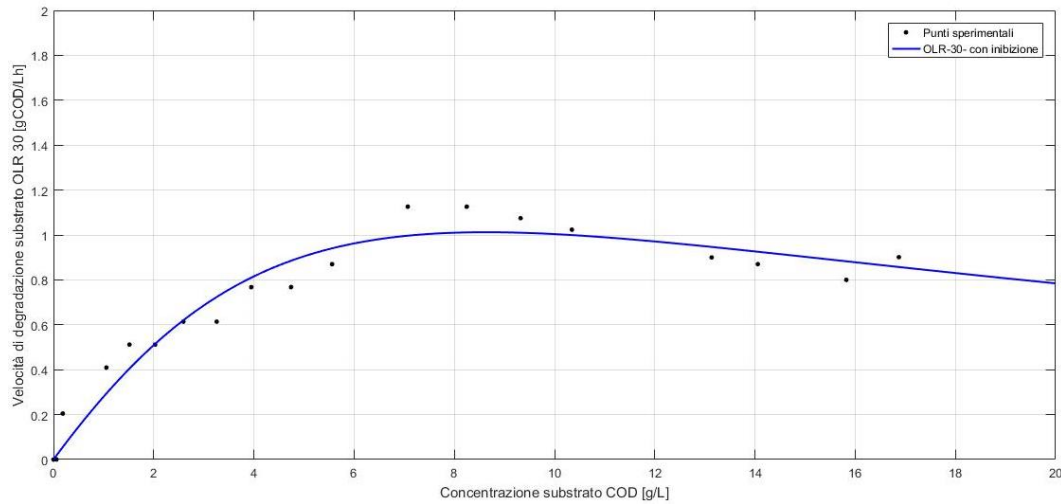
Per il carico volumetrico di 20  $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  il miglioramento del fitting rispetto al modello in assenza di inibizione risulta maggiormente evidente (Figura 8.57). In particolare, in questo caso il modello riesce a ben interpolare il raggiungimento della condizione a saturazione già a valori di concentrazioni di circa 6 g/L.



**Figura 8.57.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione considerando l'inibizione da substrato per l'individuazione dei parametri per OLR 20  $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .



Infine, la modellazione dei dati sperimentali effettuata per il carico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d (Figura 8.58), mostra un fitting migliore per i punti in corrispondenza delle alte concentrazioni di substrato. Ciò consente di simulare in maniera appropriata l'effetto inibitorio dovuto all'eccesso di substrato.



**Figura 8.58.** Confronto tra punti sperimentali e curva a saturazione considerando l'inibizione da substrato per l'individuazione dei parametri per OLR-30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

In tabella 8.27 sono riportati i valori dei parametri determinati nel caso della modellazione in presenza di inibizione da substrato. Per quanto riguarda la massima velocità di degradazione  $\mu_m$ , la velocità specifica  $\mu_{max}/Y$  e la costante di semisaturazione, si possono effettuare considerazioni analoghe a quelle discusse in precedenza per i risultati ottenuti dall'interpolazione con il modello di Monod seppur, ovviamente, i valori numerici delle grandezze ottenuti con i due modelli sono differenti.

Costanti cinetiche con inibizione						
OLR	[kg <sub>COD</sub> /m <sup>3</sup> d]	4	8	16	20	30
$\mu_m=(\mu_{max}/Y)*X$	[g <sub>COD</sub> /L.h]	0.5762	0.8171	3.651	3.743	4.513
$\mu_{max}/Y$	[g <sub>COD</sub> /g <sub>SSV</sub> h]	0.084	0.116	0.298	0.23	0.145
<b>X</b>	[g <sub>SSV</sub> /L]	6.86	7.03	12.27	16.25	31.06
<b>K<sub>C</sub></b>	[g <sub>COD</sub> /L]	1.227	2.33	13.32	7.804	14.93
<b>K<sub>I</sub></b>	[g <sub>COD</sub> /L]	23200	4630	15.55	11.76	4.993

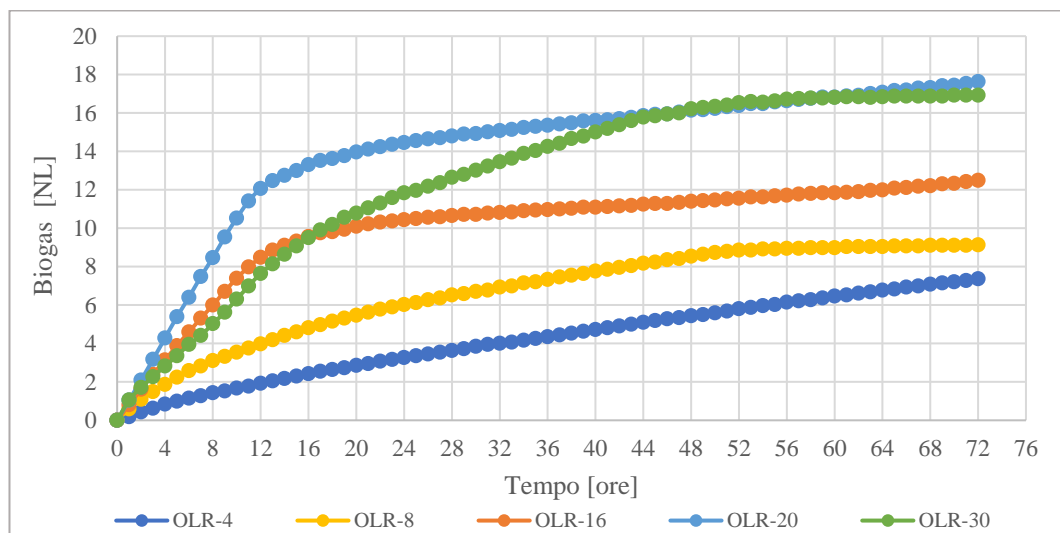
**Tabella 8.27.** Valori dei parametri cinetici individuati con di inibizione da substrato.

Utilizzando il modello di Haldane, risulta particolarmente interessante osservare che il termine legato all'effetto inibitorio  $K_I$ , decresce al crescere del carico. In particolare, per carichi bassi di 4 e 8 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, il valore che assume la costante è tale da rendere l'effetto inibitorio pressoché nullo. Infatti, poiché il termine  $K_I$  è

inglobato nel termine  $C^2/K_I$ , presente al denominatore dell'espressione della velocità di reazione, maggiore è il suo valore minore diventa il peso dell'inibizione. All'aumentare del carico volumetrico alimentato, il valore della costante  $K_I$  diminuisce e conseguentemente il valore del rapporto  $C^2/K_I$  assume valori maggiormente significativi e quindi non trascurabili. Pertanto, per carichi elevati l'influenza del termine legato all'inibizione del substrato risulta maggiormente visibile.

#### 8.3.4.8 Analisi produzioni di biogas nei fine settimana ed individuazione delle velocità orarie di produzione per i diversi carichi applicati.

Partendo dall'analisi effettuata per ciascun giorno di alimentazione effettuata precedentemente, è stato studiato il comportamento del reattore per i diversi carichi organici volumetrici testati, considerando come periodo di riferimento il fine settimana. Infatti, durante il fine settimana l'alimentazione è stata effettuata solo nella giornata di venerdì, in tal modo il reattore ha lavorato in assenza di perturbazioni esterne per tre giorni. In figura 8.59 sono state riportate le produzioni cumulate riscontrate durante i fine settimana per ciascun carico volumetrico applicato. È facilmente riscontrabile che le produzioni cumulate risultano crescenti con il carico volumetrico applicato, tranne per il carico pari a  $30 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ . Questo perché, come detto precedentemente, con tale carico il reattore risultava sovralimentato.

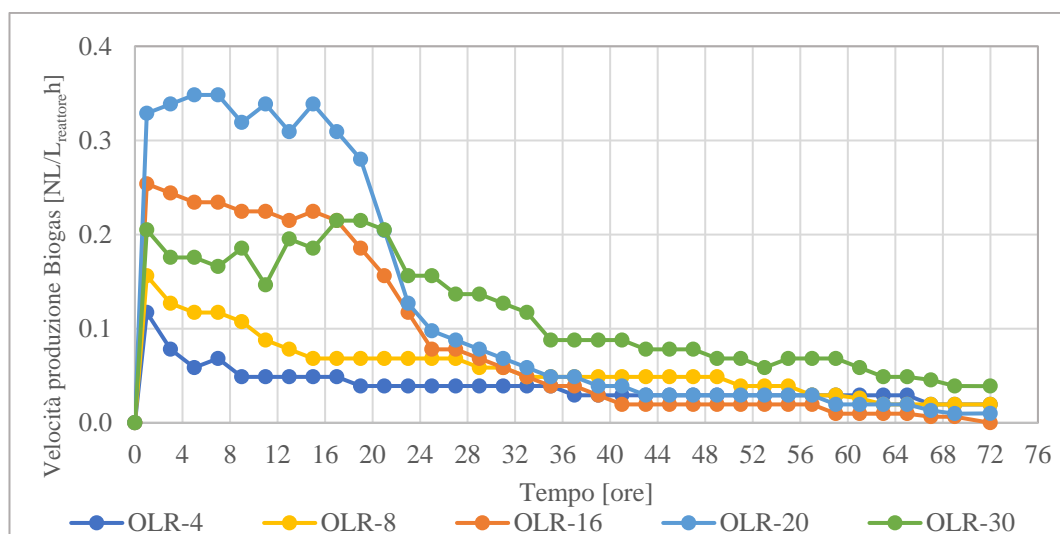


**Figura 8.59.** Curve di produzioni cumulate registrate durante i fine settimana per ciascuno dei carichi organici volumetrici testati.

Uno degli effetti principali della sovralimentazione è l'inibizione del processo con conseguente riduzione delle produzioni. L'effetto d'inibizione del processo è visibile anche per la maggiore lentezza a raggiungere la fase di plateau. Considerando gli altri carichi, si riscontra che l'incremento di produzioni tra il carico 4 kgCOD/m<sup>3</sup>d e il carico 8 kgCOD/m<sup>3</sup>d è risultato del 19%, tra il carico 8 e il carico 16 kgCOD/m<sup>3</sup>d del 26% e tra il carico 16 e 20 kgCOD/m<sup>3</sup>d del 29%.

Considerando le produzioni orarie riscontrate per ciascun carico durante le 72 ore di analisi, e riferendole al volume di lavoro del reattore pari a 1.5 L, otteniamo il profilo medio della velocità di produzione del biogas in funzione del tempo (Figura 8.60).

Osservando la figura per il carico 20 kgCOD/m<sup>3</sup>d si nota che la produzione di biogas inizia ad essere consistente dopo circa un'ora dall'alimentazione. Questo in realtà è il tempo che impiega il reattore a ritornare nelle condizioni di stazionarietà dopo l'immissione del percolato ed il corrispondente prelievo di effluente dal reattore. Dalla prima alla quindicesima ora circa si nota un andamento costante della velocità di produzione di biogas, con valori compresi tra 0.3 e 0.33 NL/L<sub>reattore</sub>h. Successivamente, alla ventiquattresima ora, la velocità scende repentinamente a valori inferiori a 0.1 NL/L<sub>reattore</sub>h, segno che sono stati esauriti i composti rapidamente biodegradabili. Considerando, invece, il carico 16 kgCOD/m<sup>3</sup>d, osserviamo un comportamento simile a quello ottenuto con il carico 20 kgCOD/m<sup>3</sup>d ma con valori nettamente inferiori in termini di velocità di produzione. Inoltre, in questo caso, la fase di decrescita rapida si è registrata a partire dalla quindicesima ora, dove nell'arco di 5 ore le velocità si sono ridotte da 0.22 a 0.078 NL/Lh.



**Figura 8.60.** Profilo medio della velocità di produzione del biogas riferita al volume del reattore e in funzione del tempo (72 ore) durante il fine settimana.

Le velocità di produzione ottenute dalle curve per i carichi di 4 e 8 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d risultano decrescere a partire dalla prima ora, segno che l'alimentazione non risulta sufficiente e che il reattore lavorava in deficit di sostanza organica.

Discorso inverso invece per il profilo di velocità ottenuto per il carico 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. In tal caso si evidenzia una prima riduzione della velocità tra la prima e l'undicesima ora dovuta all'effetto inibitorio del sovraccarico di substrato, con valori che passano da 0.2 NL/Lh a 0.14 NL/Lh, seguita da una ricrescita fino a valori di 0.21NL/Lh e, infine, dalla fase di decrescita finale.

#### **8.3.4.9 Considerazioni conclusive sulle sperimentazioni condotte nel RUN-2**

L'obiettivo delle sperimentazioni condotte nel RUN-2 è stato quello di valutare l'effetto sulle produzioni di biogas e biometano dovuto all'incremento del carico organico volumetrico alimentato. In particolar modo, il monitoraggio in continuo delle produzioni ha permesso di individuare le velocità di produzione del biogas e conseguentemente le velocità di utilizzazione del substrato. Tale informazione ha permesso di modellare matematicamente il processo secondo i modelli di Monod ed Haldane, definendone le costanti cinetiche. In particolare dalle sperimentazioni è emerso:

- Le maggiori rese in termini di COD rimosso sono state riscontrate con il carico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. In particolare, con tale carico sono stati degradati mediamente circa 29 g di COD al giorno.
- Dalle curve di velocità di rimozione del substrato organico è emerso che per bassi carichi organici applicati non si giunge alle condizioni di saturazione mentre, alimentando 16 e 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, si raggiungono le massime velocità di rimozione pari a circa 1.4 g<sub>COD</sub>/Lh.
- Le modellazioni eseguite non considerando l'effetto inibitorio del substrato hanno mostrato un buon fitting dei dati sperimentali per i carichi organici volumetrici fino a 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, con valori della massima velocità  $\mu_m$  variabili da 0.5768 g<sub>COD</sub>/Lh, per il carico organico di 4 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, fino al valore di 1.773 g<sub>COD</sub>/Lh, per il carico organico volumetrico di 16 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.

- 
- Le modellazioni condotte considerando invece l'effetto inibitorio della sovralimentazione da substrato hanno evidenziato un miglior fitting dei dati sperimentali, principalmente per quanto riguarda i carichi organici volumetrici di 16, 20 e 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.
  - Dall'analisi dei parametri cinetici effettuata nel caso di inibizione dal substrato risulta particolarmente interessante sottolineare che il valore della costante di inibizione  $K_I$  decresce all'aumentare del carico applicato. In particolare, per bassi carichi risulta molto elevata mentre si riduce notevolmente per i carichi di 16, 20 e 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.
  - Dalle analisi condotte sulle produzioni di biogas e le curve di rimozione del COD ottenute durante il fine settimana è stato possibile osservare come con i carichi di 20 e 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d si siano registrate le maggiori produzioni di biogas, con valori di 16.8 e 16.1 NL<sub>biogas</sub>, rispettivamente. Inoltre, analizzando le velocità di produzione orarie, si sono riscontrate basse velocità, inferiori a 0.1 NL/L<sub>reattore</sub>h, per i carichi fino a 8 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Invece, con il carico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, nelle prime 15 ore si nota un andamento costante della velocità di produzione di biogas, con valori compresi tra 0.3 e 0.33 NL/L<sub>reattore</sub>h. Infine, per il carico 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d si evidenzia una riduzione della velocità di produzione nelle prime undici ore, con valori che passano da 0.2 NL/L<sub>reattore</sub>h a 0.14 NL/L<sub>reattore</sub>h, chiaramente dovuto all'effetto inibitorio del sovraccarico di substrato.

### 8.3.5 RUN-3. Studio della digestione anaerobica in pressione.

Il RUN-3 delle sperimentazioni ha previsto lo studio dell'applicabilità della digestione anaerobica in pressione in un reattore completamente miscelato. Uno degli obiettivi principali dei test condotti è stato quello di valutare l'effetto dell'incremento di pressione all'interno del reattore sulle performance qualitative di produzione del biogas e sulla variazione dei principali parametri di processo. In particolare, i test sono stati indirizzati verso l'ottenimento di un biogas dal più alto tenore in CH<sub>4</sub>, riducendone il contenuto in CO<sub>2</sub>. Infatti, il metano ha una solubilità molto bassa in soluzione acquosa mentre la CO<sub>2</sub> aumenta la sua solubilità all'aumentare della pressione. Pertanto, sono stati testati 4 valori differenti di pressione di esercizio del processo e due carichi organici volumetrici (Tabella 8.28). In particolare, per il carico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d la pressione è stata aumentata gradualmente, passando dal valore di pressione atmosferica fino al valore di 4 bar. Successivamente, i test condotti con il carico 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d sono stati condotti partendo dalla pressione di 4 bar fino a ristabilire il valore di pressione atmosferica. La scelta di operare con tali carichi organici volumetrici è stata dettata dalla volontà di confrontare le rese di produzione, in termini quantitativi e qualitativi, con quelle ottenute durante il RUN-2 in condizioni di pressione atmosferiche. Tale confronto è stato eseguito sia considerando la migliore condizione di performance del reattore, ottenuta con un carico organico volumetrico pari a 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, sia nella condizione di sovralimentazione del reattore, applicando un carico volumetrico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Pertanto, con l'esecuzione dei test del RUN-3 è stato possibile confrontare le performance di processo al variare della pressione di esercizio. Ciascun valore di pressione testato, per entrambi i carichi organici volumetrici è stato mantenuto costante per due settimane

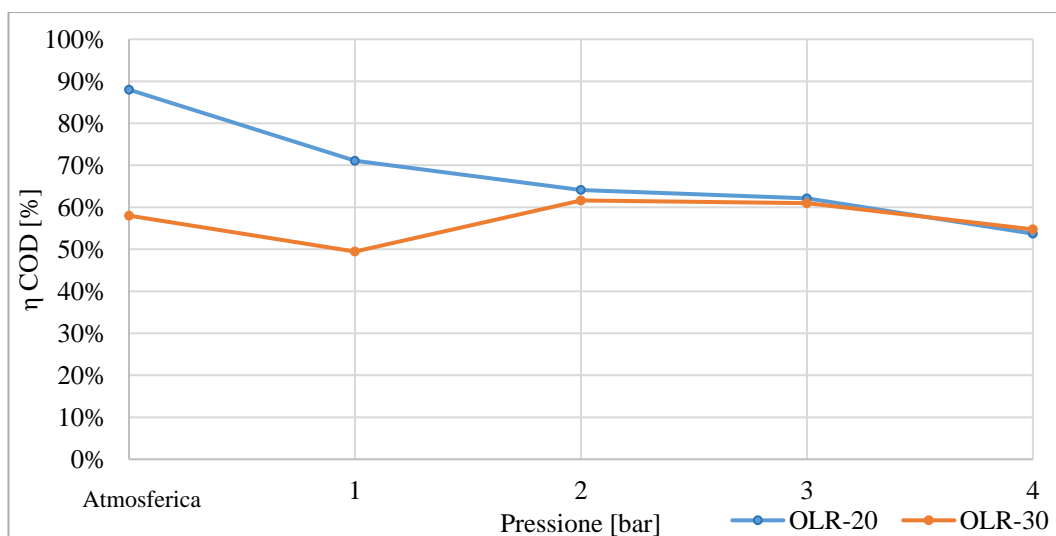
Pressione di esercizio	OLR	V <sub>alimentato</sub>	HRT
[bar]	[kg <sub>COD</sub> /m <sup>3</sup> d]	[mL]	[d]
Atmosferica	20	590	2.5
1	20	590	2.5
2	20	590	2.5
3	20	590	2.5
4	20	590	2.5
4	30	880	1.7
3	30	880	1.7
2	30	880	1.7
1	30	880	1.7
Atmosferica	30	880	1.7

**Tabella 8.28.** Condizioni di pressione e carico organico volumetrico testate durante le sperimentazioni del RUN-3.

### 8.3.5.1 Effetto della pressione sulle rese di rimozione del COD e sulle produzioni di biogas.

In figura 8.61, sono riportate le rese di rimozione del COD al variare della pressione di esercizio del reattore. Dalla figura si evince chiaramente che, per il carico 20 kgCOD/m<sup>3</sup>d, all'aumentare della pressione di esercizio la resa di rimozione diminuisce, passando da valori prossimi al 90%, relativi alla condizione di pressione atmosferica, fino a valori inferiori al 60%, per i valori di pressione di 4 bar. La riduzione di efficienza maggiore si osserva già con l'incremento della pressione di esercizio ad 1 bar passando dal 90% al 71%. All'aumentare della pressione le efficienze continuano a decrescere ma con un trend più lento.

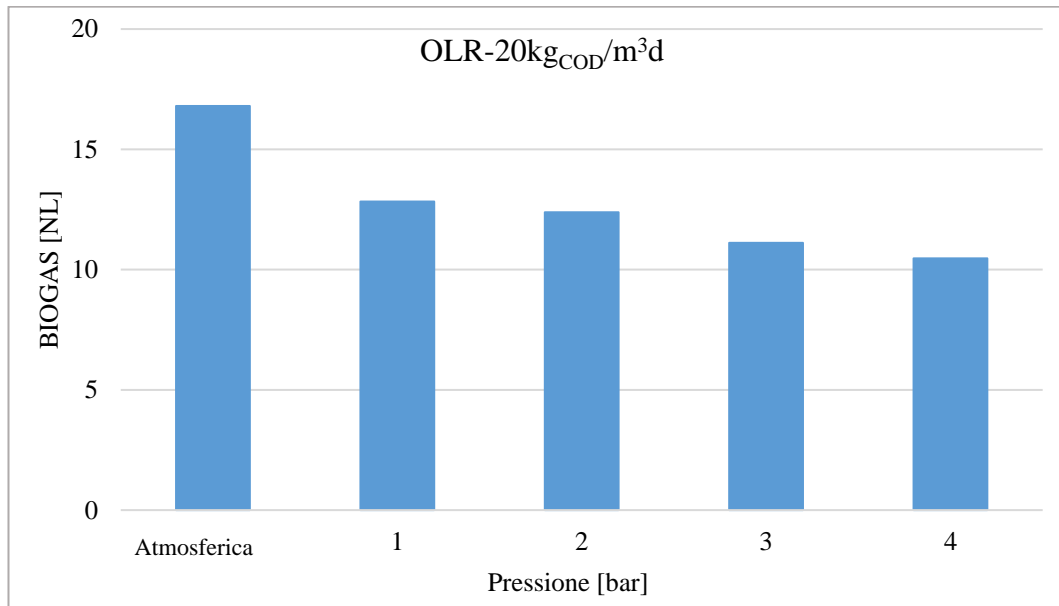
Le rese di rimozione relative al carico organico volumetrico di 30 kgCOD/m<sup>3</sup>d mostrano un comportamento analogo ma con rese di rimozione decisamente inferiori fino alla pressione di esercizio di 1 bar. Per gli altri valori di pressione osserviamo come l'efficienza di rimozione del COD aumenti leggermente passando dal 49%, ad 1 bar, a circa il 61%, a 2 e 3 bar. Dall'analisi del grafico si deduce che, fino ad una pressione di 2 bar, è il carico organico alimentato ad influire maggiormente sulle rese di rimozione; mentre, a valori di 3 e 4 bar, è la pressione di esercizio ad influire maggiormente sulle rese di rimozione del COD.



**Figura 8.61.** Valori di COD al variare del carico organico volumetrico e della pressione di esercizio del reattore.

Nelle figure 8.62 e 8.63, sono riportati gli andamenti delle produzioni cumulate di biogas al variare della pressione di esercizio del reattore. Analizzando la figura 8.62 è possibile osservare come all'aumentare della pressione di esercizio del reattore le produzioni cumulate di biogas diminuiscano considerevolmente. In particolare, la

produzione registrata operando in assenza di pressione auto-generata è stata di 16.8 NL, mentre già alla pressione di 1 bar la produzione è stata di circa 12.8 NL. Si osserva, inoltre, che all'aumentare della pressione di esercizio le produzioni si riducono ulteriormente. In particolare, nella condizione di pressione di 4 bar la produzione è risultata di 10.4 NL. Confrontando i risultati delle produzioni con le efficienze di rimozione del COD, possiamo constatare come i due andamenti siano tra loro congruenti.

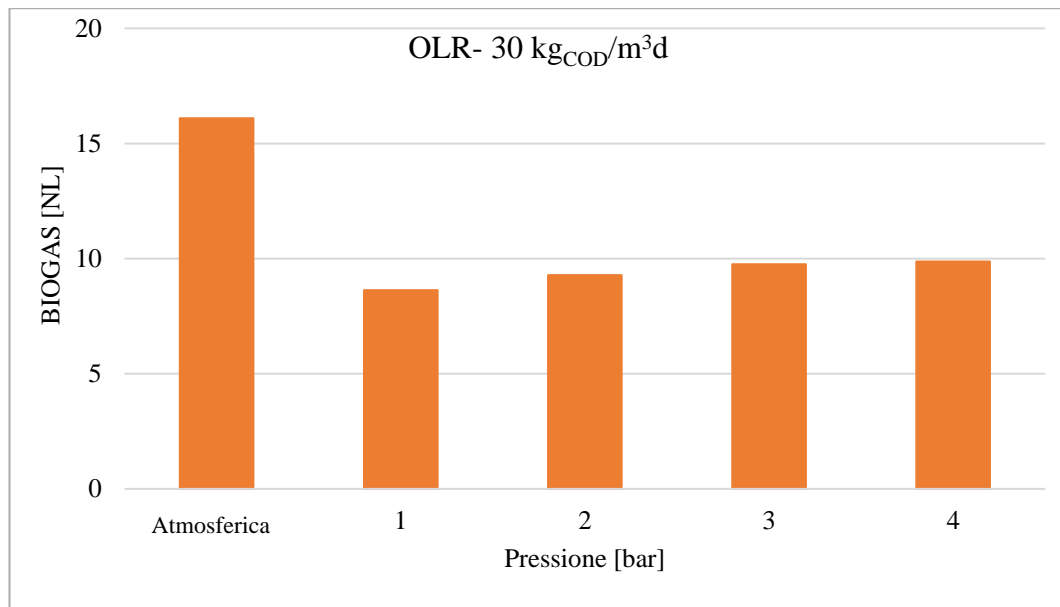


**Figura 8.62.** Produzione di biogas al variare della pressione di esercizio del reattore ottenute con l'alimentazione del reattore con un carico organico volumetrico di  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

Analizzando le produzioni ottenute con il carico  $30 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , si nota un comportamento in parte difforme da quello monitorato con il carico  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  (Figura 8.63). Infatti, inizialmente si osserva una significativa riduzione delle produzioni aumentando la pressione al valore di 1 bar ma, successivamente, si assiste ad un lievissimo incremento con il crescere della pressione. Confrontando anche in questo caso le produzioni con le rese di rimozione del COD, appare immediatamente evidente come la prova condotta a 1 bar, con un'efficienza del 49%, abbia prodotto 8.6 NL di biogas. Tale produzione è inferiore a quella di 9.2NL ottenuta a 2 bar, in cui l'efficienza di rimozione del COD è risultata del 61%. Complessivamente, con il carico di  $30 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  si sono ottenute produzioni inferiori a quelle raggiunte con il valore di  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ . In particolare, a 1 bar le produzioni si sono ridotte del 32% mentre a 2 bar di circa il 26%. Considerando, invece, le pressioni di 3 e 4 bar la differenza di produzione non risulta particolarmente elevata, a conferma dei risultati

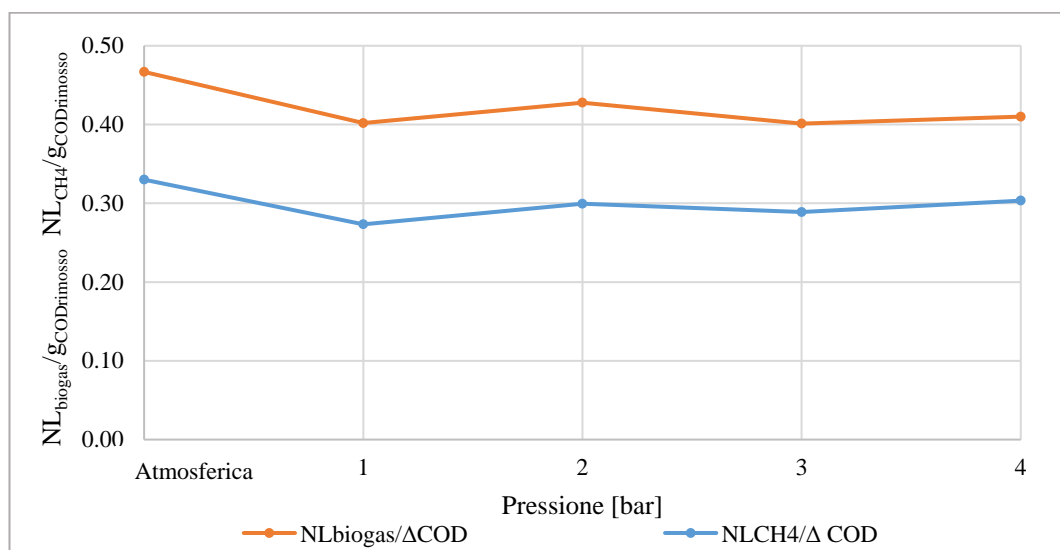


ottenuti dalle rese di rimozione del COD. In particolare, a 3 bar si è registrata una riduzione del 13% mentre a 4 bar solo di circa il 6%. Tali risultati confermano che ad influire sulla riduzione delle rese di produzione e delle efficienze di rimozione del COD è prevalentemente la pressione di lavoro del reattore, piuttosto che il carico organico volumetrico applicato.



**Figura 8.63.** Produzione di biogas al variare della pressione di esercizio del reattore ottenute con l'alimentazione del reattore con un carico organico volumetrico di  $30 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

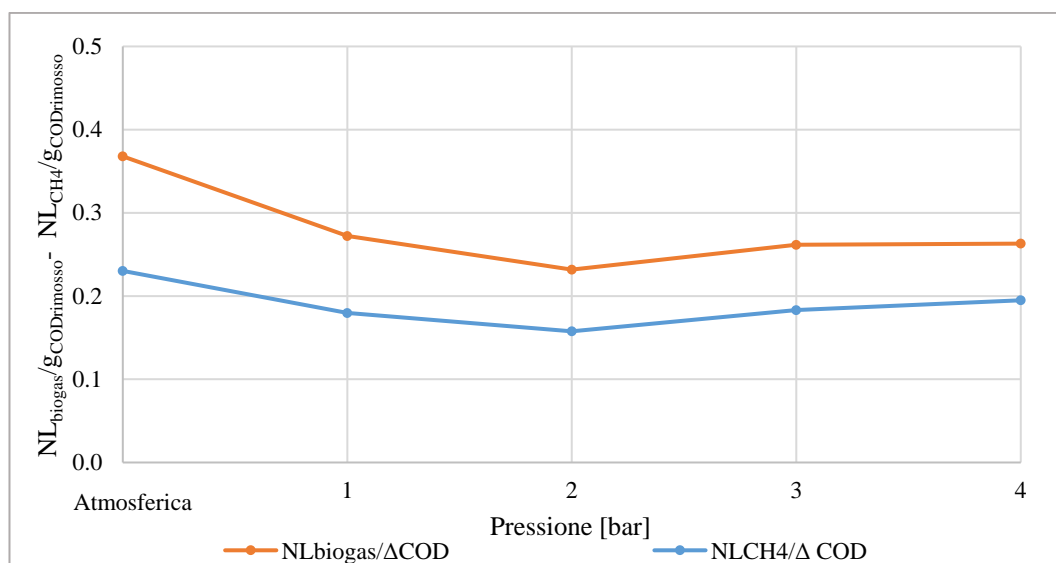
Nelle figure 8.64 e 8.65, possiamo osservare gli andamenti delle produzioni specifiche di biogas e le rese in  $\text{CH}_4$  al variare della pressione di lavoro. Con il carico di  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  i valori della produzione specifica variano tra 0.27 e 0.33  $\text{NL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CODrimosso}}$  (Figura 8.64)



**Figura 8.64.** Produzione specifica di biogas e resa specifica in metano al variare della pressione di lavoro del reattore del carico organico volumetrico pari a  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

Tali valori sono in linea con quelli ottenuti per gli stessi valori di carico nei RUN di sperimentazioni discussi in precedenza. L'effetto appena descritto è reso maggiormente evidente osservando le rese di produzione ottenute con il carico di 30 kgCOD/m<sup>3</sup>d, con il quale la riduzione delle rese di produzione è più marcata rispetto a quella riscontrata con il carico inferiore (Figura 8.65).

La riduzione della produzione specifica di metano denota come l'incremento della pressione, oltre il valore atmosferico, incida in maniera negativa sull'attività della biomassa metanigena e, quindi, sulla conversione del substrato organico in CH<sub>4</sub>.



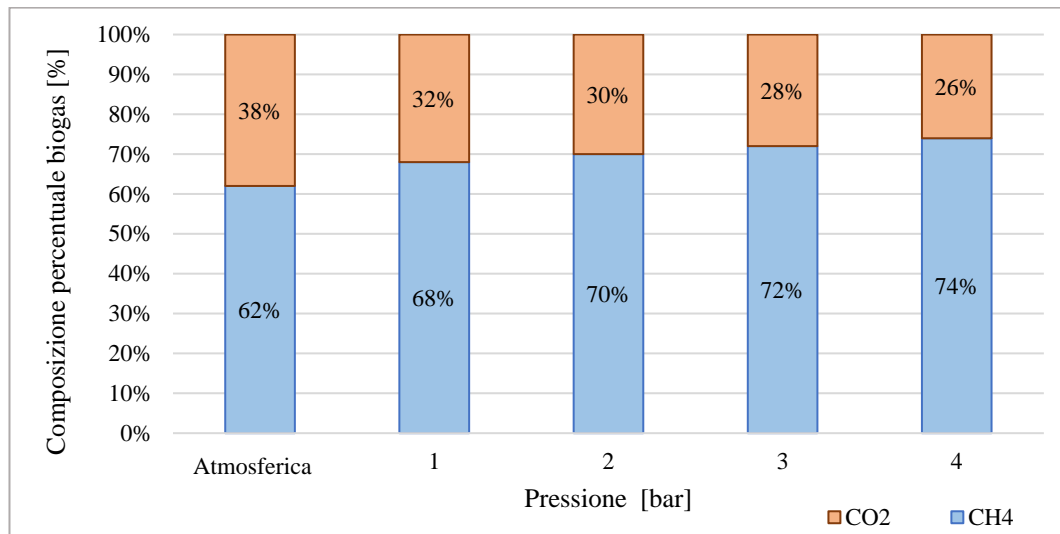
**Figura 8.65.** Produzione specifica di biogas e resa specifica in metano al variare della pressione di lavoro del reattore del carico organico volumetrico pari a 30 kgCOD/m<sup>3</sup>d.

### 8.3.5.2 Valutazione degli effetti della pressione sulla produzione di metano.

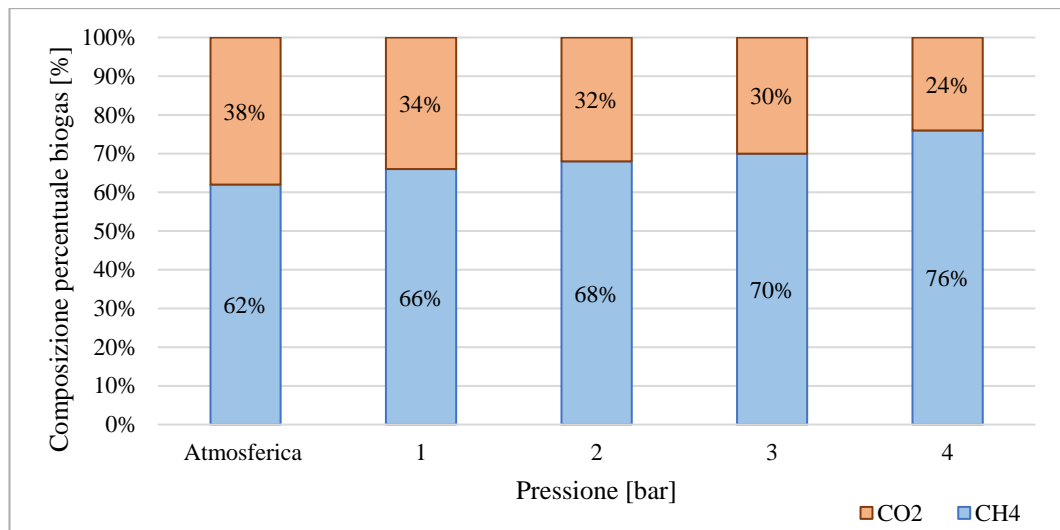
Nelle figure (Figura 8.66 e 8.67) sono riportate le percentuali volumetriche di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> riscontrate dalle produzioni di biogas per entrambi i carichi volumetrici al variare della pressione di lavoro del reattore.

Dagli istogrammi in figura è chiaramente visibile come la composizione del biogas è influenzata dall'aumento di pressione. Infatti, per il carico organico volumetrico di 20 kgCOD/m<sup>3</sup>d (Figura 8.66) si sono riscontrati aumenti della percentuale di CH<sub>4</sub> variabili tra il 62%, per la condizione a pressione atmosferica, fino al 74% ottenuto con 4 bar di pressione di lavoro del reattore. Specularmente il contenuto in CO<sub>2</sub> ha avuto un comportamento inverso; in effetti la percentuale volumetrica riscontrata

decrese al crescere della pressione di lavoro. In particolare, con una pressione di 4 bar il contenuto percentuale di  $\text{CO}_2$  è stato solo del 26%.



**Figura 8.66.** Contenuto in  $\text{CH}_4$  e in  $\text{CO}_2$  ai diversi valori di pressione per il carico organico volumetrico di  $20 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ .

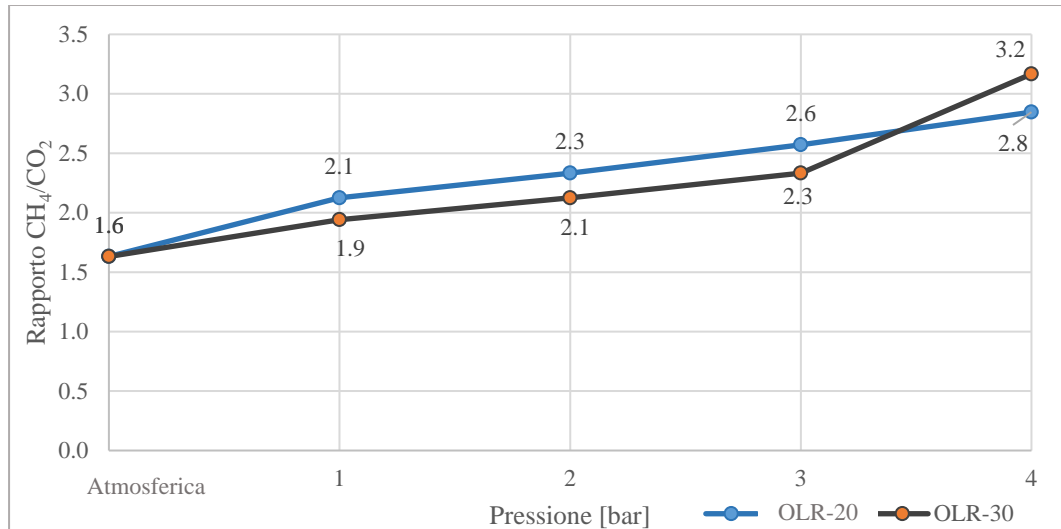


**Figura 8.67.** Contenuto in  $\text{CH}_4$  e in  $\text{CO}_2$  ai diversi valori di pressione per il carico organico volumetrico di  $30 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ .

L'andamento della composizione volumetrica del gas riscontrato con il carico di  $30 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  è risultato molto simile a quella precedente (Figura 8.67) ma con percentuali in metano inferiori. In particolare, la frazione di  $\text{CH}_4$  aumenta dal 62% al 70%, tra 0 e 3 bar, mentre a 4 bar sale al 76%.

L'effetto migliorativo dell'aumento della pressione di esercizio del reattore sulla qualità del biogas in termini di  $\text{CH}_4$  è ben riscontrabile se si analizza il rapporto tra il volume di  $\text{CH}_4$  e il volume di  $\text{CO}_2$  (Figura 8.68). Dalla figura possiamo osservare come per entrambi i carichi volumetrici studiati tale rapporto sale all'aumentare della

pressione di esercizio. In particolare, esso varia dal valore di 1.6 NL<sub>CH<sub>4</sub></sub>/NL<sub>CO<sub>2</sub></sub>, ottenuto a pressione atmosferica, fino a 2.8 NL<sub>CH<sub>4</sub></sub>/NL<sub>CO<sub>2</sub></sub>, per il carico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, ed al più elevato valore di 3.2 NL<sub>CH<sub>4</sub></sub>/NL<sub>CO<sub>2</sub></sub>, con il carico organico volumetrico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d.



**Figura 8.68.** Rapporto tra volume di CH<sub>4</sub> e volume di CO<sub>2</sub> ai diversi valori di pressione e carico organico volumetrico.

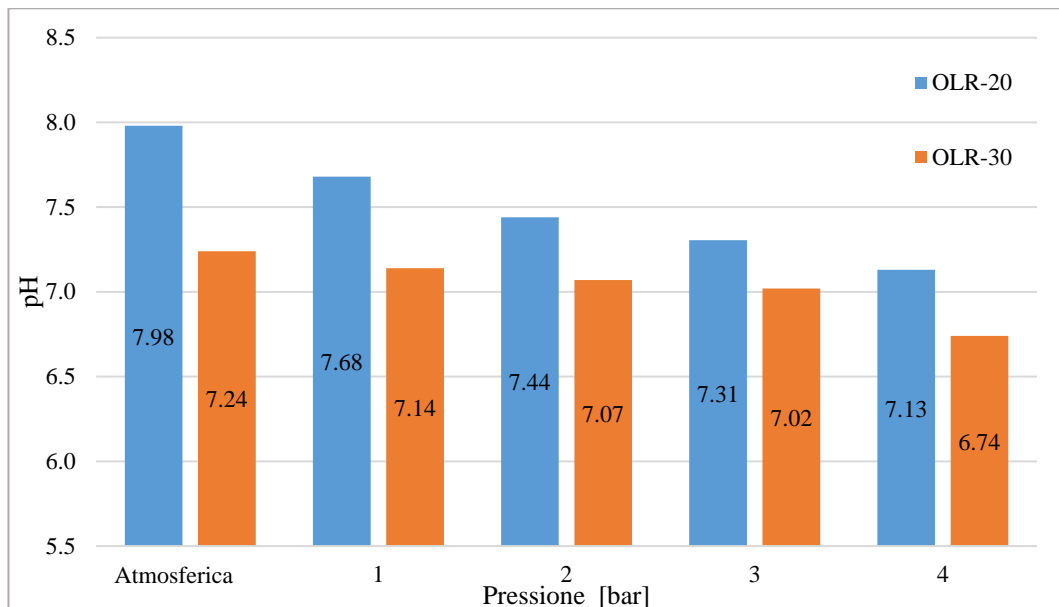
Il maggiore tenore di CH<sub>4</sub> nel biogas prodotto trova giustificazione nella minore solubilità del metano rispetto a quella della CO<sub>2</sub> all'aumentare della pressione di lavoro. Pertanto, poiché rimane in soluzione un maggior quantitativo di CO<sub>2</sub> il biogas che si ottiene risulta più ricco in CH<sub>4</sub>. Tuttavia come, discusso in precedenza, pur aumentando le percentuali di metano, le produzioni si riducono con la pressione di esercizio del processo digestivo.

### 8.3.5.3 Effetto della pressione di esercizio sui principali parametri di processo.

In figura 8.69, sono riportati i valori di pH determinati al variare della pressione del reattore e del carico organico volumetrico applicato. Si evince immediatamente come il valore di pH che s'instaura nell'ambiente di reazione è fortemente influenzato dall'aumento di pressione. La motivazione di tale riduzione è principalmente riconducibile alla maggiore solubilizzazione della CO<sub>2</sub>. Infatti, all'aumentare della pressione di lavoro nel reattore aumenta anche la pressione parziale della CO<sub>2</sub> e dunque, la quantità di biossido di carbonio solubilizzata. Ciò comporta una maggiore formazione di acido carbonico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e, dunque, la riduzione del pH.

In particolare, osserviamo come per il carico  $20 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  si passa da un valore di pH pari a 7.98, in una condizione di assenza di sovrappressione, fino ad un valore di pH pari a 7.13, con una pressione di lavoro di 4 bar.

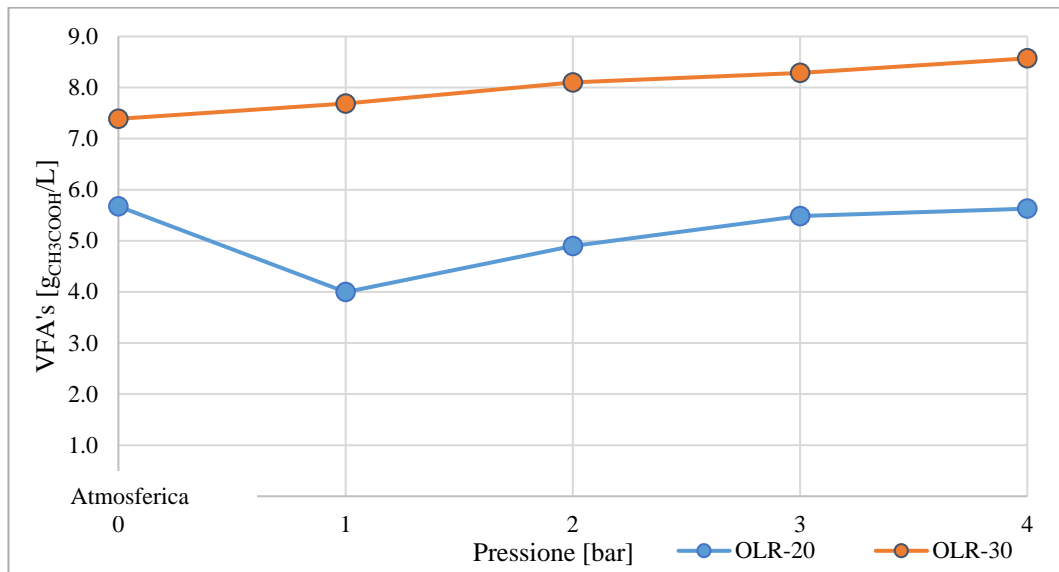
Analizzando invece i valori raggiunti con il carico  $30 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ , osserviamo valori di pH inferiori rispetto a quelli registrati con carico  $20 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ . Infatti, da un valore di 7.24, a pressione atmosferica, si passa ad un valore di 6.74 alla pressione di 4 bar. Tuttavia, il tasso di decrescita del pH risulta più lento rispetto a quello ottenuto per il carico analizzato in precedenza. Inoltre, i valori di pH più bassi sono anche giustificati dall'incremento di carico che il reattore ha subito con il passaggio dal carico organico di  $20 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  al carico di  $30 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ .



**Figura 8.69.** Valori di pH al variare del carico organico volumetrico e della pressione di esercizio del reattore.

In figura 8.70 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni degli acidi volatili per entrambi i carichi organici al variare della pressione di esercizio. Possiamo osservare come l'andamento relativo al carico di  $20 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$  inizialmente decresca, fino al valore di 1 bar, per poi crescere all'aumentare della pressione di lavoro del reattore. Tuttavia, il rateo di crescita sembra ridursi con i valori di pressione maggiori. In particolare, la concentrazione dei VFA aumenta del 23% tra 1 e 2 bar, del 12% tra 2 e 3 bar, mentre tra i 3 e 4 bar l'aumento scende al 3%. Per quanto riguarda i valori di concentrazione relativi al carico organico volumetrico di  $30 \text{ kgCOD/m}^3\text{d}$ , il trend di crescita è pressoché lineare, con valori che vanno da circa  $7.3 \text{ gCH}_3\text{COOH/L}$ , in

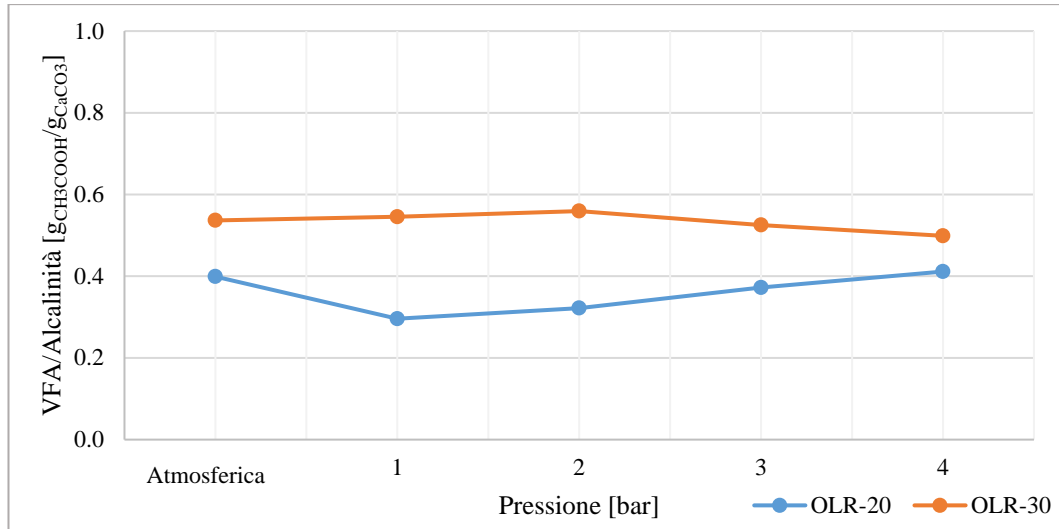
condizioni di assenza di sovrappressione, fino al valore di 8.7 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH/L</sub> alla pressione di 4 bar.



**Figura 8.70.** Andamento della concentrazione degli acidi volatili al variare del carico organico volumetrico e della pressione di esercizio del reattore.

Tuttavia, i valori di VFA determinati per entrambi i carichi organici, pur essendo piuttosto elevati, non hanno provocato instabilità al processo. Infatti, i bassi valori di pH, riscontrati all'aumentare della pressione di lavoro del reattore, sono da ascrivere esclusivamente alla maggiore solubilizzazione della CO<sub>2</sub> e non da un accumulo di acidi volatili.

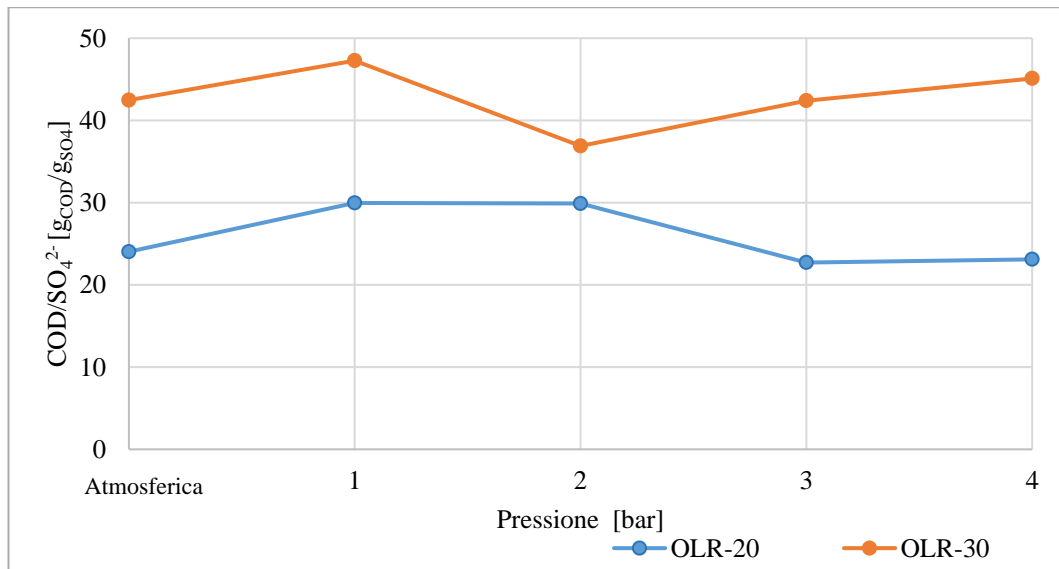
In effetti, nella figura 8.71, possiamo osservare l'andamento del rapporto VFA/alcalinità al variare dei carichi organici testati e della pressione di lavoro del reattore. Per il carico organico volumetrico di 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d si nota una leggera riduzione del rapporto VFA/Alcalinità tra la pressione di esercizio atmosferica e quella di 1bar. Successivamente, il valore del rapporto aumenta fino al valore massimo di 0.41 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> per una pressione di 4 bar. La scarsa variazione di tale parametro denota la stabilità del processo, che non ha subito particolari influenze dall'aumento della pressione di esercizio. Per il carico 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d si denota invece una certa stabilità del rapporto VFA/Alcalinità nel range tra 0.5 e 0.56 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>.



**Figura 8.71.** Andamento del rapporto tra VFA/Alcalinità al variare del carico organico volumetrico e della pressione di esercizio del reattore.

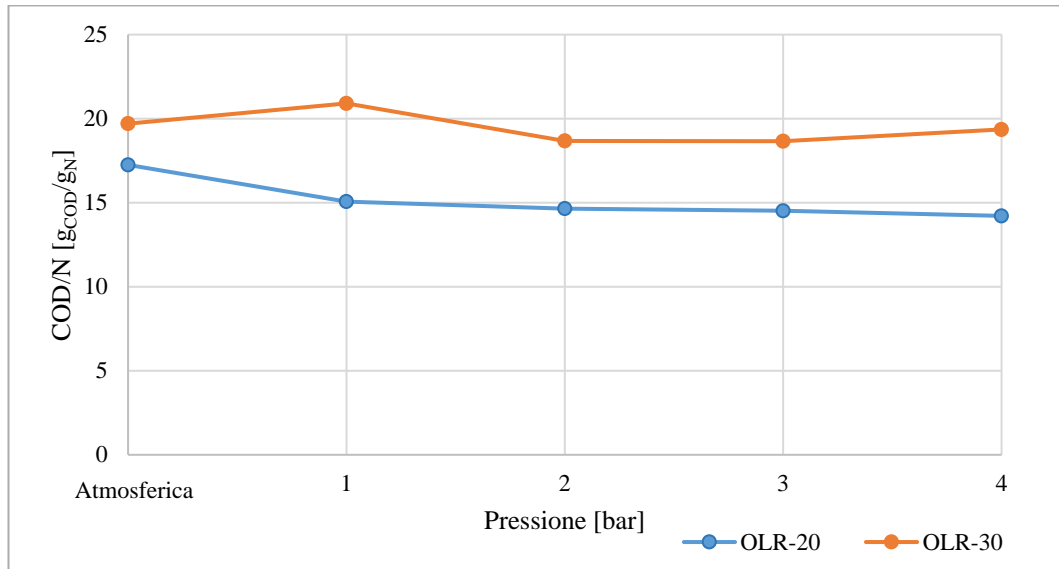
In figura 8.72 è riportato l'andamento del rapporto COD/SO<sub>4</sub> per entrambi i carichi organici volumetrici al variare della pressione di esercizio del reattore.

Dalla figura si evince come il rapporto COD/SO<sub>4</sub> non sia influenzato dalla pressione di esercizio, mantenendosi i valori nel range 37-47 g<sub>COD</sub>/g<sub>SO<sub>4</sub></sub> per il carico di 30 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d, e tra 23 e 30 g<sub>COD</sub>/g<sub>SO<sub>4</sub></sub> per il carico 20 kg<sub>COD</sub>/m<sup>3</sup>d. Come già dimostrato dai risultati dei test condotti nei due RUN precedenti l'unico effetto di variabilità sul rapporto COD/SO<sub>4</sub> è dato dal carico organico volumetrico applicato.



**Figura 8.72.** Andamento del rapporto tra COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> al variare del carico organico volumetrico e della pressione di esercizio del reattore.

Gli andamenti del rapporto tra COD/N al variare della pressione per entrambi i carichi volumetrici applicati sono riportati in figura 8.73. Anche in questo caso non si osserva variabilità tra i valori del rapporto COD/N con l'aumentare della pressione di esercizio. Più in particolare, i valori del rapporto variano tra 14.2 e 17.2  $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{N}}$  per il carico di 20  $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , e tra 19  $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{N}}$  e 21  $\text{g}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{N}}$  per il carico di 30  $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .



**Figura 8.73.** Andamento dell'azoto ammoniacale al variare del carico organico volumetrico e della pressione di esercizio del reattore.

#### 8.3.5.4 Considerazioni conclusive sui test condotti nel RUN-3.

Dei test di digestione in semicontinuo condotti nel RUN 3, si è riscontrato quanto segue:

- Per bassi valori di pressione le rese di rimozione del COD sono influenzate dal carico organico volumetrico applicato; mentre con l'aumento della pressione di esercizio oltre i 3 bar tale effetto viene meno e le rese di produzione sono solo influenzate prevalentemente dalla pressione.
- Le produzioni di biogas ottenute con i test condotti in pressione risentono delle minori efficienze di rimozione della sostanza organica e risultano inferiori a quelle ottenute a pressione atmosferica.



- Dai test è emerso comunque che l'incremento di pressione ha come effetto quello della produzione di un biogas con un più elevato tenore in CH<sub>4</sub>. In particolare si sono registrate produzioni di CH<sub>4</sub> fino al 76%.
- L'incremento della pressione ha avuto anche l'effetto di ridurre il valore del pH per effetto di una maggiore solubilizzazione della CO<sub>2</sub>. Non si sono riscontrati effetti dell'incremento di pressione sugli altri parametri operativi del processo.

## 8.4 FASE-2: Sviluppo del sistema integrato

Uno degli obiettivi principali delle sperimentazioni condotte durante il triennio di dottorato è stato quello di sviluppare un innovativo processo integrando sinergicamente tra loro tre diverse tecnologie di trattamento, in modo da consentire una valorizzazione completa della biomassa umida in ingresso. In particolare, il trattamento integrato proposto si articola in una prima fase di digestione anaerobica, a valle della quale si prevede un processo di gassificazione per l'upgrading del digesto ed un ulteriore step per il recupero dei nutrienti. Dopo aver analizzato i risultati dei test di digestione anaerobica eseguiti con le biomasse agroindustriali, verranno ora esposti i risultati relativi ad i test di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche ed i test di recupero dei nutrienti.

### 8.4.1 Caratterizzazione dei digestati dei Mix-1 e Mix-2 prima dell'esecuzione dei test di SCWG.

Il trattamento di gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche (SCWG) è stato effettuato successivamente ai test di digestione anaerobica sui digestati ottenuti per i Mix-1 e Mix-2. Prima dell'esecuzione dei test di gassificazione entrambi i digestati sono stati completamente caratterizzati ed i risultati sono riassunti nella tabella seguente (Tabella 8.29).

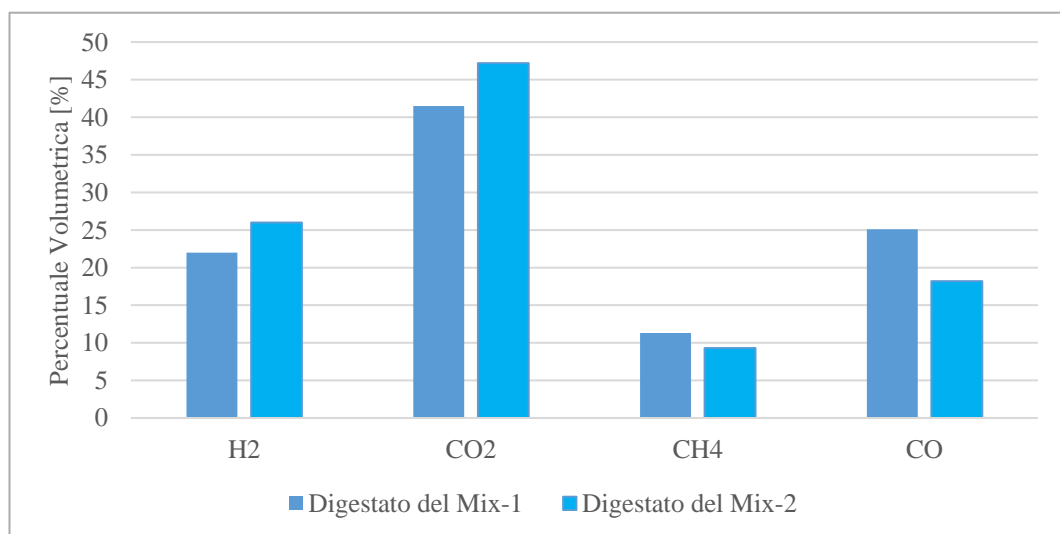
<b>Analita</b>	<b>U.M.</b>	<b>Digestato Mix-1</b>	<b>Digestato Mix-2</b>
<i>pH</i>	-	8.2	5
<i>Conducibilità</i>	<i>[mS/cm]</i>	16.3	18.2
<i>COD</i>	<i>[g/Kg]</i>	30.4	82.5
<i>ST</i>	<i>[g/Kg]</i>	45.9	95.1
<i>SV</i>	<i>[g/Kg]</i>	20.5	57.3
<i>ST [%TQ]</i>	<i>[%]</i>	4.6	9.5
<i>SV [%TQ]</i>	<i>[%]</i>	2	5.7
<i>SV [%ST]</i>	<i>[%]</i>	44.5	60.25
<i>TNK</i>	<i>[g/Kg]</i>	2.25	2.68
<i>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	<i>[g/L]</i>	1.468	1.196
<i>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>	<i>[g/L]</i>	1.128	0.988
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>[g/L]</i>	1.31	0.602
<i>K<sup>+</sup></i>	<i>[g/L]</i>	1.71	2.61
<i>Mg<sup>2+</sup></i>	<i>[g/L]</i>	0.32	0.41
<i>Ca<sup>2+</sup></i>	<i>[g/L]</i>	0.37	0.55
<i>Alcalinità</i>	<i>[gCaCO<sub>3</sub>/L]</i>	17.67	15.13
<i>VFA</i>	<i>[gCH<sub>3</sub>COOH/L]</i>	3.49	61.45
<i>VFA/Alcalinità</i>	-	0.19	4.06
<i>COD/N</i>	-	13.51	30.8
<i>N/P</i>	-	2	2.71

**Tabella 8.29.** Caratterizzazione digestati dei Mix-1 e Mix-2 prima dell'esecuzione dei test di gassificazione idrotermica.

Dall'analisi della tabella si riscontra come il digestato ottenuto dal Mix-2 presenti una concentrazione di solidi totali più elevata rispetto al Mix-1, con un valore di circa 95 g/kg a fronte di 45.9 g/kg. Anche la concentrazione di COD risulta maggiore, con valori di doppi rispetto a quelli ottenuti nel Mix-1. Infine, analizzando il contenuto in solidi volatili, osserviamo come il valore relativo al Mix-2, pari a 57.3 gsv/kg risulta circa 2.7 volte quello del Mix-1. I risultati ottenuti sono attribuibili alla maggiore concentrazione iniziale di sostanza organica ed alla minore efficienza del processo anaerobico riscontrata con il Mix-2.

#### 8.4.1.1 Performance dei test di gassificazione idrotermica (SCWG).

I test di gassificazione in condizioni di acqua supercritica sono stati condotti fissando la temperatura di processo a 450 °C e la pressione di esercizio pari a 250 bar. Mediante tali prove si è mirato a valutare le produzioni di syngas potenzialmente ottenibili dai due digestati, caratterizzati da un carico organico differente. Durante il processo di gassificazione intervengono diverse tipologie di reazioni come lo steam reforming, il water gas-shift ed infine la metanazione, [15,16]. Tali reazioni hanno come prodotto principale un gas di sintesi detto anche syngas. Nelle nostre sperimentazioni gassificando i due digestati alla temperatura di reazione di 450 °C e alla pressione di 250 bar abbiamo ottenuto un syngas composto essenzialmente da CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. In figura 8.74 sono riportate le percentuali volumetriche e la composizione dei syngas ottenuti.



**Figura 8.74.** Composizione del syngas ottenuto dalla gassificazione dei digestati dei Mix-1 e Mix-2.

Osservando il grafico possiamo affermare che entrambi i digestati sono stati efficacemente gassificati senza necessità di effettuare delle diluizioni preventive. Le percentuali volumetriche dei prodotti di gassificazione sono risultate paragonabili per i due campioni di digestato analizzati. Nello specifico, per il Mix-1, il syngas è formato dal 22% da H<sub>2</sub>, dal 25% di CO, dal 11% di CH<sub>4</sub> e dal 42% di CO<sub>2</sub>. Per il Mix-2 il gas ottenuto ha mostrato una composizione del 26% di H<sub>2</sub>, del 18% di CO, del 9% di CH<sub>4</sub> e dal 47% di CO<sub>2</sub>. Dalla conoscenza delle percentuali volumetriche è stato possibile stimare il potere calorifico inferiore del syngas prodotto di ciascuno dei due digestati gassificati. Il calcolo del potere calorifico di ciascuno dei costituenti la miscela di syngas è stato effettuato secondo la relazione:

$$8.8 \quad PCI_{elemento} = \frac{\Delta H_{elemento} * V_{elemento}}{V_{molare-elemento}}$$

Dove

- $\Delta H_{elemento}$  è il calore prodotto dalla combustione di 1 mole dell'elemento [kJ/mol].
- $V_{elemento}$  sono i litri del singolo elemento contenuti in 1Nm<sup>3</sup> di miscela [L].
- $V_{molare-elemento}$  rappresenta il volume occupato da 1 mole di singolo elemento [L].

Una volta noti i singoli poteri calorifici degli elementi gassosi che partecipano alla combustione il potere calorifico complessivo è dato da:

$$8.9 \quad PCI_{Complessivo} = PCI_{H_2} + PCI_{CO_2} + PCI_{CH_4} + PCI_{CO}$$

Il contributo legato alla CO<sub>2</sub> risulta nullo poiché non contribuisce alla combustione in quanto è già al suo stadio massimo di ossidazione. Pertanto, il potere calorifico inferiore stimato dei singoli elementi costituenti la miscela e quello complessivo del syngas di ciascun Mix è riassunto nelle tabelle 8.30-8.31.

Elemento	Syngas prodotto dal digestato del Mix-1					
	% volumetrica	$\Delta H$	$V_{molare}$ (T=273.15K) (P=1 atm)	$V_{elemento}$ in 1m <sup>3</sup> di syngas	PCI elemento	PCI complessivo
	%	kJ/mol	L	L/m <sup>3</sup>	MJ/m <sup>3</sup>	MJ/m <sup>3</sup>
H <sub>2</sub>	22%	-242	22.4	220	2.4	9.5
CO <sub>2</sub>	42%	/	22.4	420	/	
CH <sub>4</sub>	11%	-801	22.4	110	3.9	
CO	25%	-283	22.4	250	3.2	

**Tabella 8.30.** Tabella di calcolo del potere calorifico inferiore del syngas prodotto dalla gassificazione idrotermica del digestato del Mix-1.

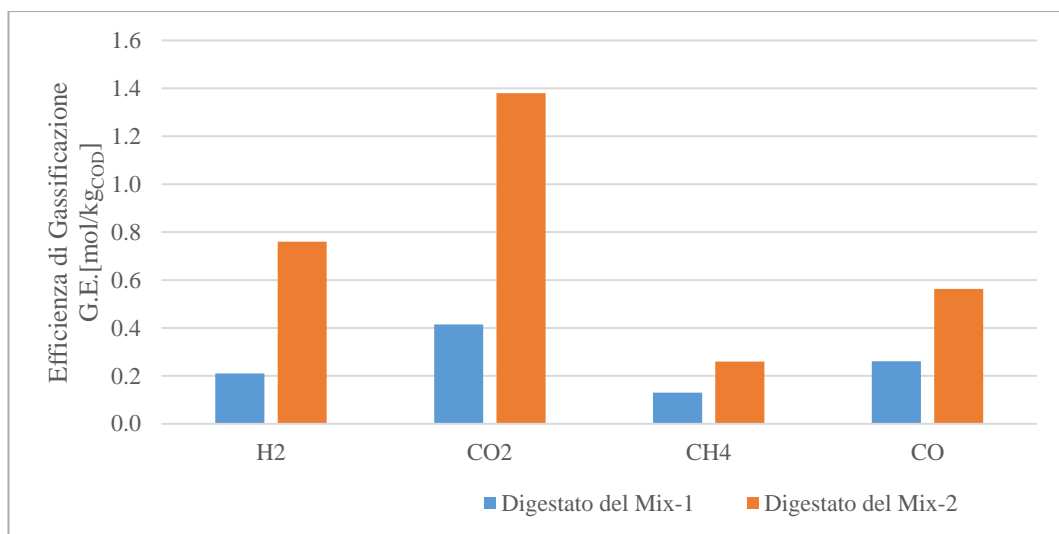
Elemento	Syngas prodotto dal digestato del Mix-2					
	% volumetrica	$\Delta H$	$V_{\text{molare}}$ ( $T=273.15K$ ) ( $P=1 \text{ atm}$ )	$V_{\text{elemento in}}$ $1\text{m}^3$ di syngas	PCI elemento	PCI complessivo
	%	kJ/mol	L	L/m <sup>3</sup>	MJ/m <sup>3</sup>	MJ/m <sup>3</sup>
H <sub>2</sub>	26%	-242	22.4	260	2.8	8.3
CO <sub>2</sub>	47%	/	22.4	470	/	
CH <sub>4</sub>	9%	-801	22.4	90	3.2	
CO	18%	-283	22.4	180	2.3	

**Tabella 8.31.** Tabella di calcolo del potere calorifico inferiore del syngas prodotto dalla gassificazione idrotermica del digestato del Mix-2.

Dal calcolo risulta che il syngas prodotto dalla gassificazione del digestato del Mix-1 raggiunge un valore di 9.5 MJ/m<sup>3</sup>, mentre quello del Mix-2 di 8.3 MJ/m<sup>3</sup>. Il minore valore del potere calorifico inferiore di quest'ultimo è imputabile principalmente al minore quantitativo di CH<sub>4</sub> prodotto a discapito di un più alto valore di CO<sub>2</sub>.

Sebbene le percentuali volumetriche, la composizione ed il potere calorifico del syngas siano confrontabili tra i due Mix, analizzando le efficienze globali di gassificazione emergono le prime differenze. Infatti, in accordo con altri studi condotti e presenti in letteratura [17], i nostri test hanno dimostrato che le caratteristiche delle matrici sottoposte a gassificazione influiscono sulle performance di processo e sui quantitativi molari dei gas prodotti.

In figura 8.75 sono riportate le efficienze globali di gassificazione per entrambi i Mix sottoposti al trattamento idrotermico.



**Figure 8.75.** Resa in syngas ottenuta dalla gassificazione idrotermica dei digestati dei Mix-1 e Mix-2

Dalla figura è possibile osservare come il Mix-2 abbia avuto una resa in termini di moli prodotte notevolmente maggiore rispetto al Mix-1. Questo principalmente si è verificato a causa del maggior carico organico in termini di COD e solidi del Mix-2. Particolarmente rilevante per il Mix-2 è risultata la produzione di idrogeno con un valore di circa 4 volte superiore rispetto a quello ottenuto per il Mix-1. Anche considerando i quantitativi di metano prodotti osserviamo come questi risultino per il Mix-2 superiori di circa 2.5 volte rispetto al Mix-1.

Chiaramente le migliori efficienze sono imputabili al maggiore carico organico del Mix-2. Ciò appare più evidente calcolando le efficienze globali di gassificazione (GGE) secondo la relazione:

$$Eq. 8.10 \quad GGE \left[ \frac{g}{kg_{COD}} \right] = \frac{\text{massa di syngas [g]}}{\text{massa di carico organico alimentato [kg}_{COD}]}$$

Dalla relazione per il Mix-2 si riscontra un valore di GGE pari a 56.5 g/kg<sub>COD</sub> mentre per il Mix-1 tale efficienza si è ridotta ad un valore di 31 g/kg<sub>COD</sub>

Conoscendo la massa molare del syngas prodotto è possibile definire la resa specifica in gas mediante la relazione seguente:

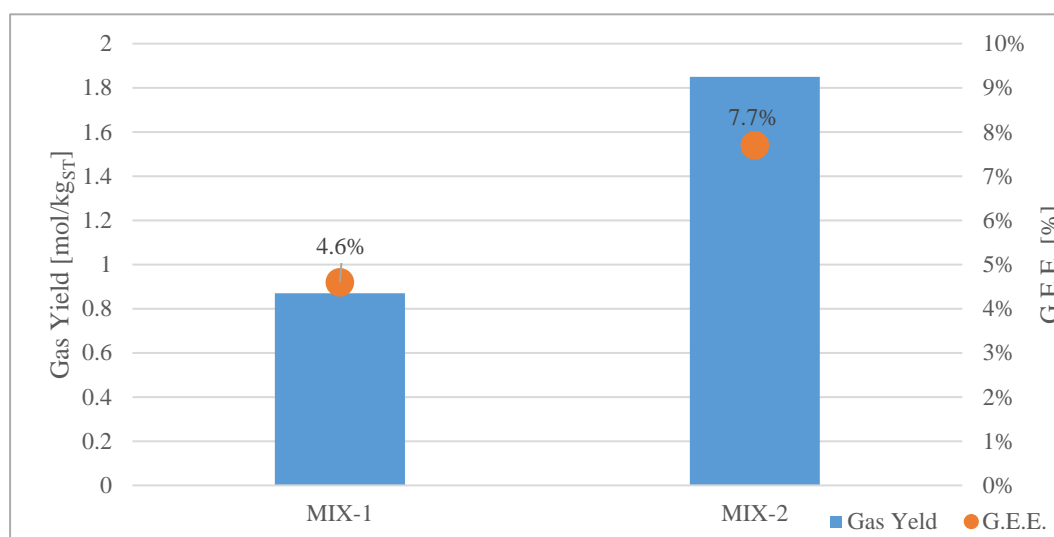
$$Eq. 8.11 \quad Gas Yield \left[ \frac{mol}{kg_{ST}} \right] = \frac{\text{moli di syngas [mol]}}{\text{digestato alimentato [kg}_{ST}]}$$

In figura 8.76 sono riportati l'efficienza globale di gassificazione, calcolata secondo l'equazione (Eq. 8.10), la resa complessiva del syngas, calcolata secondo l'equazione (Eq. 8.11). Dall'analisi del grafico è possibile osservare chiaramente come la resa in syngas sia strettamente correlata al contenuto di solidi totali della matrice gassificata. Infatti, il valore ottenuto dal digestato del Mix-2, caratterizzato da un contenuto di solidi totali del 9.5%, è risultato essere 1.8 volte maggiore di quello del Mix-1 che presentava un contenuto di solidi del 4.6%.

Basandoci sui risultati ottenuti possiamo affermare che un più elevato contenuto di solidi totali e di COD produce un miglioramento delle performance di gassificazione,

principalmente a causa di una migliore conversione in syngas durante il processo idrotermico.

Generalmente il processo di gassificazione supercritica è tanto più efficiente quanto più è alto il contenuto di acqua del campione. Pertanto, alcuni dei risultati ottenuti durante la campagna d'indagine potrebbero sembrare in controtendenza con i dati riportati in letteratura [17,18,19]. Tuttavia, i dati disponibili di studi precedenti sono principalmente riferiti alla gassificazione idrotermica di matrici sintetiche composte da un solo elemento. Nel caso in esame, invece, si è effettuato il trattamento idrotermico su digestati, notoriamente considerati reflui particolarmente complessi ed eterogenei.



**Figure 8.76.** Efficienza globale di gasificazione (G.G.E.) e resa globale in syngas (Gas Yield) determinate per entrambi Mix sottoposti al trattamento idrotermico.

Nel nostro caso la produzione di syngas è influenzata prevalentemente dal carico organico caratteristico di ciascuno dei due digestati e dalla tipologia di composti organici presenti.

A conferma di tale ipotesi i dati mostrano come il digestato del Mix-1, caratterizzato da un contenuto di solidi inferiore e conseguentemente da un contenuto acquoso maggiore, ha avuto le performance di gassificazioni peggiori. Questo perché qualitativamente il Mix-1, proveniente da una digestione con migliori performance, era caratterizzato da sostanza organica più complessa, ricca in composti refrattari. Ciò, probabilmente, ha ridotto la resa di gassificazione rispetto a quella rilevata sul digestato del Mix-2. Analizzando la composizione dei Mix di partenza si nota, inoltre, come il Mix-2 sia caratterizzato da concentrazioni più elevate di metalli

alcalini quali il potassio, calcio e magnesio elementi, questi, che hanno potuto influire positivamente sull'efficienza di gassificazione. In ogni caso, dai risultati ottenuti emerge chiaramente che la gassificazione diretta dei digestati è tecnicamente possibile e porta ad una valorizzazione efficace del rifiuto. Infatti, con la gassificazione idrotermica dei digestati non vi è la necessità di effettuare la separazione solido-liquido che invece viene eseguita preventivamente a tutte le altre tecnologie attualmente disponibili [35,36] quali i processi di nano e ultra filtrazione ed [37] processi di ossidazione avanzata [38,39] che consentono ottime performance di rimozione degli inquinanti ma con costi operativi molto elevati legati agli investimenti impiantistici iniziali e all'utilizzo di grandi quantità di reattivi [35]. Inoltre, poiché tali processi agiscono solo dal punto di vista depurativo non consentono una ulteriore valorizzazione energetica del digestato con una conseguente perdita dal punto di vista economico-gestionale.

La gassificazione idrotermica, seppur caratterizzata da elevati costi impiantistici iniziali, consente di depurare completamente il digestato in ingresso ottenendo un refluo che non necessita di ulteriori trattamenti [41]. Inoltre, come dimostrato da recenti studi presenti in letteratura, se il processo è applicato recuperando tutto il calore prodotto mediante una serie di scambiatori di calore, esso risulta economicamente conveniente nel trattamento di biomasse umide con un contenuto di solidi maggiore del 10%, quali sono i digestati [42,43,44].



### 8.4.2 Recupero del fosforo dalle frazioni liquide dei digestati gassificati in condizioni supercritiche.

Terminato lo studio sulla gassificazione, le frazioni liquide ottenute sono state sottoposte alle prove di recupero dei nutrienti. Inizialmente i liquidi gassificati sono stati caratterizzati al fine di conoscere le caratteristiche chimico-fisiche necessarie per la programmazione dei test di recupero. Successivamente, sono stati effettuati i test di recupero del fosforo sotto forma di struvite potassica o MPP (magnesio potassio fosfato esaidrato,  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ), valutandone le rese di recupero. Infine, per verificare la purezza dei cristalli di MPP recuperati, la frazione solida precipitata durante i test è stata sottoposta ad analisi microscopica al SEM.

#### 8.4.2.1 Caratterizzazione frazioni liquide dei gassificati

In tabella (Tabella 8.32) sono riportati i risultati della caratterizzazione delle frazioni liquide in uscita dalla gassificazione. Dall'analisi dei dati è possibile osservare come entrambi i campioni siano caratterizzati da valori di COD estremamente bassi, pari a 155 mg/L per la frazione liquida derivante dal digestato del Mix-1 e 180 mg/L per quella del Mix-2.

Analita	U.M.	<i>Frazione liquida gassificata, Mix-1</i>	<i>Frazione liquida gassificata, Mix-2</i>
pH	-	11.9	11.88
Conducibilità	ms/cm	31.7	34.5
COD	g/kg	0.15	0.181
ST	g/kg	28.5	30.7
SV	g/kg	0.14	0.17
ST [%TQ]	%	2.85	3.07
SV [%TQ]	%	0.014	0.017
SV [%ST]	%	0.5	0.55
TNK	g/kg	-	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	g/L	-	-
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	g/L	0.462	0.503
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	g/L	0.592	0.534
K <sup>+</sup>	g/L	1.81	2.82
Mg <sup>2+</sup>	g/L	0.036	0.028
Ca <sup>2+</sup>	g/L	0.07	0.08
Alcalinità	g <sub>CaCO3</sub> /L	18.48	19.33
VFA	g <sub>CH3COOH</sub> /L	-	-
VFA/Alcalinità	-	-	-
COD/N	-	-	-
N/P	-	-	-

**Tabella 8.32.** Caratterizzazione delle frazioni liquide dei digestati dei due Mix in uscita dalla gassificazione idrotermica in condizioni supercritiche.

Tali valori risultano essere di poco al disopra dei limiti normativi italiani, fissato a 125 mg/L, e necessiterebbero di blandi ulteriori trattamenti per rimuoverne parte del carico organico e poterli sversare direttamente nei corpi idrici superficiali [20,21,22]. Infine, considerando, infine, le concentrazioni di nutrienti, osserviamo come il contenuto di azoto ammoniacale risulti completamente trascurabile. Il motivo di tali basse concentrazioni è principalmente imputabile alla conversione, durante il processo di gassificazione, dell'azoto ammoniacale in ammoniaca gassosa ed allo strippaggio di quest'ultima favorito dai valori alcalini di pH.

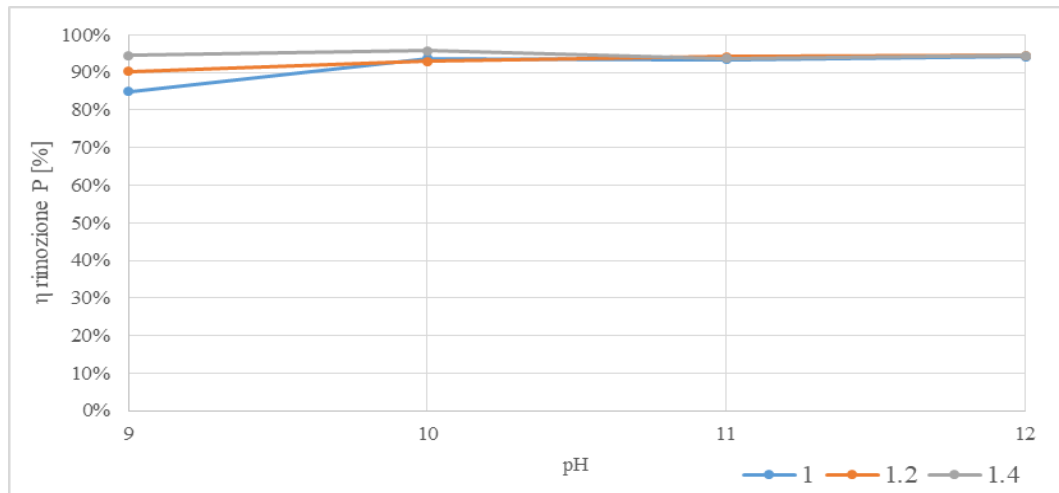
Per quanto riguarda invece il fosforo sono state rilevate concentrazioni di circa 460 mg/L nella frazione liquida gassificata del Mix-1 e circa 500 mg/L nella frazione liquida del Mix-2. Pertanto, vista la preponderanza di tale elemento, l'ultima fase del trattamento integrato ha previsto il suo recupero sotto forma di struvite potassica.

#### **8.4.2.2 Performance dei test di recupero del fosforo**

Le finalità delle sperimentazioni condotte sono state quelle di definire il valore ottimale di pH e del rapporto molare Mg/P per permettere un'efficace precipitazione della struvite potassica. I test sono stati effettuati testando quattro valori di pH compresi tra 9 e 12, e rapporti molar Mg/P pari a 1, 1.2 e 1.4.

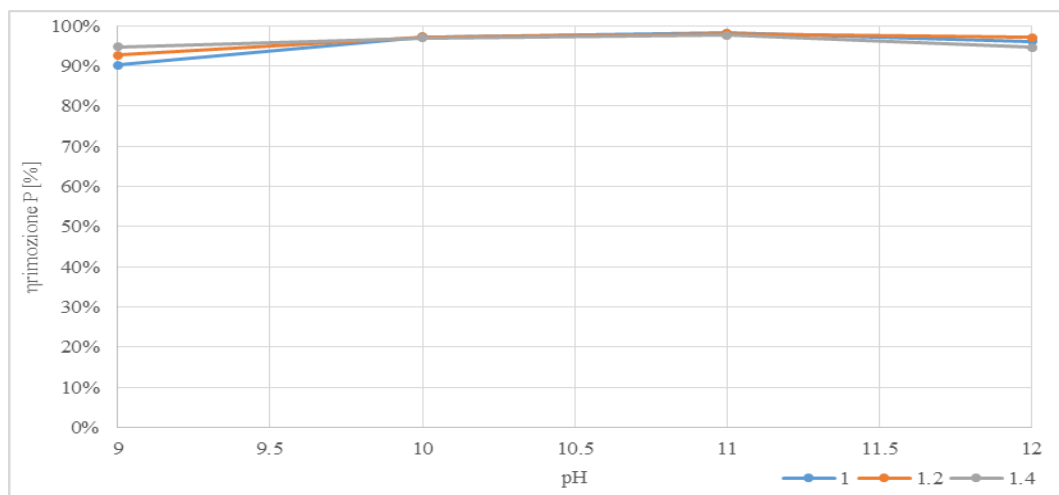
Nei test non è stato necessario aggiungere una fonte di potassio perché durante la fase di digestione anaerobica si era utilizzato  $\text{KHCO}_3$  per correggere il contenuto alcalino dei due Mix. Pertanto, in uscita dalla gassificazione, per entrambi i Mix, il rapporto tra K/P era superiore al valore unitario richiesto per la formazione della struvite. In effetti, per la frazione liquida del Mix-1 è stato rilevato un valore  $\text{K/P}=3$  mentre si è osservato un valore  $\text{K/P}=2$  per la frazione liquida del Mix-2.

Nelle figure 8.77 e 8.78 sono riportate le efficienze di rimozione del fosforo al variare del rapporto molare Mg/P ed al variare del pH per entrambe le frazioni liquide gassificate. Come è possibile osservare, per il rapporto molare Mg/P pari a 1 si ottengono efficienze di rimozione del fosforo comprese tra l'85% a pH 9 ed il 94% a pH 10 (Figura 8.77). Per tale rapporto molare, con gli altri valori di pH non si osservano variazioni significative dell'efficienza di rimozione. Considerando il rapporto molare Mg/P pari a 1.2 si osserva un'efficienza di rimozione vicina al 90% a pH 9 che tende ad aumentare all'aumentare del valore di pH. Infine, considerando il rapporto Mg/P pari a 1.4, gli abbattimenti per tutti i pH testati sono risultati superiori al 95%.



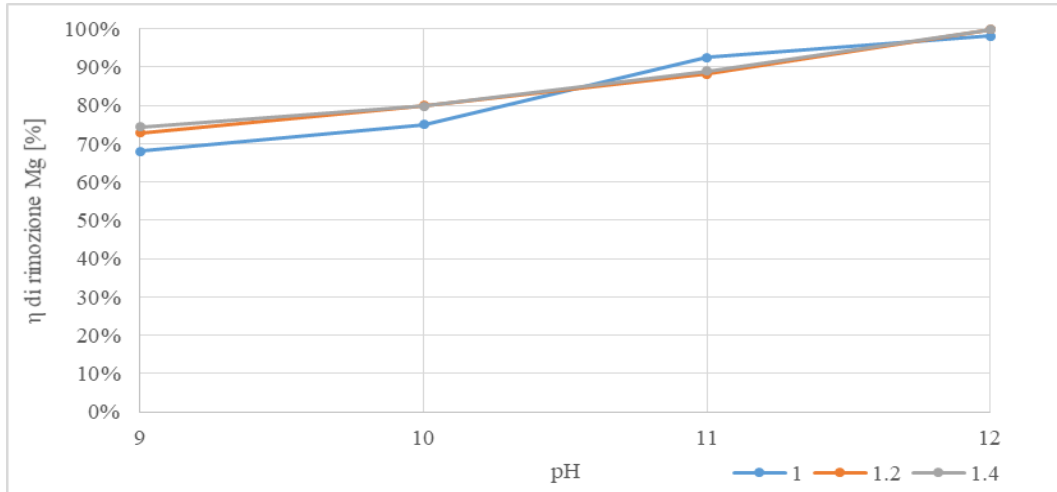
**Figura 8.77.** Efficienze di rimozione del fosforo(P) per la frazione liquida gassificata del digestato del Mix-1.

Per i test effettuati sulla frazione liquida gassificata proveniente dal digestato del Mix-2, sono stati ottenuti risultati molto simili a quelli ottenuti sul gassificato del digestato del Mix-1 (Figura 8.78). Le curve sperimentali mostrano come il dosaggio di magnesio abbia influenza sulla rimozione del fosforo solamente per pH inferiori a 10 e che oltre tale valore di pH l'efficienza di rimozione non risenta dalla maggiore disponibilità di magnesio. Sulla base di tali risultati è possibile identificare con il pH 10 ed il rapporto Mg/P pari a 1 le migliori condizioni di processo.



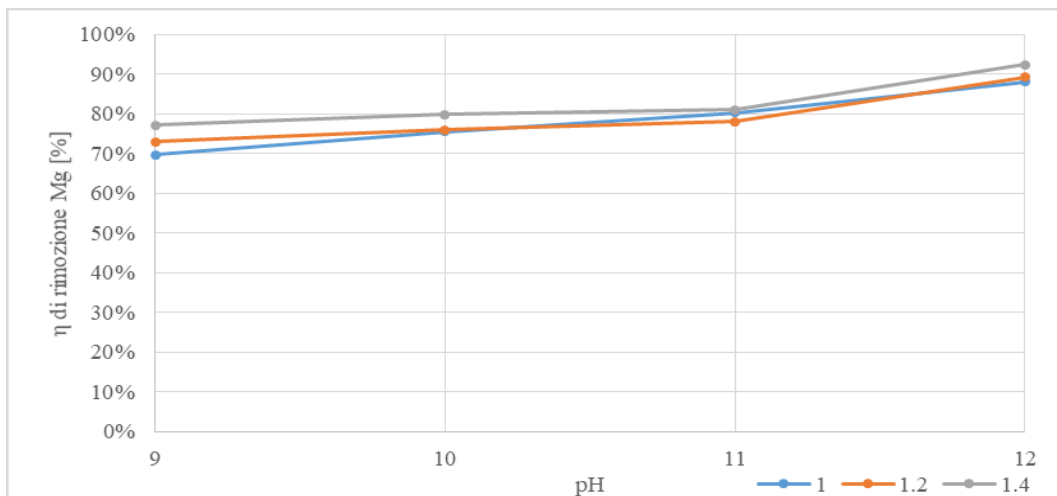
**Figura 8.78.** Efficienze di rimozione del fosforo(P) per la frazione liquida gassificata del digestato del Mix-2.

Nelle figure 8.79-8.80 sono riportate le efficienze di recupero del magnesio dosato per indurre la precipitazione della struvite. Dall'analisi dei grafici si evidenzia come a pH 9 e 10 l'efficienza di recupero del magnesio sia significativamente inferiore rispetto a quella raggiunta per il fosforo. Le maggiori rese di recupero del fosforo, rispetto a quelle rilevate per il magnesio, suggeriscono la formazione di altri sali insolubili a base di fosfati, quali i fosfati di calcio, in accordo con quanto riportato in precedenti studi [23,24,25].



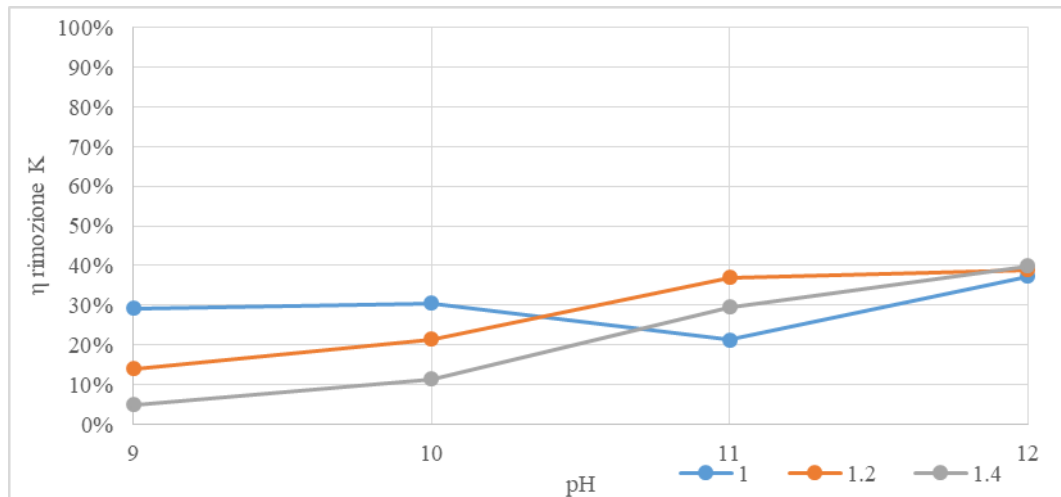
**Figura 8.79.** Efficienze di rimozione del magnesio (Mg) per la frazione liquida gassificata del digestato del Mix-1.

L'abbattimento del magnesio cresce all'aumentare del pH raggiungendo valori del 90% per pH superiori a 11. Ciò è attribuibile alla sua precipitazione sotto forma di idrossido (MgOH). Il comportamento della frazione liquida del Mix-2 è analogo a quello ottenuto per il Mix-1 ma con rese di rimozione leggermente inferiori (Figura 8.80).

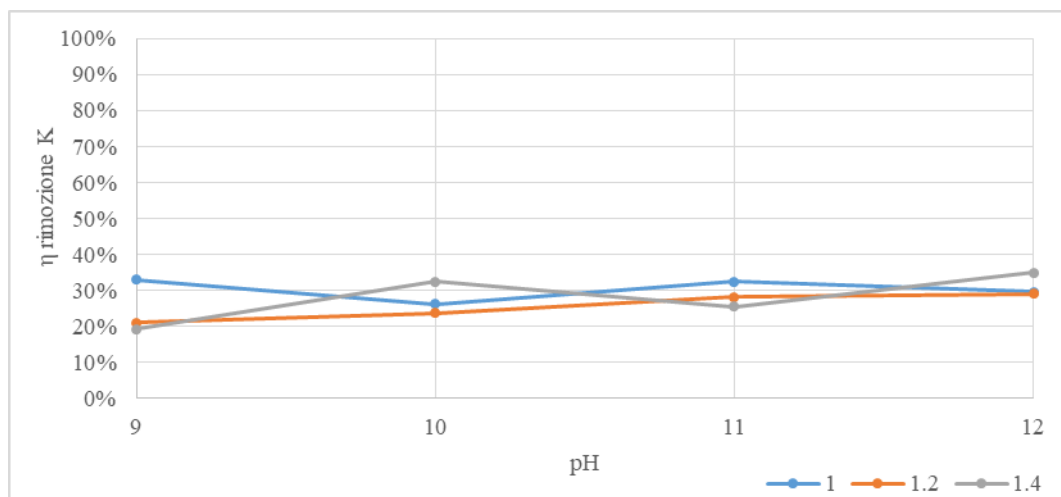


**Figura 8.80.** Efficienze di rimozione del magnesio (Mg) per la frazione liquida gassificata del digestato del Mix-2.

Infine nelle figure 8.81-8.82 sono riportate le efficienze di rimozione del potassio nei vari test condotti. Per entrambe le frazioni liquide la percentuale di rimozione del potassio aumenta all'aumentare del pH testato, indipendentemente dal rapporto molare di Mg/P. Le basse efficienze di rimozione sono chiaramente attribuibili all'eccesso di potassio nei campioni sottoposti al trattamento. Tale elevato quantitativo, come spiegato in precedenza, è riconducibile all'aggiunta di  $\text{KHCO}_3$  a monte dei test di digestione per la correzione dell'alcalinità.

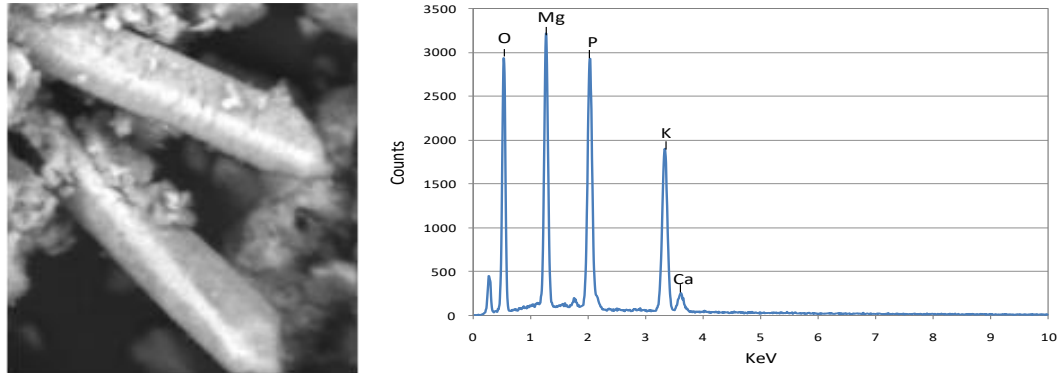


**Figura 8.81.** Efficienze di rimozione del potassio (K) per la frazione liquida gassificata del digestato del Mix-1.

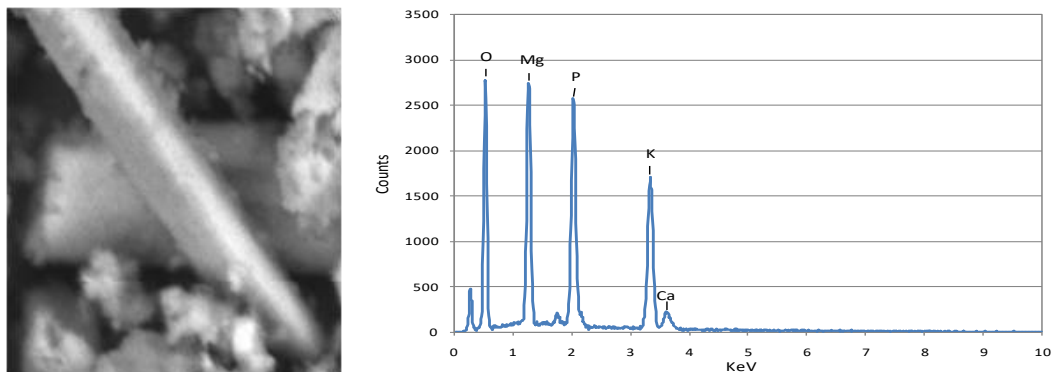


**Figura 8.82.** Efficienze di rimozione del potassio (K) per la frazione liquida gassificata del digestato del Mix-2.

Dopo la conclusione dei test di precipitazione, la fase solida recuperata dei test condotti a pH 10 e con un rapporto molare Mg/P pari a 1 è stata analizzata al microscopio elettronico (SEM). I risultati ottenuti per entrambi i campioni provenienti dalle frazioni liquide gassificate dei digestati dei Mix-1 e 2 mostrano la presenza di cristalli puri di struvite potassica (Figure 8.83-8.84).



**Figura 8.83.** Immagine spettro ottenuti al microscopio elettronico SEM per il campione di struvite potassica precipitate dal gassificato del digestato del Mix-1.



**Figura 8.84.** Immagine spettro ottenuti al microscopio elettronico SEM per il campione di struvite potassica precipitate dal gassificato del digestato del Mix-2.

Lo spettro EDS mostra cristalli composti da magnesio (Mg), potassio (K), fosforo (P) e ossigeno (O) con tracce di calcio (Ca) e silicio (Si) < 4%. Inoltre, secondo l'analisi EDS, la massa molare media misurata per il campione proveniente dal Mix-1 corrisponde ad un rapporto Mg/K/P pari a 1/1/1.03, mentre è pari a 1/1/1.06 per il Mix-2. Entrambi i valori determinati risultano in linea con il rapporto stechiometrico Mg/K/P pari a 1/1/1 con cui sono stati eseguiti i test di precipitazione.

Il quantitativo leggermente superiore di fosforo, rispetto a quello del magnesio e del potassio, conferma la formazione di altri composti a base di fosfati.

I risultati dei test hanno dimostrato l'efficacia del trattamento di rimozione del fosforo e del suo recupero come fosfato di potassio e magnesio. Le condizioni operative identificate ( $\text{pH} = 10$ ,  $\text{Mg} / \text{P} = 1$ ) sono particolarmente vantaggiose nel trattamento dei campioni gassificati idrotermicamente. Infatti, a valle della fase di gassificazione, il pH raggiunge valori compresi tra 10 e 11, dunque ottimali per il trattamento di precipitazione. Ciò, chiaramente, evita l'aggiunta di reagenti per la correzione del pH. Inoltre, il basso contenuto di solidi sospesi facilita il recupero della struvite dal campione trattato. Infatti, una semplice fase di sedimentazione per 15 minuti consente la completa separazione del precipitato.

#### **8.4.3 Considerazioni conclusive delle prove condotte di processo integrato: SCWG- Recupero nutrienti.**

Dai test condotti per lo sviluppo del sistema integrato tra gassificazione idrotermica supercritica e recupero dei nutrienti, possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- I risultati ottenuti della gassificazione idrotermica dei digestati hanno dimostrato l'effettiva applicabilità di tale processo. Ciò che è maggiormente emerso dalle prove è l'importanza sulle rese di gassificazione del carico organico delle matrici. Infatti, i test condotti con il Mix-2, caratterizzato da un maggiore carico organico, mostrano un'alta efficienza di gassificazione, pari a  $56.6 \text{ g}_{\text{syngas}}/\text{kgCOD}$ , ed un'elevata resa in gas, pari a  $1.8 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{ST}}$ . Tuttavia, anche le rese di gassificazione del Mix-1 sono risultate soddisfacenti, seppur inferiori a quelle del Mix-2.
- I risultati dei test di precipitazione hanno dimostrato la possibilità di recuperare efficacemente il contenuto di fosforo dalle frazioni liquide in uscita dalla gassificazione. La migliore condizione di recupero si è ottenuta a pH 10 con un rapporto molare Mg/P pari a 1, raggiungendosi rese superiori al 90% con dosaggi di magnesio estremamente bassi. Il basso utilizzo di reattivi per il recupero del fosforo è stato favorito anche dal pH alcalino che caratterizzava entrambe le frazioni liquide gassificate. Dalle analisi eseguite al microscopio elettronico è stato dimostrato che il solido cristallino precipitato è costituito essenzialmente da struvite potassica ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). La struvite in tale forma costituisce un composto potenzialmente utilizzabile a scopi agronomici con ottime caratteristiche di fertilizzazione a lento rilascio.

Dai risultati ottenuti dei test condotti nella FASE-2, di sviluppo del processo integrato tra digestione anaerobica, gassificazione SCWG e recupero dei nutrienti è possibile attestarne l'effettiva applicabilità. I risultati dimostrano come, mediante l'integrazione di tre differenti processi tecnologici, sia possibile trattare una biomassa organica valorizzandola in modo completo, ottenendo in uscita materie prime seconde dall'alto valore aggiunto. Infatti, il biometano ed il syngas sono entrambi gas dall'elevato potere calorifico utilizzabili per fini energetici, mentre la struvite potassica possiede ottime proprietà fertilizzanti



---

## Bibliografia

- [1] Khanal S.K. *Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications*. Wiley-Blackwell. Ames, Iowa, USA, 2008.
- [2] Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill 4<sup>th</sup> Edition. New York (2003).
- [3] Fezzani B.; Ben Cheickh R. “*Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature.*” *Bioresource Technology* (2010), Vol.101, Pages, 1628-1634.
- [4] Henze M., Harremoës P., “*Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactor- a literature review.*” *Water Science Technologies*, (1983), Vol.15, n°1.
- [5] Liu J.; Zhong J.; Wang Y.; Liu Q.; Qian G.; Zhong L.; Guo R.; Zhang P., Xu Z.P., “*Effective bio-treatment of fresh leachate from pretreated municipal solid waste in an expanded granular sludge bed bioreactor.*” *Bioresource Technology* (2010), Vol.101, n°5, Pages 1447–1452.
- [6] Ebrahimi A., Hashemi H., Eslami H., Fallahzadeh R.A., Khosravi R., Askari R., Ghahramani E., “*Kinetics of biogas production and chemical oxygen demand removal from compost leachate in an anaerobic migrating blanket reactor.*” *Journal of Environmental Management*. (2018), Vol.206, Pages 707-714.
- [7] Mokhtarani N.; Bayatfard A.; Mokhtarani B., “*Full scale performance of compost’s leachate treatment by biological anaerobic reactors.*” *Waste Management and Research* (2012), Vol.30, n°5, Pages 524–529.
- [8] Lim B.S., Kim B., Chung I., “*Anaerobic treatment of food waste leachate for biogas production using a novel digestion system.*” *Environmental Engineering Research* (2012), Vol.17, Pages 41–46.
- [9] Hashemi H.; Ebrahimi A.; Khodabakhshi A. “*Investigation of anaerobic biodegradability of real compost leachate emphasis on biogas harvesting.*” *International Journal of Environmental Science Technology* (2015), Vol.12, Pages 2841–2846.
- [10] Nayono S.E., Winter J., Gallert C., “*Anaerobic digestion of pressed off leachate from the organic fraction of municipal solid waste.*” *Waste Management* (2010), Vol.30, Pages 1828–1833.
- [11] Satoto E., Nayono, Winter J., Gallert C., “*Anaerobic digestion of pressed off leachate from the organic fraction of municipal solid waste.*” *Waste Management*, (2010), Vol.30.
- [12] Li D., Chen L., Liu X., Mei Z., Ren H., Cao Q., Yan Z., “*Instability mechanisms and early warning indicators for mesophilic anaerobic digestion of vegetable waste.*” *Bioresource Technology* (2017), Vol.245, Pages 90–97.
- [13] Yilmaz T., Erdirencelebi D., Berktaş A., “*Effect of COD/SO ratio on anaerobic treatment of landfill leachate during the start-up period.*” *Environmental Technology* (2012), Vol.33, Pages 313-320.
- [14] European Parliament. Regulation of the European Parliament and of the Council laying down rules on the making available on the market of CE marked fertilizing products and amending

- Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 (COM(2016)0157– C8-0123/2016 –2016/0084(COD)), 2019.
- [15] Kruse A. “*Supercritical water gasification.*” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* (2008), Vol.2, Pages 415–437.
- [16] Acelas N.Y.; López D.P.; Brilman D.W.F., Kersten S.R.A., Kootstra A.M.J. “*Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery.*” *Bioresource Technology*, (2014), Vol.174, Pages 167–175.
- [17] Gong M., Zhu W., Xu Z.R., Zhang H.W., Yang, H.P., “*Influence of sludge properties on the direct gasification of dewatered sewage sludge in supercritical water.*” *Renewable Energy* (2014), Vol.66, Pages 605–611.
- [18] Yakaboylu O., Harinck J., Smit K.G., de Jong W., “*Supercritical Water Gasification of Biomass: A Literature and Technology Overview.*” *Energies* (2015), Vol.8, Pages 859–894.
- [19] Molino A.; Larocca V.; Valerio V.; Martino M.; Marino T.; Rimauro J.; Casella P. “*Biofuels and Bio-based Production via Supercritical Water Gasification of Peach Scraps.*” *Energy and Fuels* (2016), Vol.30, Pages 10443–10447.
- [20] Siciliano A.; De Rosa, S., “*Experimental formulation of a kinetic model describing the nitrification process in biological aerated filters filled with plastic elements.*” *Environmental Technology* (2015), Vol.36, Pages 293-301.
- [21] Siciliano A.; De Rosa, S. “*An experimental model of COD abatement in MBBR based on biofilm growth dynamic and on substrates' removal kinetics.*” *Environmental Technology* (2016), Vol.37, Pages 2058-2071.
- [22] Siciliano A. “*Assessment of fertilizer potential of the struvite produced from the treatment of methanogenic landfill leachate using low-cost reagents.*” *Environmental Science Pollution Research* (2016), Vol.23, Pages 5949–5959.
- [23] Siciliano A., Stillitano M.A., Limonti C., Marchio F., “*Ammonium removal from landfill leachate by means of multiple recycling of struvite residues obtained through acid decomposition.*” *Applied Sciences* (2016), Vol.6, n°11.
- [24] Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S. A., “*Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity.*” *Journal Crystal Growth* (2005), Vol.283, Pages 514-522.
- [25] Decreto Ministeriale del 2 Marzo 2018. Decreto Biometano
- [26] Procedure applicative del D.M. del 2 Marzo 2018. GSE
- [27] Allegato 3 del D.M. 10 ottobre 2014.
- [28] Amon T., Amon B., Kryvoruchko V., Zollitsch W., Mayer K., Gruber L., “*Biogas production from maize and dairy cattle manure-Influence of biomass composition on the methane yield*” *Agriculture, Ecosystems and Environment*, (2007), Vol.118, n°1-4, Pages 173-182.
- [29] Zwietering M.H., Jongenburger I., Rombouts F.M., Van't Riet K.J.A.E.M., “*Modeling of the bacterial growth curve.*” *Applied Environmental Microbiology*, (1990), Vol.56, n°6, Pages 1875-1881.
- [30] Luong J.H.T. “*Generalization of Monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition.*” *Biotechnology and Bioengineering*, (1987). Vol.29, n°2, Pages 242-248.

- 
- [31] Chen Y.R., Hashimoto A.G., “*Substrate utilization kinetic model for biological treatment process.*” *Biotechnology and Bioengineering*, (1980). Vol.22, n°10, Pages 2081-2095.
- [32] Möller K., Müller T., “*Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review.*” *Engineering in Life Sciences*, (2012), Vol.12, n°3, Pages 242-257.
- [33] Briggs G.E., Haldane J.B.A., “*Note on the Kinetics of Enzyme Action.*” *Biochemistry Journal* (1925), Vol.19, Pages 338-339.
- [34] Sathya R., Rasi M., Rajendran L. “*Non-linear analysis of Haldane kinetic model in phenol degradation in batch operations.*” *Kinetics and Catalysis*, (2015), Vol.56, n°2, Pages 141-146.
- [35] Mohanakrishnan L., Chettiyappan V., “*Management strategies for anaerobic digestate of organic fraction of municipal solid waste: Current status and future prospects*”. *Waste Management & Research* (2019), Vol. 37, n°1, Pages 27–39.
- [36] Monfet E., Aubry G., Ramirez A.A. “*Nutrient removal and recovery from digestate: a review of the technology.*” *Biofuels*, (2018), Vol.9, n°2, Pages 247-262.
- [37] Furness D.T., Hoggett L.A., Judd S.J., “*Thermochemical treatment of sewage sludge.*” *Water Environ Journal*, (2000), Vol.14, n°1, Pages 57–65.
- [38] Diltz R.A., Marolla T.V., Henley M.V., “*Reverse osmosis processing of organic model compounds and fermentation broths.*” *Bioresource Technology* (2007), Vol. 98, Pages 686-695.
- [39] Aguilar C., Garcia R., Soto-Garrido G., “*Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon.*” *Applied Catalysis B: Environmental* (2003), Vol.46, n°2, Pages 229–237.
- [40] He S., Huang Q., Zhang Y., “*Investigation on direct and indirect electrochemical oxidation of ammonia over Ru-Ir/TiO<sub>2</sub> anode.*” *Industrial Engineering Chemistry Research*, (2015), Vol.54, n°5, Pages 1447–1451.
- [41] Siciliano, A.; Limonti, C.; Mehariya, S.; Molino, A.; Calabrò, V., “*Biofuel Production and Phosphorus Recovery through an Integrated Treatment of Agro-Industrial Waste.*” *Sustainability* (2018), Vol.11, n°1, Pages 1-17.
- [42] Kruse A., “*Hydrothermal biomass gasification.*” *Journal of Supercritical Fluids*, (2009), Vol.47, Pages 391-399.
- [43] Gong M., Nanda S., Romero M.J, Zhu W., Kozinski J.A., “*Subcritical and supercritical water gasification of humic acid as a model compound of humic substances in sewage sludge.*” *Journal of Supercritical Fluids* (2016), Vol.119, Pages 130-138.
- [44] Pinkard B.R., Gorman D.J., Tiwari K., Rasmussen E.G., Kramlich J.C., Reinhall P.G., Novosselov I.V., “*Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors.*” *Heliyon* (2019), Vol.5, n°2 e01269.

## CONCLUSIONI

L'implementazione di tecnologie in grado di far fronte alla crescente domanda di energia e di composti secondari riutilizzabili, in un'ottica di economia circolare, rappresenta uno dei principali obiettivi a cui la comunità scientifica sta cercando di dare risposte. La diffusa consapevolezza dell'importanza della sostenibilità delle bioenergie ha portato, negli anni, ad uno sviluppo di tecnologie in grado di massimizzare la valorizzazione delle biomasse dal punto di vista energetico e del recupero di composti dall'alto valore aggiunto. Risulta, pertanto, facilmente intuibile come la definizione in approccio sostenibile e d'insieme ai problemi energetici e di recupero di risorse, risulti essere una tematica di estrema importanza. Fra le diverse tipologie di biomasse residuali utilizzabili in ottica sostenibile, i rifiuti agroindustriali e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) risultano essere delle materie prime ampiamente disponibili e potenzialmente valorizzabili. In tale contesto si inserisce il presente lavoro di tesi in cui l'obiettivo è stato quello di definire un innovativo trattamento integrato per la produzione di biocarburanti e il recupero dei composti del fosforo da residui organici.

L'iter procedurale delle sperimentazioni ha previsto in una prima fase (FASE-1) lo studio della digestione anaerobica. In particolare, sono stati condotti sia test in modalità batch che modalità semicontinua. I test in batch sono stati condotti su biomasse residuali agroindustriali e FORSU. Per quanto riguarda le prime si è evidenziata la necessità di miscelare efficacemente le diverse biomasse da avviare a co-digestione in modo da creare Mix idonei al processo in grado di ottenere rese di produzione soddisfacenti. In particolare, dei due Mix avviati a digestione, quello caratterizzato da un elevato valore iniziale del rapporto iniziale di VFA/Alcalinità ha avuto performance di produzione di biogas inferiori. L'altro invece, con caratteristiche maggiormente equilibrate ha fatto registrare ottime produzioni di biogas con una resa specifica pari a  $0.44 \text{ L}_{\text{biogas}}/\text{gCOD}_{\text{rimosso}}$  e percentuali di  $\text{CH}_4$  del 74%.

Dai test condotti con la FORSU è invece emersa la necessità di effettuare un innovativo pretrattamento ossidativo tale da migliorare alcune caratteristiche intrinseche della matrice, in modo da favorire migliori rese di produzione di

biogas. Il processo ha, infatti, permesso il miglioramento della biodegradabilità della matrice non riducendo eccessivamente il carico organico di partenza e favorendo al contempo l'incremento degli acidi grassi volatili. I test di digestione in batch effettuati con la FORSU non pretrattata, non ha dato luogo ad una significativa produzione di biogas. Per contro, i Mix costituiti dalla FORSU pretrattata hanno fatto registrare delle produzioni di biogas crescenti al crescere del dosaggio di perossido utilizzato per il pretrattamento. In particolare le migliori performance di digestione sono state ottenute con il Mix costituito da FORSU pretrattata con un rapporto di ossidazione  $R=0.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$ .

I test in semicontinuo invece, sono stati condotti in un impianto completamente miscelato (CSTR) interamente progettato e costruito in laboratorio in tre RUN di sperimentazioni successive. Dalle attività sperimentali condotte nel RUN-1, finalizzate allo studio del processo di digestione anaerobica al variare dei principali parametri operativi è emerso che le migliori performance di processo possono essere raggiunte alimentando il reattore con un carico organico volumetrico di  $24.5 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$  con rese specifiche in  $\text{CH}_4$  di circa  $0.36 \text{ NL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CODrimosso}}$  e percentuali di produzione in metano superiori al 70%. Nei test condotti nel RUN-2, il monitoraggio in continuo delle produzioni di biogas ha consentito di individuare le velocità di produzione e, conseguentemente, le velocità di consumo del substrato. Dall'analisi di quest'ultime curve è emerso che, per bassi carichi organici applicati, non si raggiungono le condizioni di saturazione. Mentre alimentando il reattore con un carico organico volumetrico di 16 e  $20 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , si raggiungono le condizioni di saturazione del substrato e le velocità di rimozione individuate raggiungono rispettivamente valori di circa 1.2 e  $1.4 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{Lh}$ . Successivamente, note le curve sperimentali di rimozione del substrato al variare del carico volumetrico applicato è stato possibile modellare matematicamente il processo anaerobico secondo i modelli di Monod e di Haldane, definendone i parametri cinetici. In particolare, le modellazioni effettuate secondo il modello di Monod, hanno mostrato un buon fitting dei dati sperimentali considerando i carichi organici volumetrici fino a  $16 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , con valori dei parametri cinetici di  $\mu_m$  variabili da  $0.5768 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{Lh}$ , per il carico organico di  $4 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ , fino al valore di  $1.773 \text{ g}_{\text{COD}}/\text{Lh}$ , per il carico organico volumetrico di  $16 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3\text{d}$ .

Invece, le modellazioni effettuate considerando il modello di Haldane hanno evidenziato un fitting dei dati sperimentali migliorato principalmente per quanto riguarda i carichi organici volumetrici di 20 e 30 kgCOD/m<sup>3</sup>d.

Infine, i risultati del RUN-3 hanno dimostrato come la produzione di biogas si riduce all'aumentare della pressione di esercizio del reattore. Tuttavia l'incremento di pressione ha determinato la produzione di un biogas con un più elevato tenore in CH<sub>4</sub> rispetto al normale processo condotto a pressione atmosferica. In particolare si sono registrate produzioni di CH<sub>4</sub> comprese tra il 72 ed il 76%.

Nella seconda fase (FASE-2) dalle sperimentazioni sono stati condotti i test relativi alle altre due tecnologie che costituiscono il sistema integrato ovvero: la gassificazione supercritica ad umido ed il recupero dei nutrienti.

I risultati ottenuti dalla gassificazione idrotermica dei digestati in uscita dalla digestione anaerobica mostrano l'effettiva applicabilità del processo. Inoltre le rese di gassificazione si sono rivelate migliori nei digestati caratterizzati da un carico organico maggiore con rese in gas nell'ordine di 1.8 mol<sub>syngas</sub>/kgTS.

Infine i test di precipitazione condotti sulle frazioni liquide in uscita dalla gassificazione idrotermica supercritica hanno dimostrato la possibilità di recuperare efficacemente il fosforo disciolto. Le migliori condizioni di processo sono state identificate con un valore di pH=10 e con un rapporto molare Mg/P pari a 1. In tali condizioni le rese di recupero del fosforo sono risultate superiori al 90%.

Dai risultati ottenuti dei test di digestione anaerobica, gassificazione idrotermica in condizione supercritica e recupero dei nutrienti è possibile affermare che il trattamento integrato proposto rappresenta un approccio adeguato e sostenibile allo sfruttamento dei rifiuti agricoli per produrre biocarburanti e chemicals dall'alto valore aggiunto, generando altresì un effluente residuo con un carico inquinante molto basso. In conclusione, possiamo affermare, che l'integrazione in un unico sistema dei tre processi per la valorizzazione delle biomasse organiche residuali, rappresenta la sintesi di un innovativo processo tecnologico mirato al recupero di materia e di energia in modo sostenibile.

Tuttavia, appare fondamentale sottolineare che, sebbene molte ed importantissime informazioni sul processo integrato siano state ricavate dai test condotti nel

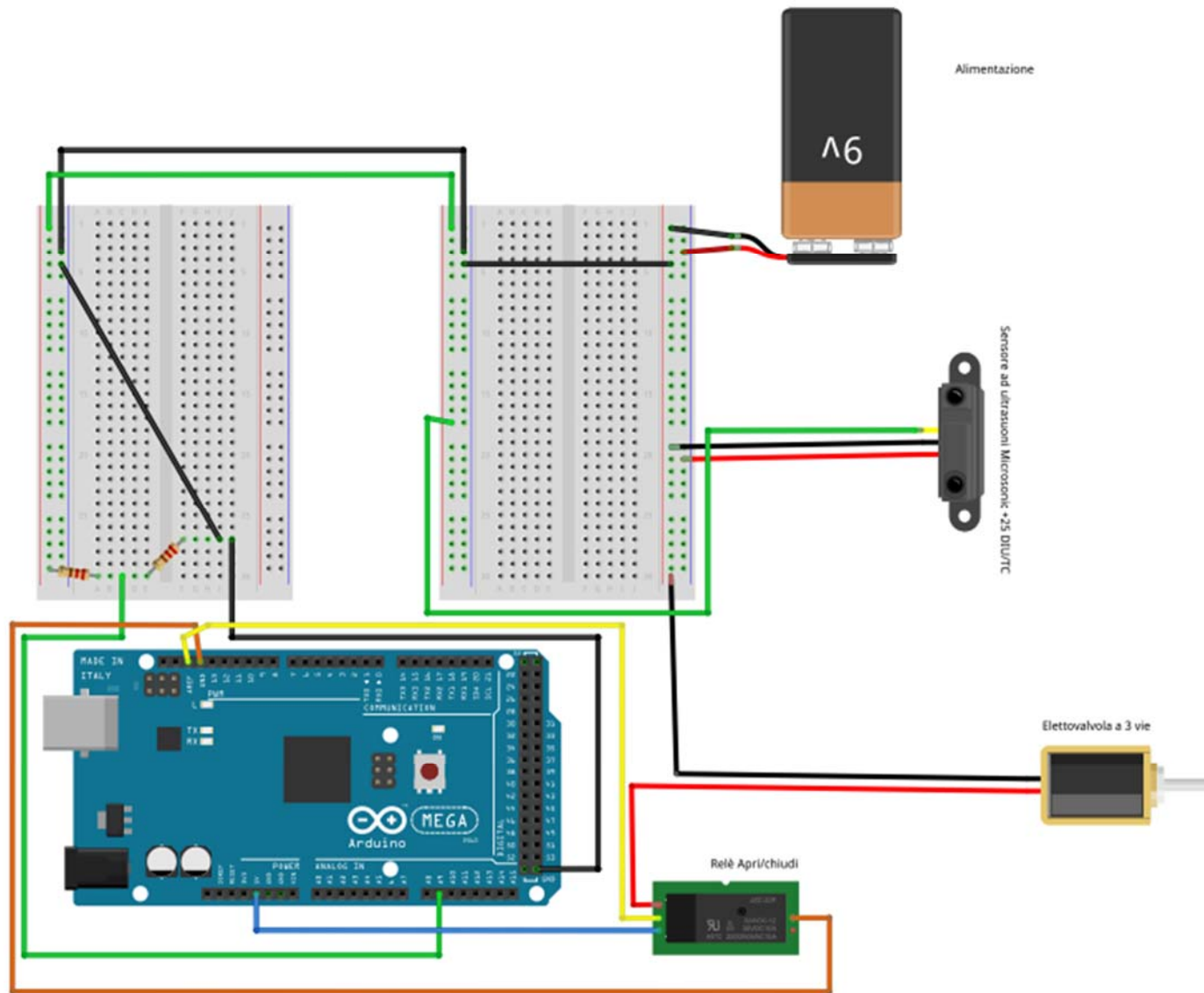
presente lavoro di tesi, è necessario effettuare uno scale up del sistema conducendo sperimentazioni anche con altri substrati organici per valutarne su larga scala l'applicabilità economica.

## ALLEGATO A

### Codice acquisizione dati da sensore di altezza mediante piattaforma Arduino

```
int V1 = 0; // Vettore nel quale vengono registrate le variazioni di voltaggio del
           sensore.
int H=0; // Vettore in cui vengono registrate le altezze del livello idrico del sistema di
           misura.
int AltNet=0; Vettore in cui vengono registrate le altezze nette del livello idrico del
           sistema di misura.
int threshold = 10;
void setup() {
  Serial.begin(9600); // apre porta serial, con un data rate di 9600 bps
  pinMode(13, OUTPUT);
  Serial.println("CLEARDATA"); // cancella tutti i dati precedenti
  Serial.println("LABEL,Time,H [mm],Altezza Netta [mm]");// rinomina colonne
}
void loop() {
  V1=analogRead(A9);
  H=(0.1263*V1+28.774); // Relazione di conversione volt in altezze di livello idrico.
  AltNet=157-H; // Altezza idrica netta nel sistema di misura relative alla produzione
                di biogas.
  {
  if(analogRead(A9) < threshold ){
    digitalWrite(13, HIGH);
    Serial.println("high");
    delay(155000);
  }else{
    digitalWrite(13, LOW);
    Serial.println("low");
  }
  Serial.print("DATA,TIME,");Serial.print(H);Serial.print(",");Serial.println(AltNet);
  delay(60000);
}
  }
}
```





Schema di collegamento Arduino-Sensore di misura- Relè-Elettrovalvola a 3 vie.

# Allegato B

## Codici MatLab modellazioni diGumpertz

- **Mix 1-2**

```
function [fitresult, gof] = createFits(Giorni, Mix-1, Mix-2)
%CREATEFITS(GIORNI,MIX1,MIX2)
% Create fits.
% Data for 'Modello di Gumpertz Mix 1' fit:
%   X Input : Giorni
%   Y Output: Mix1
% Data for 'Modello Gumpertz Mix 2' fit:
%   X Input : Giorni
%   Y Output: Mix2
% Output:
%   fitresult : a cell-array of fit objects representing the fits.
%   gof : structure array with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
% Auto-generated by MATLAB on 29-Aug-2019 10:54:56
%% Initialization.
% Initialize arrays to store fits and goodness-of-fit.
fitresult = cell( 2, 1 );
gof = struct( 'sse', cell( 2, 1 ), ...
    'rsquare', [], 'dfe', [], 'adjrsquare', [], 'rmse', [] );
%% Fit: 'Modello di Gumpertz Mix 1-2'.
[xData, yData] = prepareCurveData( Giorni, Mix1 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'a*exp(-exp(((b*2.718/a)*(c-x)+1))) + d*exp(-exp(((c*2.718/d)*(f-x)+1))) + g*exp(-exp(((h*2.718/g)*(l-x)+1)))', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0 0 0 0 0 0 0 -Inf];
opts.MaxIter = 1000;
opts.StartPoint = [0.4206 0.228662645678575 0.378960845341909 0.913375856139019 0.63235924622541
0.097540409994095 0.278498218867048 0.546881519204984 0.957506835434298];
opts.Upper = [1500 100 8 10000 1000 45 Inf Inf Inf];
% Fit model to data.
[fitresult{1}, gof{1}] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'Modello di Gumpertz Mix 1' );
h = plot( fitresult{1}, xData, yData );
legend( h, 'Mix1 vs. Giorni', 'Modello di Gumpertz Mix 1-2', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel Giorni
ylabel Mix1
grid on
%% Fit: 'Modello Gumpertz Mix 2'.
[xData, yData] = prepareCurveData( Giorni, Mix2 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'a*exp(-exp(((b*2.718/a)*(c-x)+1))) + d*exp(-exp(((c*2.718/d)*(f-x)+1))) + g*exp(-exp(((h*2.718/g)*(l-x)+1)))', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0 0 0 0 0 0 0 0];
opts.StartPoint = [0.153127931570985 0.182965287823909 0.895116338268333 0.964888535199277
0.157613081677548 0.970592781760616 0.957166948242946 0.485375648722841 0.8002804688888];
opts.Upper = [500 Inf 5 Inf Inf Inf 6000 Inf Inf];
% Fit model to data.
[fitresult{2}, gof{2}] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
```

```

figure( 'Name', 'Modello Gumpertz Mix 2' );
h = plot( fitresult{2}, xData, yData );
legend( h, 'Mix2 vs. Giorni', 'Modello Gumpertz Mix 2', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel Giorni
ylabel Mix2
grid on

```

- **Mix-D**

```

function [fitresult, gof] = createFit(R01cumultata)
%CREATEFIT(R01CUMULTATA)
% Create a fit.
% Data for 'Fitting-Gumpertz- Mix 6 FORSU' fit:
%   Y Output: R01cumultata
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
% Auto-generated by MATLAB on 29-Aug-2019 10:44:22
%% Fit: 'Fitting-Gumpertz- Mix 6 FORSU'.
[xData, yData] = prepareCurveData( [], R01cumultata );
% Set up fittype and options.
ft = fittype( 'a*exp(-exp(((b*2.718/a)*(c-x)+1))) + d*exp(-exp(((e*2.718/d)*(f-x)+1))) + g*exp(-exp(((h*2.718/g)*(l-x)+1)))', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0 0 0 0 0 0 0 0];
opts.StartPoint = [0.259870402850654 0.800068480224308 0.431413827463545 0.910647594429523
0.181847028302852 0.26380291652199 0.145538980384717 0.136068558708664 0.869292207640089];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'Fitting-Gumpertz- Mix 6 FORSU' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'R01cumultata', 'Fitting-Gumpertz- Mix 6 FORSU', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
ylabel R01cumultata
grid on

```

- **Mix E**

```

function [fitresult, gof] = createFit(R025cumulata)
%CREATEFIT(R025CUMULATA)
% Create a fit.
% Data for 'Fitting-Gumpertz- Mix 7 FORSU' fit:
%   Y Output: R025cumulata
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
% Auto-generated by MATLAB on 29-Aug-2019 10:30:48
%% Fit: 'Fitting-Gumpertz- Mix 7 FORSU'.
[xData, yData] = prepareCurveData( [], R025cumulata );
% Set up fittype and options.
ft = fittype( 'a*exp(-exp(((b*2.718/a)*(c-x)+1))) + d*exp(-exp(((e*2.718/d)*(f-x)+1))) + g*exp(-exp(((h*2.718/g)*(l-x)+1)))', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0 0 0 0 0 0 0 -Inf];
opts.StartPoint = [0.149294005559057 0.257508254123736 0.840717255983663 0.254282178971531
0.814284826068816 0.243524968724989 0.929263623187228 0.349983765984809 0.196595250431208];

```

```

% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'Fitting-Gumpertz- Mix 7 FORSU' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'R025cumulata', 'Fitting-Gumpertz- Mix 7 FORSU', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
ylabel R025cumulata
grid on

```

- Mix-F

```

function [fitresult, gof] = createFit(R05cumulata)
%CREATEFIT(R05CUMULATA)
% Create a fit.
% Data for 'Fitting-Gumpertz- Mix8 FORSU' fit:
%   Y Output: R05cumulata
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
% Auto-generated by MATLAB on 29-Aug-2019 10:18:14
%% Fit: 'Fitting-Gumpertz- Mix8 FORSU'.
[xData, yData] = prepareCurveData( [], R05cumulata );
% Set up fittype and options.
ft = fittype( 'a*exp(-exp(((b*2.718/a)*(c-x)+1))) + d*exp(-exp(((e*2.718/d)*(f-x)+1))) + g*exp(-exp(((h*2.718/g)*(l-x)+1)))', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0 0 0 0 0 0 0 0];
opts.StartPoint = [0.165648729499781 0.601981941401637 0.262971284540144 0.654079098476782
0.689214503140008 0.748151592823709 0.450541598502498 0.0838213779969326 0.228976968716819];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'Fitting-Gumpertz- Mix8 FORSU' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'R05cumulata', 'Fitting-Gumpertz- Mix8 FORSU', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
ylabel R05cumulata
grid on

```

- MIX-G

```

function [fitresult, gof] = createFit(R1cumulata)
%CREATEFIT(R1CUMULATA)
% Create a fit.
% Data for 'Fitting-Gumpertz- Mix 9 FORSU' fit:
%   Y Output: R1cumulata
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
% Auto-generated by MATLAB on 29-Aug-2019 10:01:49
%% Fit: 'Fitting-Gumpertz- Mix 9 FORSU'.
[xData, yData] = prepareCurveData( [], R1cumulata );
% Set up fittype and options.
ft = fittype( 'a*exp(-exp(((b*2.718/a)*(c-x)+1))) + d*exp(-exp(((e*2.718/d)*(f-x)+1))) + g*exp(-exp(((h*2.718/g)*(l-x)+1)))', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';

```

```
opts.Lower = [0 0 0 0 0 0 0 0];
opts.StartPoint = [0.12990620847373 0.568823660872193 0.469390641058206 0.0119020695012414
0.337122644398882 0.162182308193243 0.794284540683907 0.311215042044805 0.528533135506213];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'Fitting-Gumpertz- Mix 9 FORSU' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'R1cumulata', 'Fitting-Gumpertz- Mix 9 FORSU', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
ylabel R1cumulata
grid on
```

## ALLEGATO C

### Codici di calcolo utilizzati per modellazione curve di velocità di rimozione substrato ed individuazione dei parametri cinetici.

- **MODELLAZIONI MONOD SENZA INIBIZIONE**
  - **OLR-4 kg<sub>cod</sub>/m<sup>3</sup>d**

```
function [fitresult, gof] = createFit(C4, V4)
%CREATEFIT(C4,V4)
% Create a fit.
% Data for 'OLR-4- senza inibizione' fit:
%   X Input : C4
%   Y Output: V4
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
%% Fit: 'OLR-4- senza inibizione'.
[xData, yData] = prepareCurveData( C4, V4 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'mu*((C)/(ks+C))', 'independent', 'C', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.403912145588115 0.0964545251683886];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'OLR-4- senza inibizione' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'V4 vs. C4', 'OLR-4- senza inibizione', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel C4
ylabel V4
grid on
```
  - **OLR-8 kg<sub>cod</sub>/m<sup>3</sup>d**

```
function [fitresult, gof] = createFit(C8, V8)
%CREATEFIT(C8,V8)
% Create a fit.
% Data for 'OLR-8-senza inibizione' fit:
%   X Input : C8
%   Y Output: V8
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
%% Fit: 'OLR-8-senza inibizione'.
[xData, yData] = prepareCurveData( C8, V8 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'mu*((C)/(ks+C))', 'independent', 'C', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.538342435260057 0.996134716626885];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'OLR-8-senza inibizione' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'V8 vs. C8', 'OLR-8-senza inibizione', 'Location', 'NorthEast' );
```

```

% Label axes
xlabel C8
ylabel V8
grid on

```

▪ **OLR-16 kg<sub>cop</sub>/m<sup>3</sup>d**

```

function [fitresult, gof] = createFit(C16, V16)
%CREATEFIT(C16,V16)
% Create a fit.
% Data for 'OLR-16-senza inibizione' fit:
%   X Input : C16
%   Y Output: V16
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
%% Fit: 'OLR-16-senza inibizione'.
[xData, yData] = prepareCurveData( C16, V16 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'mu*((C)/(ks+C))', 'independent', 'C', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.401808033751942 0.0759666916908419];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'OLR-16-senza inibizione' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'V16 vs. C16', 'OLR-16-senza inibizione', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel C16
ylabel V16
grid on

```

▪ **OLR-20 kg<sub>cop</sub>/m<sup>3</sup>d**

```

function [fitresult, gof] = createFit(C20, V20)
%CREATEFIT(C20,V20)
% Create a fit.
% Data for 'OLR-20- senza inibizione' fit:
%   X Input : C20
%   Y Output: V20
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
%% Fit: 'OLR-20- senza inibizione'.
[xData, yData] = prepareCurveData( C20, V20 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'mu*((C)/(ks+C))', 'independent', 'C', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.568823660872193 0.469390641058206];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'OLR-20- senza inibizione' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'V20 vs. C20', 'OLR-20- senza inibizione', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel C20
ylabel V20

```

grid on

- **OLR- 30 kg<sub>CO2</sub>/m<sup>3</sup>d**

```
function [fitresult, gof] = createFit(C30, V30)
%CREATEFIT(C30,V30)
% Create a fit.
% Data for 'OLR-30- senza inibizione' fit:
%   X Input : C30
%   Y Output: V30
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
%% Fit: 'OLR-30- senza inibizione'.
[xData, yData] = prepareCurveData( C30, V30 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'mu*((C)/(ks+C))', 'independent', 'C', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.380445846975357 0.567821640725221];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'OLR-30- senza inibizione' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'V30 vs. C30', 'OLR-30- senza inibizione', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel C30
ylabel V30
grid on
```

- **MODELLAZIONI MONOD CON INIBIZIONE DA SUBSTRATO**

- **OLR -16 kg<sub>CO2</sub>/m<sup>3</sup>d**

```
function [fitresult, gof] = createFit(C16, V16)
%CREATEFIT(C16,V16)
% Create a fit.
% Data for 'OLR-16-con inibizione' fit:
%   X Input : C16
%   Y Output: V16
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
%% Fit: 'OLR-16-con inibizione'.
[xData, yData] = prepareCurveData( C16, V16 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'mu*((C)/(ks+C+(C*C/ki)))', 'independent', 'C', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [13.542 0 0];
opts.MaxIter = 1000;
opts.StartPoint = [0.183907788282417 0.401808033751942 0.0759666916908419];
opts.TolFun = 1e-05;
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'OLR-16-con inibizione' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'V16 vs. C16', 'OLR-16-con inibizione', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel C16
```



```
ylabel V16
grid on
```

▪ **OLR -20 kg<sub>CO2</sub>/m<sup>3</sup>d**

```
function [fitresult, gof] = createFit(C20, V20)
%CREATEFIT(C20,V20)
% Create a fit.
% Data for 'OLR-20- con inibizione' fit:
%   X Input : C20
%   Y Output: V20
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
%% Fit: 'OLR-20- con inibizione'.
[xData, yData] = prepareCurveData( C20, V20 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'mu*((C)/(ks+C+(C*C/Ki))', 'independent', 'C', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.12990620847373 0.568823660872193 0.469390641058206];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'OLR-20- con inibizione' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'V20 vs. C20', 'OLR-20- con inibizione', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel C20
ylabel V20
grid on
```

▪ **OLR 30 kg<sub>CO2</sub>/m<sup>3</sup>d**

```
function [fitresult, gof] = createFit(C30, V30)
%CREATEFIT(C30,V30)
% Create a fit.
% Data for 'OLR-30- con inibizione' fit:
%   X Input : C30
%   Y Output: V30
% Output:
%   fitresult : a fit object representing the fit.
%   gof : structure with goodness-of fit info.
% See also FIT, CFIT, SFIT.
%% Fit: 'OLR-30- con inibizione'.
[xData, yData] = prepareCurveData( C30, V30 );
% Set up fitype and options.
ft = fitype( 'mu*((C)/(ks+C+(C*C/Ki))', 'independent', 'C', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.0539501186666072 0.380445846975357 0.567821640725221];
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'OLR-30- con inibizione' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'V30 vs. C30', 'OLR-30- con inibizione', 'Location', 'NorthEast' );
% Label axes
xlabel C30
ylabel V30
grid on
```