



Dipartimento di Ingegneria Civile Ambientale Meccanica

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Carbonizzazione idrotermica di reflui zootecnici: indagine
sperimentale e analisi di scenari

Relatore
Prof. Gianni Andreottola
Prof. Luca Fiori

Laureanda
Giorgia Sacchi

Correlatrice
Roberta Ferrentino

Anno Accademico 2020/2021

Indice

Introduzione	1
1 Effluenti zootecnici e problematiche	3
1.1 Il problema dell'inquinamento da azoto	4
1.2 Trattamenti per la gestione dell'effluente zootecnico	6
1.2.1 Soluzioni praticate o praticabili	6
2 Carbonizzazione idrotermica	15
2.1 Introduzione al processo	15
2.2 Biomassa in ingresso	16
2.3 Reazioni coinvolte	17
2.4 Prodotti della carbonizzazione idrotermica	19
2.5 Condizioni di processo	21
2.6 Parametri di processo	21
3 Digestione anaerobica	25
3.1 Introduzione al processo	25
3.2 Reazioni coinvolte	25
3.3 Prodotti della digestione anaerobica	27
3.4 Parametri di processo	29
3.4.1 Parametri di gestione del reattore	29
3.4.2 Parametri di stabilità del processo	33
3.5 Tossicità e sostanze inibenti	37
4 Attività sperimentale	41
4.1 Scopo dell'attività sperimentale	41
4.2 Fasi dell'attività sperimentale	43
4.3 Caratterizzazione del refluo suino	44
4.4 Addensamento del refluo mediante centrifuga	44
4.5 Apparato HTC e procedura sperimentale	46
4.5.1 Apparato sperimentale utilizzato	46
4.5.2 Procedura sperimentale	48
4.5.3 Calcolo delle rese	52
4.5.4 Separazione solido-liquido dello HTC slurry	52
4.6 Procedura sperimentale delle prove BMP	53

4.7	Analisi fisiche e chimiche	58
4.7.1	Analisi fisiche	58
4.7.2	Analisi chimiche	63
5	Risultati	69
5.1	Caratterizzazione del refluo suino	69
5.2	Prove HTC	69
5.3	Caratterizzazione dei prodotti HTC	81
5.3.1	Analisi chimiche	81
5.3.2	Macronutrienti	83
5.3.3	Metalli pesanti	83
5.3.4	ST e TSV	84
5.3.5	Disidratabilità	84
5.4	Prove BMP	86
5.4.1	Biogas	86
5.4.2	Biometano	89
5.5	Bilanci di massa	93
6	Conclusioni	103
6.1	Sviluppi futuri	104
	Ringraziamenti	107
	Bibliografia	109

Elenco delle figure

1.1	Valori indicativi percentuali dell'entità delle emissioni di ammoniaca nella gestione dell'effluente e della quota di azoto effettivamente utilizzato dalle colture come fonte di nutrimento [44].	5
2.1	Prodotti della carbonizzazione idrotermica, divisi in base al loro stato di aggregazione.	19
3.1	Schema delle fasi della digestione anaerobica della biomassa.	26
3.2	Influenza della temperatura sulla cinetica biologica [5].	37
3.3	Equilibrio tra ammoniaca e ione ammonio al variare del pH [3].	39
4.1	Schema della filiera innovativa per il trattamento degli effluenti zootecnici.	42
4.2	Centrifuga <i>MOD 965 R</i> utilizzata per addensare il refluo suino.	45
4.3	Separazione della fase liquida dalla fase solida del refluo suino a seguito della centrifuga.	45
4.4	Diagramma delle tubazioni e della strumentazione dell'intero sistema e i disegni tecnici 2D e 3D del reattore HTC. [31]	46
4.5	Apparato HTC.	47
4.6	Termocoppie all'interno del reattore HTC.	49
4.7	Schermata di LabView.	50
4.8	Separazione solido-liquido dell'HTC slurry.	53
4.9	Strumentazione per il test BMP.	54
4.10	Forno utilizzato per l'essiccazione a 105°.	59
4.11	Muffola utilizzata per il calcolo dei solidi volatili.	60
4.12	Timer di suzione capillare tipo 304B fabbricato da Triton Electronics Ltd.	61
4.13	Apparecchio <i>Sartorius FDIINDIC5L349</i> per effettuare la misura SRF.	63
4.14	pHmetro <i>WTW modello pH3310</i> utilizzato per effettuare la misura del pH.	66
5.1	Andamento della temperatura della prova 1 eseguita sul refluo suino tal quale.	70
5.2	Andamento della pressione della prova 1 eseguita sul refluo suino tal quale.	71
5.3	Andamento della temperatura della prova 2 eseguita sul refluo suino tal quale.	72
5.4	Andamento della pressione della prova 2 eseguita sul refluo suino tal quale.	72
5.5	Andamento della temperatura della prova 3 eseguita sul refluo suino addensato al 10% di secco.	73

5.6	Andamento della pressione della prova 3 eseguita sul refluo suino addensato al 10% di secco.	74
5.7	Andamento della temperatura della prova 4 eseguita sul refluo suino addensato al 10% di secco.	75
5.8	Andamento della pressione della prova 4 eseguita sul refluo suino addensato al 10% di secco.	75
5.9	Andamento della temperatura della prova 5 eseguita sul refluo suino addensato al 15% di secco.	76
5.10	Andamento della pressione della prova 5 eseguita sul refluo suino addensato al 15% di secco.	77
5.11	Andamento della temperatura della prova 6 eseguita sul refluo suino addensato al 15% di secco.	78
5.12	Andamento della pressione della prova 6 eseguita sul refluo suino addensato al 15% di secco.	78
5.13	Resa in hydrochar, liquor e gas dopo il trattamento HTC.	80
5.14	Confronto del rapporto $N-NH_4^+$ /TKN tra i campioni di refluo tal quali e HTC slurry.	82
5.15	Confronto delle prove CST di disidratabilità tra il refluo tal quale e gli slurry prodotti dal trattamento HTC.	85
5.16	Confronto delle prove CST di disidratabilità tra il refluo tal quale e gli slurry prodotti dal trattamento HTC.	86
5.17	Produzione standard cumulata di biogas espressa in mL/gCOD aggiunto del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar ottenuti alle varie concentrazioni di sostanza secca 3.5%, 10% e 15%.	87
5.18	Produzione medie giornaliera di biogas espressa in mL del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar ottenuti alle varie concentrazioni di sostanza secca 3.5%, 10% e 15%.	89
5.19	Produzione standard cumulata di biometano espressa in mL/gCOD aggiunto del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar ottenuti alle varie concentrazioni di sostanza secca 3.5%, 10% e 15%.	90
5.20	Produzione medie giornaliera di biometano espressa in mL del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar ottenuti alle varie concentrazioni di sostanza secca 3.5%, 10% e 15%.	92
5.21	Bilancio di massa della filiera innovativa con i principali parametri di controllo.	93
5.22	Composizione della miscela in input alla digestione anaerobica dello scenario attuale.	94
5.23	Bilancio di massa dello scenario attuale.	94
5.24	Bilancio di massa del processo HTC dello scenario 1.	95
5.25	Composizione della miscela in input alla digestione anaerobica dello scenario 1.	95
5.26	Bilancio di massa della digestione anaerobica dello scenario 1.	95
5.27	Bilancio di massa dello scenario 1.	96
5.28	Bilancio di massa della disidratazione dello scenario 2.	96

5.29	Bilancio di massa del processo HTC dello scenario 2.	97
5.30	Composizione della miscela in input alla digestione anaerobica dello scenario 2.	97
5.31	Bilancio di massa della digestione anaerobica dello scenario 2.	98
5.32	Bilancio di massa dello scenario 2.	98
5.33	Bilancio di massa della disidratazione dello scenario 3.	98
5.34	Bilancio di massa del processo HTC dello scenario 3.	99
5.35	Composizione della miscela in input alla digestione anaerobica dello scenario 3.	99
5.36	Bilancio di massa della digestione anaerobica dello scenario 3.	100
5.37	Bilancio di massa dello scenario 3.	100

Elenco delle tabelle

3.1	Valori del rapporto acidi grassi volatili e alcalinità (FOS/TAC) con relative cause e possibili interventi correttivi.	35
3.2	Composizione del biogas prodotto dal processo di digestione anaerobica. . .	35
3.3	Valori di tossicità e condizioni ottimali per i composti inibenti il processo di digestione anaerobica [10] [50].	40
4.1	Parametri operativi del sistema HTC.	51
4.2	Elenco dei substrati utilizzati per le prove BMP.	54
4.3	Caratterizzazione dell'inoculo stagionato utilizzato per le prove BMP. . . .	55
4.4	Composizione dei campioni BMP.	56
4.5	Valori di FOS/TAC e pH dei campioni composti da substrato e inoculo utilizzati per le BMP.	57
4.6	Indicazioni sull'interpretazione del rapporto FOS/TAC.	67
5.1	Caratterizzazione del refluo suino.	69
5.2	Parametri operativi delle prove HTC.	70
5.3	Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 1.	71
5.4	Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 2.	73
5.5	Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 3.	74
5.6	Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 4.	76
5.7	Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 5.	78
5.8	Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 6.	79
5.9	Resa solida, liquida e gas dopo il trattamento HTC.	79
5.10	Rapporto SCOD/TCOD per gli slurry ottenuti dal processo HTC del refluo suino tal quale e addensato.	80
5.11	Caratterizzazione dell'HTC slurry confrontati con i tal quali di partenza. . .	81
5.12	Caratterizzazione dei liquor prodotti dopo HTC.	82
5.13	Concentrazione di macronutrienti nella frazione liquida del refluo suino tal quale e nei liquor HTC.	83
5.14	Concentrazione di metalli pesanti nella frazione liquida del refluo suino tal quale e nei liquor HTC.	83
5.15	Rimozione dei solidi totali (ST) e solidi volatili totali (TSV) espressi rispetto alla sostanza umida tal quale delle matrici di partenza e degli slurry prodotti dopo HTC.	84

5.16	Confronto delle prove CST di disidratabilità tra il refluo non trattato e gli slurry prodotti dal trattamento HTC.	85
5.17	Percentuale di metano all'interno del biogas prodotto.	91
5.18	Confronto tra le produzioni di biogas dei vari scenari.	100

Introduzione

Nell'Unione Europea (UE), ogni anno viene prodotto circa 1 miliardo di tonnellate di letame zootecnico e rifiuti correlati agli animali. Il letame di allevamento viene tradizionalmente compostato e utilizzato come ammendante del suolo nei terreni coltivati circostanti il luogo di origine, perché il suo trasporto verso territori distanti non è conveniente. Tuttavia, le applicazioni agronomiche sono sottoposte a pressioni ambientali ed economiche, poiché la produzione di letame all'interno delle operazioni di agricoltura intensiva supera di gran lunga la domanda di suolo locale, spesso con conseguente accumulo e stoccaggio. Lo stoccaggio a lungo termine del letame facilita l'emissione di gas serra e la lisciviazione di nitrati e fosfati, dando origine a problemi sociali e ambientali come l'eutrofizzazione delle fonti d'acqua, la proliferazione di odori o agenti patogeni.

L'efficace utilizzo dell'effluente zootecnico come materia prima bioenergetica non allevia la pressione sulla fornitura di energia pulita, ma riduce anche l'impatto ambientale della cattiva gestione del letame. La digestione anaerobica è una via di valorizzazione comune per i reflui animali. Essa consente la stabilizzazione del letame e il controllo degli odori con la produzione simultanea di biogas, che viene utilizzato per alimentare i sistemi di cogenerazione e più recentemente anche per la produzione di biometano da immettere nei gasdotti. Tuttavia, la bassa resa in biogas del letame ostacola la redditività dei sistemi di cogenerazione per le piccole e medie aziende agricole. Gli effluenti zootecnici sono, inoltre, caratterizzati da un alto contenuto di umidità, nel caso del refluo suino superiore al 90% e da una scarsa disidratabilità e macinabilità che lo rendono poco idoneo a trattamenti termici come ad esempio la pirolisi o la combustione.

Questi problemi possono essere affrontati con approcci innovativi di gestione ambientale, come i processi di carbonizzazione idrotermica, emersi come tecnologie promettenti per trattare matrici liquide e mirare al recupero dei nutrienti dai reflui insieme alla riduzione del volume, alla rimozione di contaminanti organici e agenti patogeni.

La carbonizzazione idrotermica è una delle tecnologie termochimiche emergenti utilizzate per migliorare le proprietà del refluo grazie al suo metodo di pretrattamento ecologico ed economico rispetto ad altri trattamenti termici come ad esempio la combustione, in quanto lavora a bassa temperatura (180-190°C) ed a pressione di circa 13 bar autogenerata.

Si riporta in questo elaborato, una proposta di scenario futuro sulla possibile implementazione del processo HTC all'interno di un allevamento suinicolo lombardo di medie dimensioni, il quale attualmente sparge un'aliquota di letame nei terreni agricoli di sua proprietà e la quota in eccesso la trasferisce in un impianto di digestione anaerobica esterno. L'inserimento del processo HTC in questa filiera consentirebbe di migliorare la disidratabilità del

refluo e utilizzare la frazione liquida, ricca di nutrienti, in fertirrigazione mentre la frazione solida, con un alto contenuto di sostanza organica e con un volume estremamente ridotto, trasferirla nell'impianto di digestione anaerobica attuale.

In questo contesto si posiziona questo lavoro sperimentale, con lo scopo di effettuare delle prove di carbonizzazione idrotermica sul refluo suino tal quale e addensato a varie concentrazioni di sostanza secca al fine di studiare quale delle tre concentrazioni di partenza ci consente di ottenere il risultato migliore. Gli obiettivi che ci si è posti sono quindi il miglioramento della disidratabilità dello slurry HTC rispetto all'effluente zootecnico, la compatibilità del liquor con le concentrazioni limite imposte per l'utilizzo in fertirrigazione, la riduzione sostanziale del volume di hydrochar da trasferire alla digestione anaerobica e l'incremento della resa di biogas e di metano.

In questo elaborato si riporta inizialmente nel Capitolo 1 una descrizione del problema attuale di inquinamento delle acque dovuta alla cattiva gestione degli effluenti zootecnici e nel Capitolo 2 e nel Capitolo 3 una descrizione teorica dei processi di carbonizzazione idrotermica e di digestione anaerobica. I Capitoli 4 e 5 costituiscono il corpo centrale della tesi, nei quali vengono descritti, rispettivamente, i materiali e i metodi utilizzati in laboratorio e l'elaborazione dei risultati ottenuti. Infine nel Capitolo 6 vengono riportate le conclusioni e i possibili sviluppi futuri della ricerca.

Capitolo 1

Effluenti zootecnici e problematiche

Il settore agricolo è considerato come il comparto produttivo maggiormente responsabile dell'inquinamento diffuso delle acque superficiali e sotterranee a causa dell'uso agronomico di fertilizzanti, liquami ed effluenti di allevamento zootecnici oltre ad emissioni in aria e accumulo di sostanze nel suolo.

L'agricoltura italiana, secondo le stime dell'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA), incide per oltre il 60% sui rilasci di azoto verso le acque superficiali e si rileva una stretta correlazione tra la concentrazione dei nitrati nelle acque e l'intensità delle pratiche agricole presenti sul territorio. È soprattutto nella Pianura Padana, ed in particolare nel territorio lombardo, caratterizzato da zone ad elevato carico zootecnico, che si riscontra l'uso di fertilizzanti minerali azotati in concomitanza ad un'elevata disponibilità di effluenti di allevamento. Nell'agricoltura tradizionale, era consolidata un'elevata integrazione tra le attività di allevamento e di coltivazione. Il valore degli effluenti era riconosciuto per le sue proprietà positive che esercitava sui suoli, come ammendante e fertilizzante per le colture. Lo sviluppo dell'agricoltura moderna ha apportato numerosi cambiamenti e miglioramenti nell'efficienza della produzione, caratterizzata da una marcata specializzazione produttiva. Questo ha portato le aziende a concentrarsi su un numero ridotto di attività in certi casi scollegate tra di loro. La conseguenza è stata un'inevitabile separazione delle attività di allevamento dalle attività di coltivazione, dove sempre più spesso sono impiegati fertilizzanti inorganici per soddisfare le richieste delle colture praticate.

In risposta a questo problema di gestione e di riutilizzo degli effluenti, sono state predisposte dall'Unione Europea delle linee guida e regolamenti che incoraggiano le migliori pratiche agricole. Molte di queste indicazioni focalizzano l'attenzione sulla gestione degli effluenti e incoraggiano un approccio più attento ed organizzato alla fertilizzazione. Attualmente le disposizioni cogenti indicano che devono essere impiegati come fertilizzanti, prioritariamente, gli effluenti di allevamento ed i digestati le cui quantità non devono superare all'anno un apporto di azoto al campo superiore a 170 kg per ettaro di superficie agricola utilizzabile, inteso come quantitativo medio aziendale.

Le dinamiche relative al comparto effluente-suolo-acque non sono le uniche a meritare

un'estrema attenzione quando si tratta la sostenibilità ambientale dell'allevamento. In anni più recenti, sono state evidenziate le relazioni tra gestione degli effluenti prodotti in azienda e qualità dell'aria; infatti, le emissioni di gas climalteranti (protossido di azoto e metano) e quelle di gas acidificanti (ammoniaca) derivano anche dalla cattiva gestione degli effluenti. Il Piano Regionale degli interventi per la qualità dell'aria (PRIA) della Regione Lombardia indica come il settore agricolo abbia un ruolo importante nella produzione di emissioni in atmosfera: le attività zootecniche sono responsabili pressoché della totalità delle emissioni di ammoniaca (NH_3), che interferiscono sia con i processi di acidificazione sia con la formazione secondaria del particolato atmosferico, e di gran parte delle emissioni di metano (CH_4) e protossido d'azoto (N_2O).

In questo ambito, è necessario realizzare un progetto per aiutare gli operatori del comparto zootecnico ad adeguarsi alle nuove normative europee sui nitrati, sviluppare un nuovo modello di sostenibilità ambientale che tuteli la sanità delle falde acquifere e trovare una chiave per tramutare in ricchezza quello che è sempre stato considerato solo un rifiuto repellente fine a se stesso nell'ottica di un'economia circolare.

1.1 Il problema dell'inquinamento da azoto

I liquami zootecnici rappresentano un utile mezzo di concimazione dei terreni; se, però, il rapporto fra carico di bestiame e superficie agraria è eccedentario rispetto alla capacità delle colture di asportare i nutrienti contenuti nei liquami, si possono avere ripercussioni negative sulla qualità delle acque sotterranee e superficiali. In particolare, tra i componenti dei reflui potenzialmente nocivi all'ambiente, sta generando molta preoccupazione l'azoto. L'azoto elementare può essere trasformato in forme inorganiche attraverso processi naturali da leguminose o attraverso processi artificiali ad alto consumo energetico per creare concimi di sintesi. I principali processi naturali che entrano in gioco nelle trasformazioni delle forme azotate sono:

- la **nitrificazione**, processo aerobico che, partendo da azoto ammoniacale (NH_4^+), porta alla formazione di nitrito (NO_2^-) e successivamente nitrato (NO_3^-), grazie all'attività batterica (*Nitrosomonas* e *Nitrobacter*);
- **assimilazione** di azoto da parte delle colture che riguarda sia la forma ammoniacale, sia quella nitrica;
- l'**azoto in forma organica** è una componente della sostanza organica, che comprende anche la biomassa microbica, in continua trasformazione in processi di degradazione e ri-organicazione;
- la **denitrificazione** è l'ultimo stadio, anossico, che porta alla formazione di azoto elementare (N_2) partendo da nitrito (NO_2^-) e di un sottoprodotto indesiderato: protossido di azoto (N_2O).

L'azoto presente negli effluenti, inizialmente presente come urea o composti organici, viene trasformato in forma ammoniacale. Questo può essere poi nitrificato velocemente dopo

l'incorporazione nel terreno. Lo ione nitrato, carico negativo, si muove liberamente attraverso il suolo e può essere trasportato nella zona radicale e lisciviato in falda o nelle acque superficiali, contribuendo a fenomeni di eutrofizzazione insieme al fosforo. Inoltre, un'elevata concentrazione di nitrati nell'acqua può comportare un rischio per la salute dell'uomo e degli animali se assunti in determinate quantità. Un fattore che può giocare un importante ruolo nel controllo della lisciviazione è la tessitura del suolo. La frazione argillosa può diminuire la lisciviazione dell'azoto fissando lo ione ammonio (carico positivamente), rallentando la nitrificazione (che porta un composto più mobile rispetto allo ione ammonio). In questo modo si ottiene un'efficienza più elevata di utilizzo dell'azoto. I suoli sabbiosi sono affetti da elevata lisciviazione rispetto a suoli argillosi, e questo porta a una bassa efficienza dell'uso dell'azoto.

Solo una parte dell'azoto escreto dagli animali raggiunge il terreno; una quota la cui entità dipende dalle condizioni e modalità di gestione, viene emessa in aria. Una volta escreto, l'azoto ureico presente negli effluenti, a contatto con l'aria e in presenza dell'enzima ureasi si trasforma rapidamente in ammoniaca che tende a volatilizzare in aria. Tale processo continua nelle varie fasi della gestione (zona di stabulazione, rimozione, stoccaggio, distribuzione) portando a delle emissioni consistenti del prodotto che possono raggiungere il 50-60% dell'azoto presente negli effluenti escreti, ma possono anche essere limitate al 15-20% se vengono adottate opportune tecniche stabulative e gestionali.

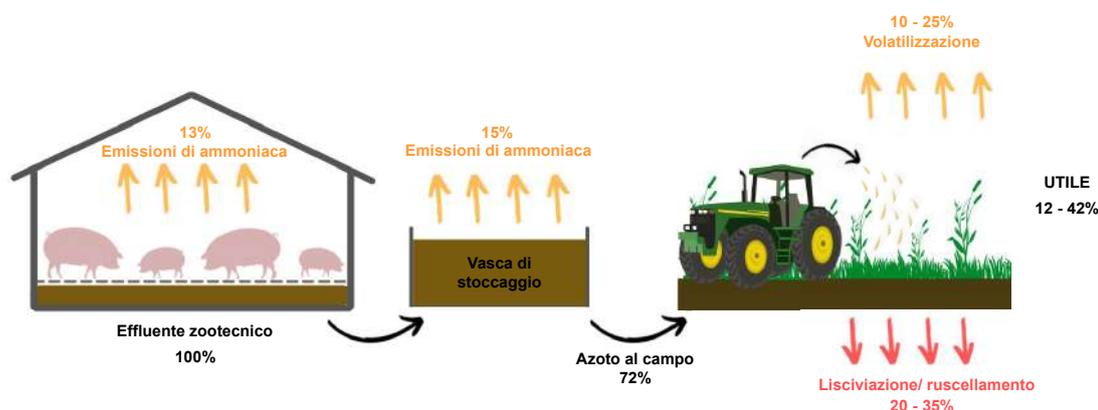


Figura 1.1: Valori indicativi percentuali dell'entità delle emissioni di ammoniaca nella gestione dell'effluente e della quota di azoto effettivamente utilizzato dalle colture come fonte di nutrimento [44].

Oltre all'ammoniaca, le emissioni di azoto in aria possono essere anche sotto forma di protossido di azoto, derivante principalmente dalla denitrificazione, e di azoto elementare. Quest'ultimo, ovviamente, non costituisce un problema ambientale, ma rappresenta comunque una diminuzione della quantità di azoto potenzialmente utilizzabile nel ciclo produttivo. Il fenomeno di rilascio delle diverse forme azotate verso l'aria continua anche dopo l'applicazione al terreno e relativa incorporazione dell'effluente con modalità che dipendono grandemente dalle condizioni specifiche quali la temperatura, l'umidità, la tessitura e la quantità di sostanza organica presente nel terreno.

1.2 Trattamenti per la gestione dell'effluente zootecnico

Si è capito, dunque, che la pressione ambientale degli eccessi di nutrienti derivanti da effluenti di allevamento è un punto di debolezza del settore e richiede opportune soluzioni tecnologiche e gestionali. Gli effluenti zootecnici nonostante siano una fonte importante di nutrienti per le colture, possono trasformarsi in una fonte considerevole di inquinamento ambientale se la catena di gestione degli effluenti non è ottimale. Diverse soluzioni gestionali e tipologie di trattamento sono state proposte per ridurre l'impatto ambientale degli effluenti zootecnici e negli ultimi decenni sono state sempre più applicate, a seguito della specializzazione delle produzioni animali e dal rafforzamento dell'applicazione delle politiche ambientali dell'Unione Europea.

1.2.1 Soluzioni praticate o praticabili

Negli anni sono state proposte alcune soluzioni per mitigare le emissioni, come ad esempio la copertura degli stocaggi, che risultano efficaci ma non consentono di risolvere le criticità delle aziende agricole con surplus di refluo da smaltire e nel complesso non riducono la quota di azoto zootecnico che l'azienda deve gestire sui propri terreni. La via della delocalizzazione degli effluenti verso aree agricole potenzialmente ricettive non è sempre perseguibile sia per i costi che per le difficoltà di convincere gli agricoltori ad accettare effluenti zootecnici per la fertilizzazione dei loro terreni. Da qui nasce l'esigenza di spostare l'attenzione verso un trattamento dell'effluente volto a ridurre il carico di nutrienti e/o il volume dei liquami da realizzare in ambito aziendale.

Le proposte tecnologiche offerte sono sostanzialmente riconducibili a tre gruppi di processi [43]:

1. processi per la valorizzazione degli effluenti tal quali e/o di loro frazioni separate, quali:
 - separazione solido-liquido;
 - digestione anaerobica con produzione di biogas e compostaggio di frazioni solide;
 - essiccazione e disidratazione;
 - processo termo-chimico di combustione diretta;
 - processi termo-chimici di gassificazione e pirolisi.
2. processi di estrazione e recupero dell'azoto, quali:
 - stripping;
 - precipitazione con formazione di struvite;
 - stabilizzazione aerobica di liquami chiarificati.
3. processi di dissipazione in atmosfera dell'azoto, quali:
 - trattamenti biologici di nitrificazione e denitrificazione in vasche separate o nello stesso comparto (SBR);
 - tecnologie basate sul processo Anammox.

Separazione solido-liquido

Tra le tecniche di trattamento dei liquami zootecnici e dei digestati, quella di separazione solido-liquido è molto diffusa e offre indubbi vantaggi di ordine gestionale e agronomico [42]. Il suo utilizzo nell'azienda agricola è giustificato, però, solo nel caso di adozione di altri trattamenti a valle. La separazione solido-liquido ad alta efficienza può avvenire per azione meccanica (centrifughe, nastro e filtropresse), o attraverso processi gravitazionali (sedimentazione e flottazione). Il contenuto di solidi totali può incidere notevolmente sull'efficienza di separazione e pertanto è fondamentale cercare di escludere ove possibile le diluizioni dovute all'immissione di acque meteoriche, di abbeverata e di lavaggio nei liquami. In genere il contenuto in solidi totali è basso per i liquami suini e quindi questo trattamento ha basse efficienze di separazione; il rendimento di rimozione, però, può essere aumentato utilizzando prodotti coagulanti o flocculanti, che permettono l'aggregazione di piccole particelle in agglomerati di dimensioni maggiori, senza peraltro influire sulla presenza di sostanze disciolte come l'azoto ammoniacale [33].

Le rese di separazione ottenibili mediante centrifuga variano principalmente in base alle caratteristiche del liquame e alla portata. È possibile separare circa il 10-12% del volume iniziale (con il 50-60% dei solidi totali affluenti), concentrando nella frazione solida il 20-25% di azoto ed il 60-80% del fosforo in input [33].

Dal processo di separazione solido-liquido si ottiene una frazione solida palabile generalmente e una frazione liquida chiarificata. I due materiali possiedono caratteristiche distinte:

- la frazione solida ha un tenore di sostanza secca relativamente elevato (dal 15 sino al 30% circa a seconda della tecnica utilizzata e del materiale in ingresso) e concentra in sé la sostanza organica (o solidi volatili) e i nutrienti sotto forma prevalentemente organica, a lento rilascio;
- la frazione chiarificata è generalmente caratterizzata da tenori di sostanza secca da 1 a 8% circa e concentra in sé i composti solubili, tra cui l'azoto in forma ammoniacale, a più pronto effetto concimante.

Il separato liquido in uscita dal processo di centrifugazione è generalmente avviato ad un trattamento secondario per essere utilizzato in fertirrigazione. Il separato solido, se eccedente le necessità aziendali, può essere facilmente ceduto per un utilizzo agronomico extra-aziendale, oppure avviato a processi di compostaggio oppure trattato in digestione anaerobica in un centro interaziendale con produzione di biogas.

Digestione anaerobica

Il processo di digestione anaerobica è un trattamento biologico a carico della biomassa organica che avviene in condizioni di assenza di ossigeno e a temperatura controllata; l'attuale tecnica impiantistica tende a privilegiare le condizioni mesofile (30-45°C) o termofile (50-60°C) rispetto a processi che avvengono a temperature minori.

Ha una duplice funzione, stabilizzare la parte degradabile della matrice in ingresso e valorizzare il potenziale energetico in essa racchiuso. In condizioni di processo specifiche,

la flora batterica riduce la frazione volatile e il contenuto di carbonio trasformati in gas. I prodotti di questa fermentazione microbica sono il biogas, costituito principalmente da metano (CH_4) per il 50-80%, anidride carbonica (CO_2) per il 20-40%, vapore acqueo e altri gas in concentrazioni minori, tra cui l'acido solfidrico (H_2S) e il digestato. La sua connotazione giuridica dipende dalla qualità delle biomasse trattate nell'impianto a biogas e dalla sua destinazione. Nel caso dell'utilizzo di effluenti di allevamento o di colture energetiche dedicate, la Direttiva Nitrati ne consente la destinazione agronomica su terreni gestiti dal titolare dell'impianto considerando il carico di azoto da effluenti di allevamento ai fini della Direttiva e l'azoto da biomasse vegetali come azoto chimico. La normale destinazione del digestato è l'utilizzazione agronomica, ove esista la disponibilità di superfici per il suo spandimento, da definire sulla base del carico di azoto massimo applicabile. In alternativa esiste la possibilità di effettuare la separazione solido-liquido e inviare la frazione solida a compostaggio per la produzione di compost di qualità e la parte liquida destinarla a fertirrigazione.

Questo trattamento biologico non permette una riduzione dei quantitativi di azoto presenti negli effluenti avviati al trattamento. Principalmente la digestione anaerobica ha come effetto, frutto delle complesse bio-trasformazioni che avvengono durante il processo, quello di modificare la qualità dell'azoto in input. Infatti, si ha una trasformazione dell'azoto organico in forma ammoniacale in quote comprese dal 60-80%. Nonostante non sia un processo rivolto al trattamento dell'azoto, la digestione anaerobica si è diffusa nel settore agricolo per il trattamento di reflui zootecnici, residui colturali, colture energetiche dedicate perché è in grado, con impianti adeguatamente progettati, dimensionati e gestiti, di produrre energia elettrica e termica, che può essere riutilizzata a valle in processi secondari di rimozione o concentrazione dell'azoto. Visto l'elevato livello di incentivazione di cui gode la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, i profitti ottenuti dalla cessione in rete possono compensare i costi dei trattamenti di abbattimento degli eccessi di azoto. Si tratta di una tecnologia che richiede elevata capacità gestionale: può essere utilmente applicata in un modello comprensoriale-associativo in grado di sfruttare meglio le economie di scala e ripartire il rischio e l'esposizione finanziaria.

Essiccazione e disidratazione

La tecnologia dell'essiccazione è ad un livello di maturità commerciale, in particolare per quanto riguarda gli impianti di disidratazione della pollina e del digestato. L'essiccazione in impianti a sviluppo orizzontale, a due nastri sovrapposti, è utilizzabile per ridurre il contenuto di umidità della frazione solida ottenuta da separazione solido-liquido del digestato e, nell'impianto monitorato, anche del digestato tal quale. L'essiccazione avviene con processi convettivi ad opera di aria riscaldata con l'energia termica recuperata dal motore e dai fumi del co-generatore. Nel processo si hanno non trascurabili emissioni di azoto ammoniacale; ciò rende necessario il trattamento dell'aria in uscita dall'impianto con un sistema di abbattimento (scrubbing). Il vantaggio principale del processo è la riduzione di massa (del 90% circa rispetto al tal quale) del materiale affluente al trattamento, con positivi riflessi ai fini della sua gestione extra-aziendale. Nel processo si ha, peraltro, una

perdita netta di azoto per la quota che viene liberata in atmosfera e non recuperata nel solfato d'ammonio che si forma nel trattamento dell'aria con acido solforico nello scrubber. Dal punto di vista tecnico l'essiccazione è un processo interessante per la riduzione dei volumi degli effluenti di allevamento, nonché per la concentrazione dell'azoto. Dà luogo ad un materiale palabile, facilmente trasportabile, biologicamente stabile e distribuibile in campo in modo agevole, con emissioni notevolmente ridotte. Il solfato ammonico può a sua volta essere venduto come fertilizzante in conformità a quanto previsto dal D.Lgs. 75/2010 che disciplina produzione e commercio di fertilizzanti [33].

Processo termo-chimico di combustione diretta

Nell'ambito delle tecnologie di tipo riduttivo la combustione diretta rappresenta senza dubbio il sistema più efficace e drastico nel trattamento di effluenti allo stato solido e a medio-basso contenuto di umidità, quali sono le lettiere avicole [33]. La combustione diretta è un processo di ossidazione ad alta temperatura ($> 850^{\circ}\text{C}$) in cui la frazione combustibile del materiale reagisce stechiometricamente con l'ossigeno atmosferico trasformandosi in anidride carbonica e acqua. Nella realtà tale combustione non è mai completa (anche operando con un adeguato eccesso di ossigeno), per cui rimane sempre una certa quota di incombusto o di prodotti intermedi, che, a seconda del loro stato, potranno essere raccolti con le ceneri o allontanarsi con i fumi. Gli attuali impianti di combustione alimentati con lettiere avicole (da sole o in miscela con matrici legnose) utilizzano caldaie con forno a griglia mobile, un sistema che garantisce migliori risultati in termini di combustione del materiale introdotto e di modulazione della potenza. Affinchè il processo si auto-alimenti è necessario che il materiale in ingresso (in questo caso la lettiera avicola) abbia un potere calorifico inferiore (PCI) di almeno 2.3 kWh/kg e un'umidità non superiore al 40% [33]. Completano l'impianto il sistema di abbattimento dei fumi, il sistema di raccolta e allontanamento delle ceneri e quello di recupero energetico. Il sistema agisce sia sul particolato (ceneri sottili), in genere utilizzando sistemi di filtrazione meccanica o gravitazionali (filtri in tessuto, cicloni), che su composti chimici (NO_x) utilizzando specifici reagenti. Per ridurre gli ossidi di azoto nei fumi di combustione si opera iniettando nella camera secondaria un agente neutralizzante come l'urea. Si tratta di un trattamento distruttivo nei confronti dell'azoto (oltre che della sostanza organica), che, da organico e ammoniacale viene ossidato e trasformato in azoto molecolare gassoso, gas inerte in atmosfera.

Dalla combustione e dal trattamento dei fumi si ottengono le ceneri pari a circa il 10-15% in peso del materiale di partenza (lettiere avicole) due tipologie di ceneri: quelle grossolane (circa l'80%) che si raccolgono sul fondo della camera di combustione, utilizzabili in agricoltura come fertilizzante fosfo-potassico, nel rispetto della normativa che regola l'impiego agronomico delle ceneri da biomassa e quelle leggere, provenienti dai sistemi di depolverazione, raccolte a parte e destinate alla discarica o cedute ai cementifici in quanto contenenti la maggior parte dei metalli pesanti.

Ciò che distingue l'incenerimento dalla termovalorizzazione è rappresentato dal recupero di quanta più energia termica possibile dalla combustione. Recupero energetico che può dar luogo alla sola produzione di acqua calda, oppure alimentare un sistema co-generativo

con produzione di acqua calda ed energia elettrica utilizzando turbine. La scelta tra l'una o l'altra forma dipende in genere dal quantitativo di materiale disponibile, con soluzioni che possono coinvolgere uno o più allevamenti tra di loro variamente associati.

Processi termo-chimici di gassificazione e pirolisi

La gassificazione è un processo tramite il quale, in carenza di ossigeno e ad alte temperature, una biomassa è convertita in un prodotto gassoso senza passare attraverso la completa combustione del materiale che la costituisce. Il risultato è un gas di sintesi (syngas), miscela principalmente di idrogeno e monossido di carbonio. Il syngas può essere utilizzato per alimentare una caldaia o un cogeneratore per produzione combinata di energia elettrica e calore. La pirolisi è un processo in cui la biomassa è riscaldata ad alta temperatura (300-500°C) in assenza di ossidanti. I prodotti sono un gas combustibile, un condensato (olio di pirolisi) e un materiale carbonioso. Sono stati realizzati anche impianti costituiti da uno stadio di pirolisi ed uno successivo di gassificazione chiamati piro-gassificatori. Il carbone ottenuto dalla pirolisi (biochar) può essere utilizzato come combustibile per lo stadio di gassificazione.

Il livello di sviluppo è elevato per quanto riguarda l'utilizzo di biomasse legnose ma insufficiente per quanto riguarda invece gli effluenti zootecnici e altre biomasse di origine agro-industriale. Da alcuni studi in letteratura è emerso che la piro-gassificazione non è applicabile agli effluenti bovini e suini dati i tenori di sostanza secca troppo bassi, anche nel caso di frazioni solide separate, oltre che per la complessità della tecnologia. Risultano invece più idonee alla piro-gassificazione gli effluenti dal comparto avicolo ove i richiesti tenori di sostanza secca possono essere raggiunti da polline di ovaiole [43]. Non esistono però realizzazioni in scala reale che permettano di superare i forti dubbi ingenerati da questo tipo di applicazione.

Strippaggio dell'azoto

È un processo di rimozione dell'azoto che viene applicato prevalentemente a frazioni chiarificate di digestati di origine zootecnica o mista. Questo processo infatti permette di recuperare l'azoto ammoniacale che si libera allo stato gassoso per azione di una corrente di aria calda, mediante reazione chimica con un acido forte (normalmente acido solforico), che lo condensa in una soluzione ad alta concentrazione in azoto che può essere successivamente cristallizzata. Nel processo di separazione spinta, che precede lo strippaggio, avviene anche un forte abbattimento del fosforo che risulta essere per lo più associato alla matrice organica. Affinché il processo sia efficace, il liquame in ingresso deve avere un basso contenuto di solidi totali e un alto tenore di azoto ammoniacale (come avviene nel liquame suino tal quale o nella frazione liquida di un digestato). Il trattamento viene indotto in un ambiente confinato e si articola in due fasi. Nella prima fase (colonna di strippaggio vero e proprio) si ha insufflazione di aria calda a temperatura attorno ai 45-55°C in controcorrente rispetto alla frazione liquida (eventualmente dopo innalzamento del pH). Queste condizioni permettono all'ammoniaca disciolta di passare dallo stato liquido a quello gassoso. Nella seconda fase (scrubber) il flusso gassoso ammoniacale viene fatto reagire con un acido forte

(generalmente acido solforico), producendo così un fertilizzante (solfato ammonico) che può essere agevolmente stoccato e conservato. Entrambe le colonne sono caricate con corpi di riempimento al fine di incrementare la superficie di reazione disponibile. Il processo viene regolato da quattro principali parametri operativi quali il pH, la temperatura, il tempo di contatto e la portata del flusso d'aria.

La riduzione dell'azoto ammoniacale presente nella frazione liquida del separato trattato raggiunge livelli dell'80%, che corrisponde mediamente al 50-60% sul bilancio dell'azoto totale prodotto dall'allevamento. Il pretrattamento connesso allo strippaggio permette di raggiungere elevati livelli di abbattimento anche per il fosforo (dal 30 al 90%).

I fanghi non palabili e il liquido chiarificato e deammonificato possono avere una destinazione agronomica diretta; la frazione solida, qualora eccedente il fabbisogno aziendale, può essere ceduta ad altre aziende agricole; il solfato ammonico, se raggiunge un titolo adeguato (oltre il 6% di azoto), può trovare collocazione sul mercato, in conformità a quanto previsto dal D.Lgs. 75/2010, che disciplina la commercializzazione dei fertilizzanti.

Processo di precipitazione della struvite

La struvite è chimicamente un fosfato ammonico magnesiaco che si forma aggiustando in un reflu il rapporto molare di reazione tra gli ioni ammonio, magnesio e fosfato. Si ha la precipitazione di un composto cristallino che rimuove pertanto, da un chiarificato di origine zootecnica, sia l'azoto che il fosforo.

È un processo che ha mostrato efficacia a livello sperimentale e dimostrativo, ma è legato molto al dosaggio del magnesio che deve essere aggiunto in quantitativi importanti e attentamente controllati.

Esistono alcuni impianti già disponibili a scala industriale e già realizzati in situazioni reali che in condizioni operative raggiungono efficienze di rimozione che arrivano a 80% per l'azoto e a 70% per il fosforo. L'applicabilità su liquami zootecnici tal quali o digeriti a livello aziendale e interaziendale è comunque scarsa per gli elevati costi degli additivi e del processo stesso.

Stabilizzazione aerobica di liquami chiarificati

Il processo consiste nell'insufflazione di aria all'interno di una vasca di dimensioni contenute (cicli di trattamento di 10-20 minuti all'ora sull'intero arco giornaliero, per un totale di 4-8 ore al giorno) per alimentare microrganismi aerobici, presenti nel liquame, in grado di attaccare rapidamente una parte della sostanza organica, quella più facilmente biodegradabile, riducendo così la formazione di composti maleodoranti. Per il controllo degli odori è sufficiente una parziale stabilizzazione che si ottiene instaurando nella massa dei liquami condizioni di ossigeno disciolto di poco superiori allo zero. È consigliabile, inoltre, che il liquame, prima di qualsiasi trattamento di ossigenazione, sia sottoposto a separazione dei solidi sospesi. La rimozione dei solidi grossolani mediante vagliatura consente una riduzione di circa il 20% della potenza richiesta per l'aerazione. La rimozione dei solidi fini mediante sedimentazione o con centrifuga e nastropressa aumenta ulteriormente l'efficienza dell'ossigenazione.

È una tecnica di trattamento degli effluenti zootecnici che ha raggiunto un elevato livello di sviluppo nell'ambito aziendale stesso, dove sono numerose le applicazioni, per altro consentite dalle normative nazionale e regionali.

Per quanto riguarda la rimozione degli odori, però, il processo è controverso. Non è raro, infatti, che l'arrivo alla vasca di aerazione di liquame fresco, non ancora stabilizzato, determini temporanee emissioni proprio di quegli odori che il processo dovrebbe invece aiutare a contenere.

In condizioni operative sono state rilevate efficienze di rimozione dell'azoto che, in abbinamento con la quota che si segrega nella preliminare operazione di separazione solido/liquido, arrivano al 48-50%. Questa dispersione di azoto in atmosfera è però il limite della tecnologia che negli ultimi anni viene sconsigliata per le emissioni ammoniacali che determina.

Trattamenti biologici aerobici

Per realizzare una vera e propria riduzione dell'azoto è necessario innescare un processo di nitrificazione-denitrificazione, che comporta la liberazione di azoto gassoso in forma molecolare (N_2). La fase di trattamento biologico può avvenire in due vasche, una aerata per la nitrificazione e la seconda in condizioni di anossia per la denitrificazione, oppure in un'unica vasca (SBR) in cui le due fasi del processo, nitrificazione e denitrificazione avvengono in tempi diversi, variando ciclicamente le fasi operative dell'impianto [43].

La depurazione biologica dei liquami potrebbe apparire dal punto di vista ambientale la soluzione più interessante per un allevamento ubicato in area vulnerabile, portando alla riduzione del 80-85% dell'azoto prodotto dagli effluenti zootecnici. Nella realtà la sostenibilità tecnica ed economica di questo trattamento è limitata a specifiche e particolari realtà aziendali. Anzitutto, trattandosi di processo biologico, non è di facile gestione, soprattutto nel periodo invernale, in cui maggiori risultano i problemi legati all'abbattimento dell'azoto e ancor più quando ci si trovi a dover operare con liquami ad elevato contenuto di sostanza secca.

Considerato, poi, che la normativa vigente pone solo dei limiti sulla qualità degli scarichi e non sulla quantità degli inquinanti scaricati, la depurazione di liquami con più del 4% di sostanza secca (livelli spesso superati nei nostri allevamenti) appare proibitiva, imponendo la realizzazione di impianti molto complessi, e conseguentemente costosi, e costi di gestione fuori dal campo della sostenibilità economica. La depurazione viene pertanto vista finora come estremo rimedio cui ricorrere per un allevamento in aree con carico zootecnico molto elevato, con terreni insufficienti o situati a notevole distanza dal centro aziendale, non solo con impianti a scala consortile, ma anche a scala aziendale [28].

Tecnologie basate sul processo Anammox

Sono processi di rimozione dell'azoto che si differenziano da quelli convenzionali in quanto la nitrificazione biologica avviene ad opera di microrganismi autotrofi o misti che trasformano l'ammonio in azoto molecolare. Ci sono diversi processi che sfruttano il metabolismo di questi batteri: i principali sono noti come processi Sharon-Anammox e Canon.

Questi processi hanno mostrato efficacia a livello sperimentale dimostrando efficienze di rimozione dell'azoto che arrivano a 90%, con una minore richiesta energetica di aerazione e una minore richiesta di fonte di carbonio esterna per la denitrificazione rispetto agli impianti biologici tradizionali [43].

Al giorno d'oggi non ci sono ancora esperienze in scala reale su liquami zootecnici tal quali o digeriti.

Capitolo 2

Carbonizzazione idrotermica

In questo capitolo verrà fornito uno sguardo generale sul processo di carbonizzazione idrotermica. Nello specifico saranno analizzate le caratteristiche ed i parametri che influenzano tale processo.

2.1 Introduzione al processo

L'HTC è un processo termochimico che avviene in presenza di acqua liquida a temperature comprese tra 180°C e i 250°C, in condizioni di elevata pressione 10 bar e 50 bar e tempi di residenza variabili da mezz'ora a 72 ore. Il fatto di operare in ambiente acquoso rende la carbonizzazione idrotermica idonea a trattare anche biomasse con un alto livello di umidità come ad esempio frazione organica dei rifiuti solidi urbani, residui agroindustriali e di manutenzione del verde, fanghi di depurazione e reflui zootecnici.

Il processo può essere descritto come una particolare forma di pirolisi, in grado di convertire la biomassa umida in una matrice solida, detta hydrochar, un liquido di processo detto liquor e una componente gassosa composta principalmente da anidride carbonica. In particolare, l'hydrochar presenta caratteristiche molto simili alla lignite e può trovare numerose applicazioni come: ammendante del terreno, materiale adsorbente, combustibile per la produzione di energia, materia prima per la produzione di materiali compositi o biocombustibili gassosi e liquidi. Il liquor, invece, è ricco di elementi e nutrienti (azoto, potassio e fosforo), nonché composti organici, presenti nella materia prima, e può essere utilizzato in agricoltura nella fertirrigazione o eventualmente in digestione anaerobica per la produzione di biogas. La miscela composta da hydrochar e da liquor prende il nome di HTC slurry.

Uno dei maggiori vantaggi dell'HTC è che avviene in fase liquida, per questo motivo è adatto a trattare biomasse anche ad alto contenuto di umidità. Negli ultimi anni, infatti, è stato usato, a livello sperimentale, per trattare biomasse di scarto come fanghi di depurazione, rifiuti organici umidi, scarti agroalimentari ed effluenti zootecnici. La tecnologia può risolvere il problema del trattamento della biomassa da smaltire e modificare anche la composizione, la morfologia e le proprietà chimiche dei prodotti risultanti attraverso la regolazione delle condizioni di carbonizzazione.

La ricerca sull'HTC applicato a reflui animali è ancora in fase di sviluppo. Secondo diversi studi [49], il processo HTC applicato al letame di bestiame e pollame può portare alla deodorizzazione, all'eliminazione di agenti patogeni, alla fissazione del carbonio e al recupero efficiente dei nutrienti e soprattutto al miglioramento della disidratabilità dei reflui, come recentemente dimostrato da uno studio condotto presso l'Università di Trento [1].

2.2 Biomassa in ingresso

Il processo di carbonizzazione idrotermica (HTC) consente il trattamento di svariate tipologie di biomassa, in particolare non necessitando di una fase di essiccazione prima dell'ingresso del substrato nel reattore, la tecnologia è indicata soprattutto per biomasse con un elevato contenuto di umidità, più difficili da trattare con impianti di compostaggio o di digestione anaerobica.

Di seguito sono riportate le tipologie di biomassa di maggior potenziale interesse per la tecnologia HTC:

- Rifiuto verde urbano (sfalci e potature, scarti agro-forestali): rappresenta la tipologia di biomassa più facilmente trattabile e che registra il più alto grado di carbonizzazione. Partendo dagli scarti vegetali si ottiene un'acqua di processo ricca di nutrienti e più facilmente utilizzabile in fertirrigazione [30];
- Frazione organica del rifiuto solido urbano: i dati di letteratura mostrano che dalla FORSU si ottiene un hydrochar più ricco di ceneri rispetto a matrici di natura lignocellulosica [37];
- Fanghi di depurazione: il processo di carbonizzazione idrotermica oltre a poter trattare la biomassa umida senza il bisogno di pre-disidratarla ne migliora anche la disidratabilità permettendo un miglior recupero della matrice solida quando la sospensione viene sottoposta in un secondo momento a filtraggio e all'asciugatura solare o termica [31];
- Reflui zootecnici: l'HTC è una tecnologia promettente per convertire i reflui zootecnici ad elevato contenuto di umidità, in prodotti facilmente disidratabili, privi di agenti patogeni e ricchi di sostanze nutritive [8];
- Rifiuti delle industrie agroalimentari: le opportunità di trattamento di scarti dell'industria alimentare sono numerose. In letteratura sono presenti dati sul trattamento HTC di barbabietola da zucchero, cortecchia, mais, vinacce. Ulteriori matrici di potenziale interesse sono la buccia di agrumi, pomodori e patate, la sansa, la lolla di riso e i residui di cioccolato [23], [22];
- Digestato: trattamento del residuo degli impianti di digestione anaerobica per ridurre il contenuto di agenti patogeni [39];
- Non compostato: recupero della parte di rifiuto organico non compostato alla fine del processo aerobico;

- Alghe e rifiuti ad alto contenuto salino: la tecnologia HTC è compatibile anche con rifiuti con un alto tenore di salinità, presenti ad esempio nelle zone marine (es. materiale algale) [38].

Per ottenere dei prodotti specifici è inoltre possibile utilizzare come biomassa in entrata una miscela di più tipologie di biomassa sopra citate, il tipo di input infatti determina le caratteristiche del prodotto in uscita [25] [24].

La flessibilità del processo e la modularità degli impianti consentono sia di processare in parallelo differenti matrici all'interno dello stesso impianto, che di modificare i parametri di esercizio in funzione della matrice in ingresso, ottenendo prodotti con caratteristiche differenti.

2.3 Reazioni coinvolte

La carbonizzazione idrotermica riproduce di fatto un'accelerazione del processo naturale di carbogenesi che la biomassa subisce quando è sottoposta a particolari condizioni di pressione e temperatura, generando come prodotto inattivo avente le caratteristiche della lignite.



In una prima fase la biomassa viene depolimerizzata: questa fase è chiamata anche monomerizzazione, in cui si formano principalmente monosaccaridi. Prolungando il tempo di reazione, le molecole formate durante la monomerizzazione vengono disidratate, formando composti carbonilici. Successivamente, in una seconda fase, gli aldeidi polimerizzano: adesso a reagire non sono solo i composti aldeidici ma anche composti aromatici (da lignina), composti insaturi e composti acidi (per esempio, prodotti di degradazione degli zuccheri). In aggiunta ai composti descritti, è possibile trovare acido levulinico copolimerizzato, così come anelli aromatici [47].

Il processo HTC consiste in diverse reazioni, sia esotermiche che endotermiche, le quali si verificano sia in serie che in parallelo [18]: idrolisi, disidratazione, decarbossilazione, condensazione, aromatizzazione e altre. Queste reazioni non rappresentano fasi del processo, ma piuttosto formano percorsi di reazione paralleli. Sebbene il processo sia noto da oltre un secolo, le reazioni specifiche che si sviluppano nel corso delle trasformazioni non sono del tutto note, e dipendono fortemente dalla composizione del materiale di partenza.

Di seguito una breve spiegazione delle reazioni che avvengono durante la carbonizzazione idrotermica.

Idrolisi

Le reazioni di idrolisi portano principalmente alla scissione dei legami estere ed etere delle biomacromolecole mediante l'aggiunta di 1 mole di acqua. Mediante il processo di idrolisi termica quindi il materiale si decompone più facilmente e più velocemente, si ottiene l'eliminazione completa dei patogeni e si incrementa la disidratabilità del fango. L'ampia

gamma di prodotti comprende (oligo-) saccaridi di cellulosa e frammenti fenolici di lignina [18]. Esistono tre possibili percorsi di reazione: idrolisi acida in cui la formazione di acido coniugato porta alla scissione del legame; idrolisi di base in cui lo ione idrossile scinde il ponte d'ossigeno; reazione catalizzata dall'acqua che comporta adsorbimento di H₂O.

Disidratazione

La disidratazione durante la carbonizzazione idrotermale può riguardare sia le reazioni chimiche sia i processi fisici che rimuovono l'acqua dalla matrice della biomassa senza modificarne la costituzione chimica. Durante il processo di carbonizzazione idrotermica la disidratazione chimica carbonizza significativamente la biomassa abbassando i rapporti H/C e O/C in quanto avviene l'eliminazione dei gruppi idrossilici [18].

Decarbossilazione

Il processo HTC provoca una parziale eliminazione dei gruppi carbossilici. I gruppi carbossilici e carbonilici si degradano rapidamente a temperature superiori ai 150°C, producendo rispettivamente anidride carbonica CO₂ e monossido di carbonio CO [18]. Il quantitativo di CO₂ prodotto è però maggiore rispetto a quello che si avrebbe con la sola eliminazione dei gruppi carbossilici, quindi parte dell'anidride carbonica deriva da altri meccanismi: una probabile fonte di CO₂ è l'acido formico, che si forma in quantità significative durante il degrado della cellulosa e si decompone in condizioni idrotermiche per produrre principalmente CO₂ e H₂O; altre possibili fonti possono essere la formazione di CO₂ durante le reazioni di condensa e la scissione dei legami intramolecolari [21].

Polimerizzazione per condensazione

Alcuni dei frammenti insaturi formati dalla degradazione delle biomacromolecole in condizioni idrotermiche (disidratazione, decarbossilazione, decarbonilazione) sono altamente reattivi; ciò dipende sia dalla loro origine che dal loro grado di conversione. Questi composti altamente reattivi reagiscono tra loro polimerizzando per condensazione. La polimerizzazione consiste nell'unione di due monomeri o due polimeri che tra loro formano un legame covalente, formando oltre ad una catena polimerica, anche un composto a basso peso molecolare (ad esempio acqua), detto condensato. Il processo combinato di condensazione e polimerizzazione durante il processo HTC è responsabile della formazione di idrocarburi durante la conversione idrotermica [18].

Aromatizzazione

Ad alte temperature e pressioni può verificarsi l'aromatizzazione di composti come la cellulosa e l'emicellulosa, che porta alla formazione di strutture aromatiche che possono comportare una diminuzione del contenuto di carbonio dell'hydrochar. Da esperimenti è stato possibile osservare come l'aromatizzazione aumenti al crescere della temperatura e del tempo di residenza, inoltre sembra che condizioni alcaline migliorino la formazione di strutture

aromatiche [18]. Le strutture aromatiche presentano un'elevata stabilità in condizioni idrotermiche e pertanto possono essere considerate come elementi costitutivi di base del carbone HTC risultante.

Altri meccanismi

Nel processo di carbonizzazione idrotermica si verificano anche delle reazioni minori, come ad esempio la demetilazione che porta alla rimozione di un gruppo metile, reazioni di trasformazione che possono verificarsi in presenza di composti stabili con struttura cristallina che non idrolizzano e non polimerizzano, reazioni pirolitiche (per temperature superiori ai 200 °C) che consentono la carbonizzazione delle biomacromolecole che sono non a contatto con l'acqua. Possono verificarsi anche reazioni di tipo Fisher-Tropsch con produzioni di combustibili sintetici a partire da gas di sintesi in presenza di catalizzatore.

2.4 Prodotti della carbonizzazione idrotermica

I prodotti che si ottengono dal processo HTC sono i seguenti [18]:

- un residuo solido arricchito di carbonio, chiamato **hydrochar**, con caratteristiche simili alla lignite. Trova applicazione come biocombustibile, come ammendante del terreno o persino per la produzione di materiali carboniosi ad alto valore aggiunto;
- un residuo liquido, chiamato **liquor**, con composizione variabile. Presenta carichi significativi di vari composti organici e inorganici. In generale, i composti organici sono principalmente acidi organici, zuccheri e derivati di zuccheri e lignina;
- un residuo gassoso, chiamato **gas**, (2-11% in peso) composto in prevalenza da CO₂ con tracce di CO, CH₄, H₂, NH₃.

Le percentuali dei tre prodotti variano soprattutto in base alla temperatura applicata durante il processo, la quale diventa, quindi, il parametro fondamentale dell'HTC.

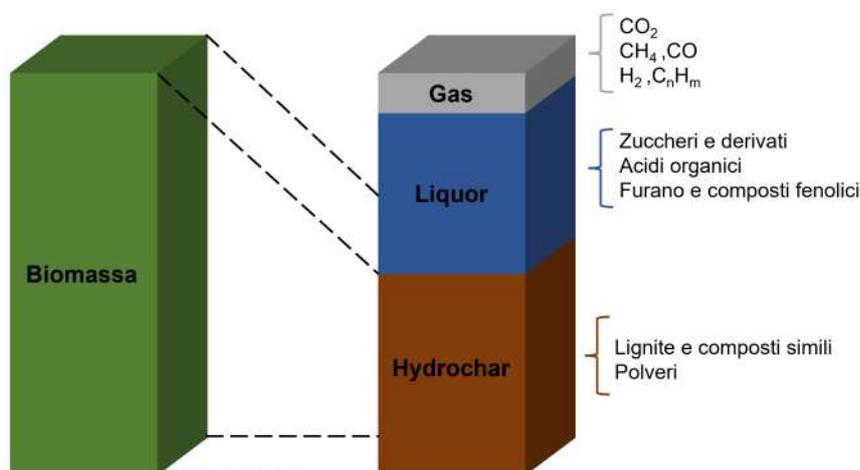


Figura 2.1: Prodotti della carbonizzazione idrotermica, divisi in base al loro stato di aggregazione.

La distribuzione dei gruppi di prodotti, che è illustrata in Figura 2.1, dovrebbe pertanto essere considerata una rappresentazione qualitativa per fornire una visione d'insieme. La distribuzione effettiva del prodotto dipende fortemente dalle condizioni di processo e dalla biomassa in ingresso.

Hydrochar

Come già anticipato, il processo HTC porta alla formazione di un residuo solido arricchito di carbonio, chiamato anche con il nome hydrochar, con caratteristiche simili alla lignite. Questa fase solida varia in base alla materia prima in ingresso ed al variare soprattutto di temperatura e tempo di residenza del processo: con l'aumento di questi parametri si ha una minore resa di prodotto solido, un aumento del contenuto di carbonio e una diminuzione del contenuto di idrogeno ed ossigeno con conseguenti rapporti minori H/C e O/C. Ciò significa che a temperature più elevate il solido prodotto ha valore energetico più elevato in quanto la maggior parte del carbonio della materia prima iniziale rimane all'interno dell'hydrochar [25], [54], [35], [7].

Liquor

Molti esperimenti dimostrano che la quantità di H₂O formata durante la carbonizzazione idrotermica è significativamente superiore a quella della CO₂. Entrambi i prodotti hanno un basso interesse economico, ma l'H₂O svolge un ruolo significativo come solvente e reagente [18]. Il prodotto liquido risultante ha composizione variabile, presenta carichi significativi di vari composti organici e inorganici: in generale, i composti organici sono principalmente acidi organici, zuccheri e derivati di zuccheri e lignina [7]. La concentrazione dei composti organici aumenta con l'aumentare di temperatura e tempo di residenza. Le caratteristiche del liquido dipendono inoltre dalla materia in ingresso, nello specifico dal rapporto solido/liquido: maggiore è la frazione solida maggiore è la quantità di composti organici che possono essere solubilizzati. Tali composti organici sono un'ottima fonte di nutrienti per il terreno per questo il liquor potrebbe essere utilizzato in fertirrigazione.

Gas

Durante il processo HTC, viene rilasciata una piccola quantità di gas, il 2-11% di peso che è principalmente composta da CO₂ con tracce di CO, CH₄, H₂, NH₃ [18]. Il carbonio presente nella fase gassosa è principalmente dovuto alle reazioni di decarbossilazione, che sono favorite da temperature più elevate. In generale, l'innalzamento della temperatura di reazione porta ad un aumento della resa gassosa in conseguenza alla diminuzione della resa solida. È stato inoltre osservata in alcuni studi la presenza di idrogeno solforato, biossido di azoto, ossido nitrico e ammoniaca nella fase gassosa [13]. In Danso-Boateng et al. 2015 [13], l'ammoniaca è stata rilevata in tutti i campioni e l'intensità più elevata è stata rilevata implementando la carbonizzazione idrotermica a temperature relativamente basse, 140°C e 160°C. Inoltre sono stati rilevati parecchi altri idrocarburi volatili. Berge et al.(2011) [9] hanno scoperto anche la presenza di furani probabilmente generati dalla decomposizione

termica dei materiali cellulosici, dalla condensazione dei composti aromatici e/o dall'ossidazione termica dei lipidi. Risultati simili sono stati ottenuti da Fakkaew et al.(2018) [14] e gli autori hanno affermato che per eliminare i gas tossici, gli odori e le emissioni di gas a effetto serra, i gas prodotti possono essere ulteriormente trattati con adsorbimento o assorbimento di carbone attivo con uno scrubber a umido.

2.5 Condizioni di processo

Non esiste una definizione comune di carbonizzazione idrotermica, possono però essere definite una serie di condizioni operative che i processi HTC devono rispettare per essere definiti tali [18]:

- il funzionamento deve essere limitato alle condizioni subcritiche dell'acqua, per ragioni fisiche e chimiche;
- la temperatura deve essere superiore a 100 °C, in quanto in corrispondenza di tale temperatura sono state osservate le prime reazioni. L'idrolisi inizia a una temperatura di circa 180 °C;
- deve essere presente acqua liquida, cioè è necessaria almeno una pressione satura;
- la biomassa deve essere sommersa durante l'intero processo;
- il valore del pH deve essere inferiore a 7 perché le condizioni alcaline portano a un prodotto sostanzialmente diverso. A causa dei sottoprodotti, il valore del pH diminuisce automaticamente durante la carbonizzazione idrotermica;
- al momento, il tempo di residenza non può essere limitato a un intervallo significativo poiché i tassi di reazione sono in gran parte sconosciuti. I tempi di sperimentazione pubblicati tipici variano tra 1 e 72 ore.

Ogni volta che viene usato il termine "carbonizzazione idrotermica", ci si riferisce alla formazione di un residuo solido nelle condizioni sopra menzionate. Nonostante questi parametri, che si basano su considerazioni fisiche e chimiche, le implementazioni pratiche della carbonizzazione idrotermica operano in un intervallo di temperatura compreso tra 180 e 250 °C [25]. È stato inoltre osservato come un aumento della temperatura di processo e del tempo di permanenza della biomassa nel reattore corrisponda ad un prodotto finale con un più alto contenuto di carbonio.

2.6 Parametri di processo

I principali parametri di processo della carbonizzazione idrotermica sono: temperatura, pressione, tempo di residenza, pH, composizione della materia prima e carico solido.

Temperatura

La temperatura rappresenta il parametro con maggior influenza sul processo HTC: le alte temperature influenzano direttamente la cinetica delle reazioni, rendendole più veloci. Infatti il calore fornito al sistema permette la rottura dei legami chimici che caratterizzano la biomassa.

Oltre ad influenzare la velocità delle reazioni, la temperatura è decisiva sul numero di composti di biomassa che possono essere idrolizzati (al di sotto di 180°C si verifica una carbonizzazione) ed inoltre influisce indirettamente sulla carbonizzazione idrotermica modificando le proprietà decisive dell'acqua: la viscosità dell'acqua liquida cambia fino a un ordine di grandezza a seconda della temperatura tra 0°C e 350°C. Questo consente una più facile penetrazione nei mezzi porosi che, di conseguenza, migliora la decomposizione della biomassa [31].

Per quanto riguarda la qualità dell'hydrochar prodotto dal processo HTC, l'aumento della temperatura porta ad un miglioramento del suo contenuto di carbonio e di conseguenza del suo contenuto di energia e potere calorifico: l'aumento della temperatura migliora la disidratazione e la velocità di reazione di decarbossilazione, quindi di conseguenza diminuiscono i rapporti O/C e H/C che implicano il miglioramento del contenuto di carbonio [31]. A temperature più elevate però corrisponde una minor produzione di solido (hydrochar) a favore di un aumento dei rendimenti di liquidi e gas [25]: la produzione di solido prevale sulle altre fasi nell'intervallo di temperatura compreso tra i 150-200°C; per temperature tra i 250-350°C prevale la formazione della fase liquida e per temperature superiori la resa maggiore è quella in fase gassosa [35].

Pressione

La pressione di reazione influenza le reazioni secondo il principio di LeChatelier (o principio dell'equilibrio mobile): l'equilibrio di reazione si sposta su fasi solide e liquide all'aumentare della pressione di reazione, contemporaneamente a reagenti con un numero inferiore di moli, comportando una velocità di reazione decrescente delle reazioni di disidratazione e decarbossilazione [31].

La pressione è spesso considerata come un parametro indiretto del processo perchè è fortemente dipendente dalla temperatura e per sviluppare le reazioni HTC, la pressione dovrebbe essere tale da mantenere l'acqua in fase liquida: se un sistema chiuso contenente biomassa e acqua viene riscaldato oltre i 100°C, la pressione risultante sarà superiore alla tensione di vapore saturo a causa della formazione di gas a seguito della decarbossilazione e quindi l'acqua viene mantenuta allo stato liquido [18].

La pressione di esercizio è un parametro che non è controllato direttamente, poiché è autogenerato e uguale alla pressione di vapore dell'acqua alla data temperatura di reazione, infatti la pressione all'interno del reattore può essere aumentata attraverso l'incremento della temperatura o aggiungendo azoto.

La pressione influenza notevolmente la produzione di hydrochar in quanto elevate pressioni portano ad alte temperature: le reazioni di degradazione della biomassa avvengono più

rapidamente e si ottiene un prodotto solido finale di qualità con un elevato contenuto di carbonio.

Tempo di residenza

La carbonizzazione idrotermica della biomassa è una reazione relativamente lenta: i tempi di residenza per il processo HTC vanno da alcune ore ad alcuni giorni. In molti esperimenti i tempi di permanenza variano tra 1 e 72 ore, ma la sua influenza non è stata valutata in modo elaborato [18].

È stato osservato da alcuni autori che un tempo di permanenza più lungo può aumentare significativamente il contenuto di carbonio nell'hydrochar e, di conseguenza, far ottenere un hydrochar con un potere calorifico più elevato. Inoltre, in molte opere si afferma che il tempo di permanenza riduce anche la quantità prodotta di hydrochar, promuovendo la formazione di maggiori quantità di composti idrosolubili [7]. In Wang et al.(2018) [54] si afferma che un lungo tempo di permanenza può portare alla polimerizzazione di frammenti disciolti nella fase liquida comportando la formazione di hydrochar secondario con una struttura poliaromatica. Il tempo di permanenza influisce fortemente sulla formazione dell'hydrochar secondario, in particolare per la materia prima lignocellulosica, poiché i monomeri disciolti richiedono un'estesa polimerizzazione. D'altra parte, la temperatura influenza il comportamento dei monomeri non disciolti, quindi il tempo di permanenza consente il controllo del grado di polimerizzazione dei monomeri solubili durante il processo.

pH

Molti studi sulla carbonizzazione idrotermica hanno osservato un calo del pH durante la reazione. Durante il processo infatti si forma un'ampia varietà di composti acidi (acidi organici) come l'acido acetico, formico, lattico e levulinico [18]. Le condizioni generalmente acide catalizzano la carbonizzazione della biomassa, migliorando il tasso di idrolisi delle macromolecole, mentre l'influenza sulla decarbossilazione o sulla polimerizzazione di condensa non è ancora nota. Per ottenere una simulazione della carbonizzazione naturale sembra che sia necessario un ambiente con pH neutro o debolmente acido, che promuove la velocità complessiva dell'HTC e aumenta il contenuto di carbonio nell'hydrochar [31].

Composizione della materia prima

Per trattare rifiuti organici umidi o biomasse umide, il processo HTC è un trattamento migliore rispetto alla pirolisi o al processo biologico, grazie alla sua indipendenza dalla caratterizzazione iniziale della materia prima. HTC può trattare la biomassa tal quale, senza dover ricorrere a pretrattamenti di essiccazione, e composti tossici non influiscono sul processo come succede per i processi biologici [7].

D'altra parte, la composizione iniziale della materia prima influenza la caratterizzazione finale dell'hydrochar: se la biomassa in ingresso ha un basso contenuto di carbonio e un alto contenuto di ceneri l'hydrochar risultante non sarà adatto allo sfruttamento come biocombustibile.

Carico solido

Il carico solido è in genere rappresentato dal rapporto tra biomassa e acqua (b/w) ed è un parametro significativo per la carbonizzazione idrotermica della biomassa.

$$\frac{b}{w} = \frac{m_{biomassa\ secca}}{m_{biomassa\ umida} + m_{acqua\ aggiunta}} \quad (2.2)$$

Ad un carico solido vicino allo zero, ad esempio, durante l'idrolisi, la biomassa può essere quasi completamente sciolta lasciando poco residuo. È stato osservato che un elevato rapporto b/w può favorire un tempo di permanenza complessivo più basso, aumentando la velocità con cui aumenta la concentrazione di monomeri, il che consente una polimerizzazione anticipata. In Wang et al.(2018) [54] si afferma che alti valori di b/w portano a una polimerizzazione parziale dovuta all'idrolisi incompleta delle macromolecole. Se il rapporto b/w è elevato viene richiesta più energia termica ed esiste un limite oltre il quale la biomassa non risulta più sommersa e le reazioni avvengono in modo parziale. Se il rapporto b/w è molto basso invece la tecnologia funziona di fatto come se si scaldasse acqua.

Altri parametri

La velocità di riscaldamento è un altro parametro operativo che potrebbe influenzare il processo HTC: le limitazioni al trasferimento di calore e di massa possono diminuire con l'elevata velocità di riscaldamento e, di conseguenza, il tempo per le reazioni secondarie dei prodotti intermedi è ridotto [54].

Un altro parametro che influenza il processo HTC è l'uso di catalizzatori: agenti idrolitici o catalizzatori possono migliorare la velocità di idrolisi e variano a seconda del processo di idrolisi impiegato. In Nizamuddin et al. (2017) [36] si afferma che i catalizzatori acidi sono i più efficaci per l'idrolisi, mentre i catalizzatori basici inibiscono la formazione di hydrochar e favoriscono la formazione di olio liquido. Alla fine, l'uso del catalizzatore può portare ad una riduzione in termini di NO_x che si converte in azoto e acqua.

Capitolo 3

Digestione anaerobica

In questo capitolo verrà fornito uno sguardo generale sul processo di digestione anaerobica. Nello specifico saranno analizzate le caratteristiche ed i parametri che influenzano tale processo.

3.1 Introduzione al processo

La digestione anaerobica è un processo biologico attraverso il quale la sostanza organica viene degradata in assenza di ossigeno. Il vantaggio principale di questa tecnologia è la produzione di biogas, una composizione di gas combustibili, tra i quali metano e anidride carbonica. Il tipo di biomassa utilizzata varia da colture energetiche (cereali, erba medica, canna da zucchero), sottoprodotti di origine agricola e agroindustriale, reflui zootecnici e rifiuti organici derivanti da rifiuti urbani o industriali e rifiuto verde (materiale costituito dai residui della manutenzione del verde pubblico e privato costituito da sfalci, foglie, potature, piante intere e ceppi) e fanghi di depurazione. La temperatura, come spiegato nella Sezione 3.4.2, rappresenta uno dei parametri principali che condizionano le cinetiche del processo e di conseguenza le rese e l'efficienza.

3.2 Reazioni coinvolte

Nello specifico, il processo analizzato è costituito da quattro fasi fondamentali [5], riportate anche in Figura 3.1:

1. **idrolisi**: in questa prima fase avviene la degradazione delle sostanze organiche complesse a composti più semplici: carboidrati, proteine e grassi vengono convertiti nei loro monomeri, ovvero zuccheri, amminoacidi e LCFA (acidi grassi a catena lunga). I batteri idrolitici colonizzano il materiale particolato e producono enzimi extracellulari in grado di scindere le molecole organiche complesse in composti più semplici e solubili.
2. **acidogenesi**: i prodotti dell'idrolisi sono solubili e quindi trasportabili all'interno delle cellule dei batteri acidogenici fermentanti. I batteri acidogeni convertono i

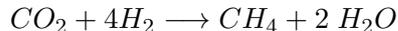
substrati organici semplici in acidi a basso peso molecolare (acidi volatili). La produzione di acidi organici tende ad abbassare il pH; tale abbassamento è contrastato dalla presenza di ammoniaca, originata dalla degradazione proteica, e dal bicarbonato, derivato dalla parziale solubilizzazione della CO_2 prodotta che formano un sistema tampone.

3. **acetogenesi:** i prodotti dell'acidogenesi (acidi volatili, essenzialmente propionato e butirrato, ma anche alcoli) sono i substrati di partenza per la fase acetogenica. I batteri acetogeni producono acido acetico, acido formico, CO_2 ed H_2 . Un accumulo di H_2 disciolto, favorito anche da un'eccessiva pressione nel digestore, può inibire la fase acetogenica.
4. **metanogenesi:** in questo stadio i batteri metanogeni trasformano i prodotti della fase di fermentazione in metano, anidride carbonica e altri gas in piccola percentuale. Avviene ad opera dei batteri metanigeni, anaerobi obbligati quali:

- batteri acetoclastici che producono metano e CO_2 da acido acetico:



- batteri idrogenotrofi che svolgono l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno, ossia producono metano partendo da CO_2 e idrogeno:



Affinché avvenga la metanogenesi, è necessario che il pH della miscela all'interno del digestore anaerobico sia compreso tra 6 e 8, in modo tale da favorire la formazione di acido acetico (CH_3COOH) utilizzabile dai batteri metanigeni.

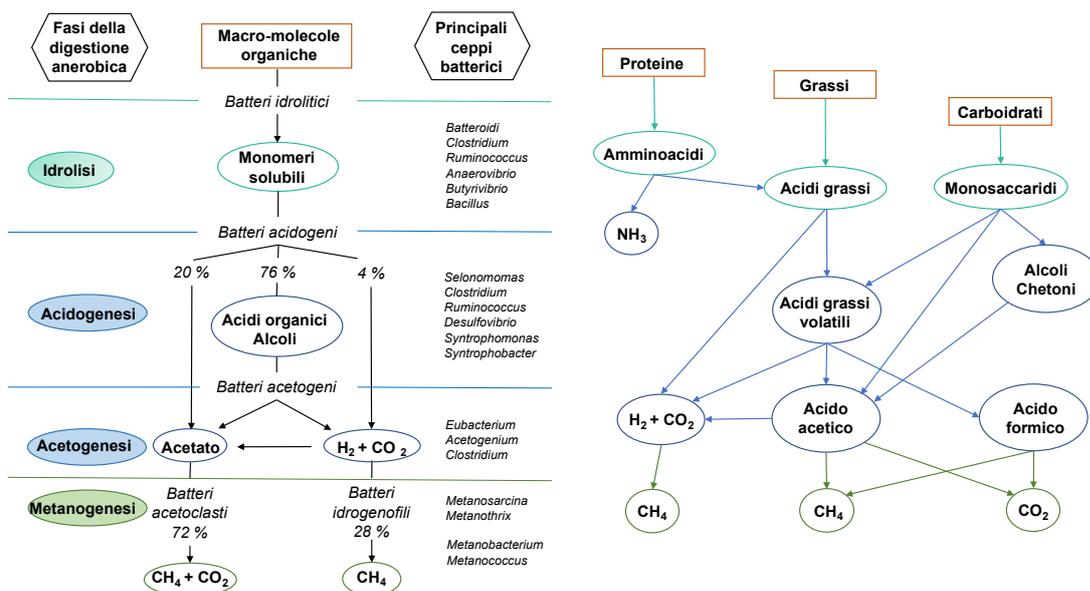


Figura 3.1: Schema delle fasi della digestione anaerobica della biomassa.

3.3 Prodotti della digestione anaerobica

I prodotti che risultano alla fine del processo di decomposizione sono il **digestato**, cioè un ammendante organico in grado di migliorare le caratteristiche chimico-fisiche dei terreni senza apporti di nitrati tipici dei concimi organico-minerali ed il **biogas** cioè un biocombustibile gassoso composto principalmente da metano, che può costituirne fino il 75%, anidride carbonica e da altri gas minori quali azoto, idrogeno solforato, ossigeno, idrogeno e vapore acqueo.

Digestato

Il digestato è il sottoprodotto del processo di digestione anaerobica e può essere utilizzato come materiale fertilizzante sulle principali colture agrarie. La digestione anaerobica, infatti, determina una riduzione della sostanza organica meno stabile, ma non diminuisce la dotazione di azoto, fosforo e potassio della biomassa iniziale.

È un materiale che rispetto alla composizione iniziale si presenta omogeneo, con un elevato tenore di umidità conseguente alla degradazione biologica della maggior parte della sostanza secca; ciò dovuto principalmente all'azione di numerosi gruppi batterici che concorrono per la produzione di biogas. La sostanza organica prodotta risulta quindi più stabile e ricca di elementi di fertilità quali azoto, fosforo e potassio che, attraverso la distribuzione in campo, possono essere restituiti al suolo come nutrienti alle colture.

In ambito giuridico si parla di digestato come “il materiale derivante dalla digestione anaerobica di effluenti di allevamento e di biomasse diverse, anche in miscela tra loro”; mentre, con il termine biomasse si intendono “i materiali naturali, vegetali e non pericolosi, di origine agricola e forestale utilizzati in agricoltura o per la produzione di energia e residui agro-industriali classificati come sottoprodotti” ai sensi dell'articolo 184 bis del D.Lgs. 152 del 2006.

Identificare il digestato come un vero e proprio fertilizzante permette anche di uscire dal solo orizzonte aziendale e di promuovere azioni volte alla valorizzazione di questa risorsa anche fuori dalla realtà dell'azienda agricola, permettendo al territorio di fare “sistema” tramite la promozione di una logica di filiera produttiva a ciclo chiuso e di protezione dell'ambiente. Una visione che sempre più suggerisce un approccio “green” dell'agricoltura moderna.

L'utilizzo agronomico del digestato quale fertilizzante, non deve tener conto solo del semplice apporto di elementi di fertilità in sostituzione dei concimi di sintesi, ma anche della possibilità di chiusura del ciclo del carbonio e dei nutrienti che sono la chiave di lettura di un'agricoltura sostenibile che riporta la centralità del recupero di materia quale mezzo di sostentamento della produzione agraria. L'acquisizione da parte del digestato di uno “status di fertilizzante” che possa godere della fiducia degli operatori agricoli e della popolazione, passa attraverso un attento esame delle caratteristiche chimiche e biologiche del materiale, nonché delle implicazioni ambientali legate al suo utilizzo. In particolare una completa caratterizzazione del digestato deve considerare i seguenti aspetti: proprietà fer-

tilizzanti che ne giustifichino l'utilizzo, impatto odorigeno, aspetti igienico-sanitari, aspetti di protezione dell'ambiente.

La separazione solido/liquido è un valido sistema di lavorazione, ormai utilizzato nella maggior parte degli impianti a biomasse, atto a migliorare fortemente la gestione aziendale del digestato prodotto; questa tecnica inoltre permette di scindere il composto in due frazioni distinte: una liquida chiarificata ed una solida palabile. I motivi di tale scelta sono da attribuirsi principalmente ad una maggiore praticità di utilizzo e di gestione del digestato, sia internamente ed esternamente all'azienda che in uso agronomico e alla possibilità di prevenire i problemi di flottazione superficiale delle frazioni sospese che possono comparire negli stoccaggi o la conseguente sedimentazione sul fondo delle vasche che nel tempo ne riduce notevolmente la capacità di contenimento; inoltre si ha una notevole riduzione della viscosità che pertanto ne permette una migliore pompabilità della frazione chiarificata, nel caso in cui si intenda utilizzarla in copertura tramite tecniche di fertirrigazione. Negli impianti a biogas realizzati presso aziende agricole e zootecniche la separazione solido/liquido è solitamente attuata con separatori a compressione elicoidale oppure a rulli contrapposti, mentre è più rara la presenza di centrifughe e nastropresse. Le due frazioni che si generano tramite il loro utilizzo, presentano un potere fertilizzante ben distinto per cui si può osservare che la frazione palabile ha una dotazione di sostanza organica o solidi volatili maggiore rispetto alla chiarificata; essa presenta azoto sotto forma essenzialmente organica e un rapporto N/P (azoto/fosforo) spostato a favore del fosforo; in genere rappresenta non più del 10-15% del tal quale del digestato ed è caratterizzata da un contenuto di sostanza secca superiore al 20% circa. In campo agronomico è adatta ad un uso ammendante dato dalla sua notevole ricchezza in sostanza organica; infatti si tratta di un valido sostituto del letame, che contribuisce a mantenere la dotazione di sostanza organica del suolo e rilascia i nutrienti in modo più graduale. Questa frazione può essere opportunamente utilizzata in pre-aratura su colture autunno-vernine, da rinnovo oppure in frutticoltura e orticoltura e comunque in tutti i casi in cui sia necessario adottare un fertilizzante organico a lento effetto ovvero capace di cedere lentamente gli elementi nutritivi al suolo. La frazione chiarificata ha una minore dotazione di sostanza organica e un elevato contenuto di azoto sotto forma ammoniacale, che può arrivare a rappresentare fino al 70-90% dell'azoto totale presente e un rapporto azoto/fosforo spostato a favore dell'azoto. Si tratta di un fertilizzante a pronto effetto, capace di rilasciare rapidamente nutrienti alle colture; grazie alla notevole facilità di infiltrazione nel suolo subito dopo lo spandimento, la distribuzione della frazione chiarificata del digestato può ridurre le emissioni di ammoniaca in atmosfera e nel caso in cui il tenore di solidi sia contenuto può essere possibile la distribuzione anche senza interrimento o con interrimento poco profondo; inoltre si presta ad un uso in copertura con tecniche di fertirrigazione.

L'impiego del digestato sui terreni agricoli ai fini fertilizzanti rappresenta il termine naturale di un ciclo produttivo che, partendo dagli organismi vegetali e passando o meno attraverso l'allevamento animale, racchiude l'opportunità di usufruire a pieno, tramite gli impianti a biogas, del notevole contenuto nutritivo ed energetico racchiuso in quelle che sono le biomasse.

Biogas

Il biogas è indicato dall'Unione Europea come una tra le fonti rinnovabili, non fossili, che possono assicurare non soltanto autonomia energetica, ma anche la graduale riduzione dell'attuale inquinamento ambientale e dell'effetto serra. Il biogas è un biocombustibile gassoso ottenuto dalla fermentazione in assenza di ossigeno (digestione anaerobica) di materiali residui di origine organica, animale o vegetale. L'intero processo avviene in ambienti a temperatura controllata, ad opera di microrganismi attivi che convertono la materia prima in biogas costituito per il 50-70% da metano (CH_4) e per la restante parte da anidride carbonica (CO_2) e da ossigeno, azoto, idrogeno e altri gas in tracce (incluso l'acido solfidrico) (Tabella 3.2).

I gas formati sono i prodotti della respirazione dei microrganismi decompositori anaerobici e la composizione dei gas dipende dalla sostanza che viene decomposta. Se il materiale è costituito principalmente da carboidrati, come glucosio e altri zuccheri semplici e composti ad alto peso molecolare (polimeri) come cellulosa ed emicellulosa, la produzione di metano è bassa, intorno al 50-60% rispetto al biogas totale. Tuttavia, se il contenuto di grassi è elevato, anche la produzione di metano è elevata, arrivando ad una percentuale del 75% di metano nel biogas. Il metano costituisce la parte combustibile del biogas e per questo motivo la sua resa è molto importante. La percentuale di metano prodotto da un impianto di biogas il cui input è principalmente refluo zootecnico è tipicamente il 65% , mentre se nel digestore entra la frazione organica dei rifiuti urbani e il verde, la percentuale di metano cala al 50%.

Il biogas così prodotto può essere impiegato, tramite una centrale termoelettrica a blocco o cogeneratore, per la produzione congiunta di energia elettrica e calore per riscaldare gli stessi digestori o effettuare il teleriscaldamento, oppure tramite appositi impianti di purificazione, convertito in biometano così da poter essere adottato nel settore dei trasporti in sostituzione dei combustibili fossili.

3.4 Parametri di processo

I principali parametri che permettono di dimensionare, valutare e gestire il processo di digestione anaerobica possono essere suddivisi in due gruppi: i parametri di gestione del reattore ed i parametri di stabilità del processo [5].

3.4.1 Parametri di gestione del reattore

I parametri di gestione del reattore definiscono l'esercizio in termini di tempi di permanenza della massa alimentata nel reattore, di concentrazione dei microrganismi, di rese di produzione di biogas in relazione al volume del reattore ed alle caratteristiche del substrato trattato. In questi parametri il termine substrato potrà essere, di volta in volta, sostituito da una misura della quantità di composti biodegradabili presenti nel campione. Il substrato è generalmente definito, nell'ambito dei processi di digestione, in termini di solidi totali (ST), di solidi volatili (SV), di domanda chimica di ossigeno (COD). Per la definizione di queste grandezze viene rimanda al Capitolo 4.7.

I parametri di gestione del reattore sono:

Tempo medio di residenza idraulico (HRT)

Il tempo medio di residenza idraulico (HRT) è definito come il rapporto tra il volume del reattore considerato e la portata di alimentazione al reattore:

$$HRT = \frac{V}{Q} \tag{3.1}$$

dove:

- HRT [giorni] è il tempo medio di residenza idraulico;
- V [m³] è il volume del reattore;
- Q [m³/s] è la portata in ingresso al reattore.

Esso rappresenta il tempo di permanenza di ogni elemento di fluido all'interno di un reattore. Ciò è vero in senso stretto per i soli reattori ideali, mentre nel caso dei reattori reali assumerà il senso di tempo di permanenza medio per i vari elementi di fluido, che permarranno tempi diversi all'interno del reattore in relazione alla sua geometria e ad altri parametri caratteristici del reattore.

Tempo medio di residenza dei fanghi (SRT)

Il tempo medio di residenza dei fanghi all'interno del reattore è dato dal rapporto tra la massa totale di solidi volatili presenti nel reattore e la portata di solidi estratta dal reattore. 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 parlerà di condizioni di stato stazionario. Anche in questo caso valgono le considerazioni riportate per l'HRT in relazione al reattore ideale o reale. Si avrà quindi:

$$SRT = \frac{V X}{W} \tag{3.2}$$

dove:

- SRT [giorni] è il tempo medio di residenza dei fanghi;
- V [m³] è il volume del reattore;
- X [kg_{SV}/m³] è la concentrazione dei solidi volatili all'interno del reattore;
- W [kg_{SV}/giorno] è la portata di sostanza volatile estratta dal reattore.

Carico organico volumetrico (OLR)

Il carico organico volumetrico di substrato applicato al reattore è definito come la quantità di substrato entrante nel reattore riferita all'unità di volume del reattore stesso ed al tempo.

Analiticamente:

$$OLR = \frac{Q S}{V} \tag{3.3}$$

dove:

- OLR [$\text{kg}_{\text{substrato}} / \text{m}^3$ giorno] è il fattore di carico organico volumetrico in termini di substrato riferito al volume del reattore;
- Q [m^3/s] è la portata influente;
- S [kg/m^3] è la concentrazione di substrato nella portata influente;
- V [m^3] è il volume del reattore.

Questo parametro viene di norma calcolato sulla base del volume utile del reattore e può essere riferito a diverse unità di misura utilizzate per esprimere la concentrazione di biomassa (ST, SV, COD).

Carico organico riferito alla biomassa o ai solidi volatili nel reattore (CF)

Questo viene definito come la quantità di substrato entrante nel reattore riferita alla quantità di sostanza volatile presente nel reattore nell'unità di tempo. Cioè:

$$CF = \frac{Q S}{V X} \quad (3.4)$$

dove:

- CF [$\text{kg}_{\text{substrato}}/\text{kg}_{\text{SV}}$ giorno] è il fattore di carico organico in termini di substrato (riferito alla biomassa o ai solidi volatili nel reattore);
- Q [m^3/s] è la portata influente;
- S [kg/m^3] è la concentrazione di substrato nella portata influente;
- V [m^3] è il volume del reattore;
- X [$\text{kg}_{\text{SV}}/\text{m}^3$] è la concentrazione dei solidi volatili all'interno del reattore.

Questo parametro è di difficile uso nella comparazione delle prestazioni dei diversi processi di digestione anaerobica in quanto è complesso distinguere il contenuto della sostanza volatile nel reattore associabile alla biomassa attiva rispetto al substrato.

Produzione specifica di gas (SGP)

Questo parametro rappresenta la quantità di biogas che viene prodotta per quantità di sostanza volatile alimentata al reattore, viene quindi espressa in termini di m^3 di biogas per kg di substrato alimentato. Questo parametro, molto utilizzato per definire le rese dei processi di digestione anaerobica, è in realtà strettamente correlato alla biodegradabilità del substrato trattato piuttosto che alle proprietà del processo adottato. Dal punto di vista analitico è espresso come il rapporto:

$$SGP = \frac{Q_{\text{biogas}}}{Q S} \quad (3.5)$$

dove:

- SGP [$m^3_{biogas} / kg_{substrato\ alimentato}$] è la produzione specifica di biogas;
- Q_{biogas} [m^3/s] è la portata di biogas prodotto;
- Q [m^3/s] è la portata influente;
- S [kg/m^3] è la concentrazione di substrato nella portata influente.

Velocità di produzione del biogas (GPR)

La velocità di produzione del biogas è definita come la portata di biogas prodotto rispetto al volume del reattore ed al tempo:

$$GPR = \frac{Q_{biogas}}{V} \quad (3.6)$$

dove:

- GPR [$m^3_{biogas}/m^3_{reattore\ giorno}$] è la velocità di produzione del biogas;
- Q_{biogas} [$m^3/giorno$] portata di biogas prodotto;
- V [m^3] volume del reattore.

Efficienza di rimozione del substrato

Esistono diversi modi di esprimere l'efficienza di rimozione del substrato nel corso del processo di digestione anaerobica non solo legati ai diversi parametri utilizzati per esprimere la sua concentrazione (sostanza solida totale, sostanza solida volatile, COD). I differenti metodi di valutazione adottati da ricercatori ed operatori del settore sono essenzialmente imputabili alla difficoltà di chiudere i bilanci di massa. In generale, la più semplice relazione per la conversione del substrato in biogas, viene espressa in termini percentuali tramite la:

$$\eta[\%] = \frac{Q S - Q S_e}{Q S} \quad (3.7)$$

dove:

- K [%] percentuale di SV rimossi;
- Q [$m^3/giorno$] portata influente ed effluente;
- S [kg/m^3] concentrazione di SV nella portata influente;
- S_e [kg/m^3] concentrazione di SV nella portata effluente calcolata come differenza tra la massa entrante ed il biogas prodotto.

Si deve rilevare che alcuni ricercatori ritengono particolarmente significativo il calcolo dell'efficienza di rimozione in termini di sostanza secca totale, o della sua frazione volatile, mentre altri reputano sia più significativa la valutazione dell'efficienza di rimozione in termini di COD utilizzato [5].

Nel caso della rimozione di sostanza volatile, facendo riferimento alla percentuale di sostanza volatile che caratterizza l'influente e l'effluente del reattore si ha:

$$Rimozione_{SV} [\%] = \frac{SV_{in} - SV_{out}}{SV_{in} - (SV_{in} SV_{out})} \times 100 \quad (3.8)$$

dove:

- SV_{in} [%] è la percentuale della frazione volatile nell'influente;
- SV_{out} [%] è la percentuale della frazione volatile nell'effluente.

3.4.2 Parametri di stabilità del processo

Obiettivo fondamentale di qualsiasi strategia di controllo di processo è il mantenimento di condizioni operative ottimali e stabili. Nel caso specifico della digestione anaerobica questo concetto diviene particolarmente significativo dal momento che la fase che risulta particolarmente sensibile alle variazioni ambientali del mezzo di reazione è la metanogenesi. Di particolare importanza risultano parametri quali il **pH**, la concentrazione di **acidi grassi volatili** (VFA), l'**alcalinità**, il rapporto tra acidi grassi volatili ed alcalinità (**FOS/TAC**), la produzione e composizione percentuale del **biogas** e la **temperatura** [5]. Occorre comunque rilevare che l'analisi di questi parametri deve essere complessiva: la variazione di un singolo parametro, se non accompagnata da un monitoraggio complessivo di tutti gli altri parametri, risulta difficilmente interpretabile.

pH

Il pH fornisce un'indicazione della stabilità del mezzo di reazione, in quanto una sua variazione è associata sia alla capacità tamponante del sistema da parte del mezzo di reazione che a variazioni dell'equilibrio tra le specie che partecipano alla catena trofica dei microrganismi coinvolti nel processo. Per valori di pH compresi tra 6 e 8.5 il processo di digestione è generalmente considerato stabile. Il valore del pH in un digestore è determinato essenzialmente dalla presenza di CO₂ nel mezzo liquido, e quindi dalla sua pressione parziale nel biogas e dai valori di concentrazioni degli acidi grassi volatili e dell'ammoniaca. Occorre rilevare che questo parametro è in grado di indicare condizioni di squilibrio del sistema, ma solo con un certo ritardo rispetto all'evoluzione dell'effetto tampone del mezzo. Infatti la variazione di pH appare evidente quando ormai il bicarbonato ha terminato la sua attività tamponante. È quindi necessario associare al pH gli altri parametri di controllo fondamentali quali l'alcalinità del mezzo, la concentrazione di acidi grassi volatili e la composizione del biogas ed in particolare fare riferimento ai loro andamenti nel tempo.

Possono sorgere dei problemi sia nel caso di innalzamenti che abbassamenti eccessivi del pH nel reattore: a valori elevati di pH si verifica uno squilibrio tra l'ammoniaca e lo ione ammonio, a favore della prima, invece, a pH bassi gli acidi grassi non sono in grado di dissociarsi e questo comporta la riduzione del pH del citoplasma e altera il gradiente protonico di membrana, portando i microrganismi ad esportare attivamente gli acidi, il che richiede sempre più energia con calo del pH.

Acidi grassi volatili

Gli acidi grassi volatili vengono rappresentati dalla formula generale $R-COOH$, dove R è un gruppo alchilico del tipo $CH_3(CH_2)_n$. In generale i batteri idrolitici ed acidificanti producono, nel corso del processo di digestione anaerobica, acidi grassi volatili in cui radicale R contiene tra 0 e 3 atomi di carbonio (acidi grassi a catena corta).

Il livello di concentrazione degli acidi volatili è generalmente espresso in termini di acido acetico o di COD e dipende dal tipo di substrato trattato. Di norma non è la concentrazione assoluta ad essere assunta come parametro di stabilità ma piuttosto la variazione di concentrazione: variazioni repentine con incremento della concentrazione indicano che il processo sta scivolando verso processi acidogenici piuttosto che metanigeni. In generale si potrà osservare che un incremento degli acidi volatili è conseguente all'aumento del carico di substrato da trattare che determina l'accelerazione dei fenomeni idrolitici ed acidogenici con conseguente sbilanciamento della catena trofica e variazione del sistema verso condizioni di basso pH a seguito dell'esaurimento della capacità tamponante del mezzo.

Il valore di concentrazione degli acidi grassi volatili non va disgiunto dal dato della produzione del biogas e dalla sua composizione, oltre che dai dati relativi a pH ed alcalinità.

Alcalinità

L'alcalinità rappresenta la capacità di un sistema di neutralizzare protoni ed è generalmente espressa in termini di concentrazione di carbonato di calcio. Questa viene determinata, analiticamente, sulla fase liquida presente nel reattore, per titolazione con acido solforico.

Durante la titolazione, dapprima fino a pH 5, si satura il sistema tampone imputabile alla presenza del bicarbonato del sistema e successivamente, proseguendo la titolazione sino a pH 4.4, vengono titolate tutte le rimanenti basi coniugate, quali gli acidi grassi volatili ed altri anioni (fosfati, solfuri, silicati). La differenza tra le alcalinità determinate a pH 5 e a pH 4.4 fornisce quindi, in prima approssimazione, la concentrazione di acidi grassi volatili presenti nel mezzo [5].

Questo parametro è di fondamentale importanza nei processi anaerobici. Tenendo infatti presente che i tassi di crescita della biomassa metanigena sono estremamente ridotti può capitare che in occasione di un incremento del carico organico le aumentate capacità idrolitiche ed acidificanti del sistema determinino uno sbilanciamento della popolazione batterica a favore della componente acidogenica e quindi a sfavore della componente metanigena. Si avrà, pertanto, una fase transitoria in cui si osserverà un incremento di concentrazione degli acidi grassi volatili. In questi casi risulta fondamentale la capacità tampone del sistema, che deve essere in grado di neutralizzare l'abbassamento di pH determinato dall'accumulo degli acidi organici.

L'alcalinità di un digestore anaerobico è determinata essenzialmente dalla presenza di un sistema tampone dovuto alla coesistenza di ammoniacale, originata dalla degradazione di proteine, e di bicarbonato, derivante dalla dissoluzione del biossido di carbonio nel mezzo.

Rapporto FOS/TAC

La concentrazione degli acidi grassi volatili (FOS) e l'alcalinità (TAC) sono i due parametri che mostrano una più rapida variazione quando il sistema tende ad allontanarsi da condizioni di stabilità. Dal momento che, in caso di problemi, la concentrazione degli acidi grassi tende ad aumentare mentre l'alcalinità tende a diminuire, un utile parametro da considerare è il rapporto tra queste due grandezze.

Gli acidi grassi (FOS) sono espressi in termini di acido acetico, mentre l'alcalinità (TAC) viene espressa in termini di concentrazione del carbonato di calcio. Valori del rapporto intorno a 0.3 indicano una operatività stabile del digestore, mentre valori superiori possono indicare l'insorgere di problemi di stabilità come si può osservare in Tabella 3.1 dove viene riportato per ogni valore di FOS/TAC la causa e il possibile intervento correttivo da attuare.

Tabella 3.1: Valori del rapporto acidi grassi volatili e alcalinità (FOS/TAC) con relative cause e possibili interventi correttivi.

Rapporto FOS/TAC	Causa	Intervento correttivo
> 0.6	Carico organico eccessivo	Interrompere alimentazione
0.5 - 0.6	Carico organico molto alto	Ridurre carico
0.4 - 0.5	Carico organico alto	Intensificare il monitoraggio
0.3 - 0.4	Produzione massima di biogas	Carico ottimale
0.2 - 0.3	Carico organico basso	Aumentare lentamente il carico
< 0.2	Carico organico troppo basso	Aumentare rapidamente il carico

Qualità del biogas

Il biogas prodotto nel processo di digestione anaerobica consiste di tre componenti principali: metano CH_4 , anidride carbonica CO_2 e idrogeno H_2 . Il metano è praticamente insolubile e viene in gran parte rilasciato nella fase gassosa. L'anidride carbonica è in equilibrio dinamico tra fase liquida e gassosa. In fase liquida porta alla formazione di acido carbonico e determina, assieme all'ammonio, la capacità tampone del sistema. L'idrogeno, prodotto in piccole quantità, è generalmente utilizzato dai batteri metanigeni e, pur essendo praticamente insolubile, non lascia la fase liquida.

Tabella 3.2: Composizione del biogas prodotto dal processo di digestione anaerobica.

Gas	Formula chimica	Quantità
Metano	CH_4	50-75 %
Anidride carbonica	CO_2	25-45 %
Idrogeno	H_2	1-10 %
Azoto	N_2	0.5-3 %
Monossido di carbonio	CO	0.1 %
Idrogeno solforato	H_2S	0.02-0.2 %
Acqua	H_2O	saturazione

Produzione e composizione del biogas

Il monitoraggio della quantità e della composizione (almeno in termini di metano e biossido di carbonio) del biogas è di fondamentale importanza per il controllo della stabilità del processo di digestione anaerobica [5]. Se il reattore sta operando in condizioni di stabilità la produzione e la composizione del biogas risultano costanti. Una diminuzione nella produzione complessiva di biogas ed un aumento nella percentuale di CO₂ possono indicare fenomeni di inibizione a danno della componente metanigena dovuti, ad esempio, all'eccessiva presenza di acidi grassi volatili ed inibizione del processo. Ne consegue che l'analisi della produzione e della composizione percentuale del biogas dovrebbe sempre essere associata al controllo di parametri quali la concentrazione degli acidi grassi volatili e l'alcalinità del mezzo. Si potrà osservare che in presenza di eccessivi carichi di substrato la percentuale di CO₂ tende a crescere, a scapito della presenza di metano. Tutto ciò in stretta relazione con le variazioni di concentrazione degli acidi grassi volatili nel mezzo.

In particolare si potranno osservare tre diverse situazioni:

1. una bassa concentrazione di VFA, unitamente ad una elevata produzione di biogas, in cui la CO₂ si attesti su valori bassi compresi tra il 25-33%, indica che il processo è stabile e si ha una buona capacità di trasferimento dai batteri acidificanti a quelli metanigeni;
2. concentrazioni crescenti nel tempo dei VFA, unite ad una produzione di biogas in cui la presenza relativa della CO₂ cresca nel tempo (valori superiori ai 2/3 del biogas prodotto) indicano che le popolazioni acidificanti stanno prendendo il sopravvento sui batteri metanigena e si ha quindi un progressivo accumulo di VFA nel mezzo di reazione;
3. concentrazioni crescenti di VFA unite a produzioni di biogas progressivamente decrescenti possono indicare problemi di inibizione o tossicità.

Temperatura

Dato che i processi di degradazione anaerobica sono determinati dall'attività di popolazioni microbiche eterogenee l'effetto delle variazioni di temperatura è particolarmente importante. Ciò è imputabile al fatto che, al variare della temperatura, non si avrà un semplice rallentamento o accelerazione dei processi metabolici ma la vera e propria sostituzione di popolazioni batteriche, che risultano presenti solo in alcuni ristretti intervalli di temperatura come si può osservare in Figura 3.2.

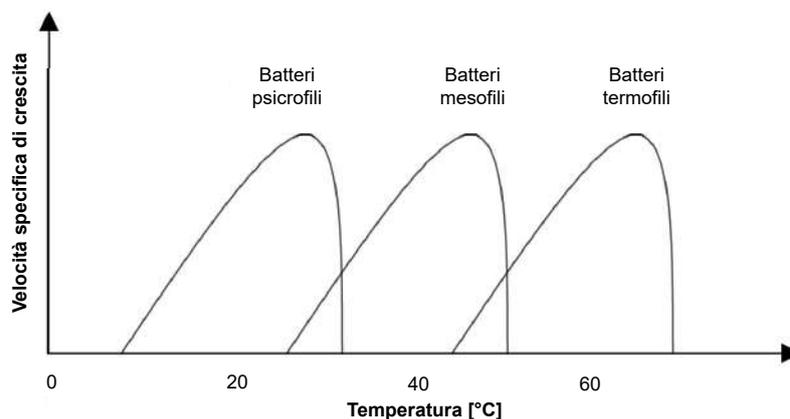


Figura 3.2: Influenza della temperatura sulla cinetica biologica [5].

L'attività biologica anaerobica interessa un ampio intervallo di temperatura e in funzione della quale le differenti specie di microrganismi si classificano in:

- **batteri psicrofili**, attivi a temperature nell'intervallo tra 12 e 20°C. Tipicamente come temperatura di progetto si utilizza la temperatura ambiente;
- **batteri mesofili**, attivi a temperature nell'intervallo tra 30 e 40°C. Tipicamente come temperatura di progetto si utilizza 35°C;
- **batteri termofili**, attivi a temperature nell'intervallo tra 50 e 60°C. Tipicamente come temperatura di progetto si utilizza 55°C.

Variazioni di soli 2-3 °C possono influire sulle prestazioni generali del processo, specialmente in prossimità dei limiti dell'intervallo operativo. Ne deriva la necessità di monitorare con particolare accuratezza i sistemi di controllo per il funzionamento dei dispositivi di riscaldamento. È stato riscontrato che i processi di digestione anaerobica in regime mesofilo mostrano le migliori produzioni di biogas in intervalli di temperatura compresi tra i 30 ed i 35 °C, mentre nel caso di processi termofili l'intervallo si allarga e varia tra i 40 ed i 60 °C. In generale si può osservare che, all'interno dell'intervallo ottimale, la produzione di biogas e la rimozione di substrato incrementano al crescere della temperatura [5].

Per quanto riguarda la stabilità e il controllo del processo, i reattori termofili sono più sensibili di quelli mesofili. Il motivo principale sta nell'aumento dell'ammoniaca libera nel sistema che inibisce i microrganismi, questa dipende dalla quantità di ammoniaca totale presente e aumenta con il pH e la temperatura.

3.5 Tossicità e sostanze inibenti

L'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica deve essere condotta attraverso lo studio di tutti i fattori che contribuiscono positivamente o negativamente ad influenzare la resa del processo globale. Come già accennato precedentemente, la presenza di alcuni fattori può inibire o limitare sia la crescita del consorzio batterico che la resa di trasformazione del substrato nel prodotto finale. In particolare, i metanigeni sono comunemente considerati i microrganismi più sensibili di tutto il consorzio batterico deputato alla conversione

anaerobica delle sostanze organiche a metano in quanto caratterizzati da una bassa velocità di crescita. I parametri che possono influenzare negativamente l'intero processo di digestione anaerobica sono rappresentati dal substrato stesso e da eventuali elementi inibenti quali metalli pesanti, sali, azoto ammoniacale, residui di pesticidi e prodotti farmaceutici, detergenti e disinfettanti, solventi, inibitori da trattamenti chimici per la conservazione di cibi, ecc. In alcuni casi, però, si è osservato come i batteri anaerobici siano in grado di tollerare alcune varietà di composti tossici e persino biodegradarne alcuni. Inoltre, si possono manifestare anche casi di acclimatazione alla tossicità e di reversibilità della stessa.

Tossicità derivante da substrato

Il substrato stesso può costituire un fattore di inibizione in quanto la sua concentrazione può regolare e/o rallentare la velocità di reazione degli stadi successivi. Anche alcuni intermedi metabolici che si formano durante il processo di metanizzazione possono limitare lo sviluppo degli stadi successivi, portando, quindi, ad un effetto globale negativo, come ad esempio il propionato [5]. Più in generale, è stato riportato in letteratura come alte concentrazioni di acidi grassi volatili possano avere effetti tossici, principalmente a causa della risultante diminuzione del pH.

Tossicità derivante da elementi inibenti

Tra i composti che possono in qualche modo inibire il normale decorso del processo di metanizzazione si possono annoverare l'acido solfidrico, l'azoto ammoniacale, la salinità, il cloroformio ed altri clorurati, i disinfettanti quali formaldeide e fenoli, oltre a varie specie metalliche.

La formazione di **acido solfidrico** nei reattori anaerobici è il risultato della riduzione dei composti ossidati dello zolfo e della dissimilazione degli aminoacidi a base di zolfo, come ad esempio la cisteina. I batteri metanigeni possono tollerare concentrazioni di acido solfidrico fino a 1000 mg/kg_{ST} anche se l'effettiva capacità di produrre metano è seriamente compromessa anche a 200 mg/kg_{ST}. La letteratura suggerisce che i solfato-riduttori competano con i metanigeni per il substrato e che, quindi, un'elevata concentrazione di zolfo ridotto sia un allarme di sbilanciamento del sistema. In generale le condizioni ottimali per i batteri metanigeni si hanno per concentrazioni di solfuri tra 8 e 22 mg/kg_{ST} [5].

Le concentrazioni di **ammoniacale** con valori compresi tra 200 e 1500 mg/l non dovrebbero avere effetti avversi sulla formazione di metano mentre, superando i 1500 mg/l, il comportamento del sistema può essere differente a seconda dell'adattamento o meno della biomassa; in generale è stato osservato che concentrazioni di azoto ammoniacale tra 1500 e 3000 mg/l sono inibenti a pH inferiore a 7.4 mentre concentrazioni superiori a 3000 mg/l sono tossiche a qualsiasi valore di pH.

Uno degli equilibri fondamentali dell'azoto è quello fra ammoniacale e ione ammonio: la prima è un gas che può diffondere in atmosfera e generare cattivi odori ed è inoltre tossica a concentrazioni più modeste, mentre il secondo è uno ione stabile in soluzione acquosa.

Tale equilibrio, descritto dall'equazione 3.9, dipende dal pH come si può osservare in figura 3.3.

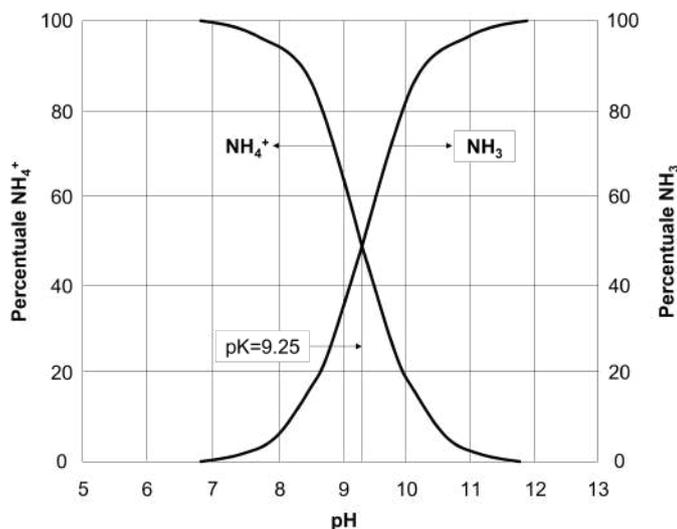


Figura 3.3: Equilibrio tra ammoniaca e ione ammonio al variare del pH [3].

Secondo quanto mostrato precedentemente, un aumento di pH da 7 a 8 comporta un aumento del 7% di ammoniaca libera. In condizioni mesofile, la concentrazione di ammoniaca per la quale inizia l'inibizione del processo può presentare valori intorno a 5000 mg/L a pH 8 nel caso in cui la microflora batterica venga acclimatata o 1700 mg/L nel caso di batteri non acclimatati, oppure i valori di tossicità possono arrivare anche a 18000 mg/L con pH 6.6. L'acclimatazione della comunità batterica risulta molto importante nel caso si volessero utilizzare matrici ad alto contenuto di ammoniaca: un graduale inserimento di ammoniaca nel reattore può favorire questo processo. Inoltre, un tempo di ritenzione maggiore (intorno ai 40 giorni) favorisce la tolleranza ad alte concentrazioni di ammoniaca nell'impianto. Tuttavia, una volta raggiunta l'inibizione del processo è possibile ristabilire l'attività batterica diminuendo la presenza di ammoniaca libera, attraverso diluizione, aggiunta di reattivi chimici o abbassando il pH. È stato riscontrato che un abbassamento del pH da 8 a 7.5 ha portato all'adattamento dei batteri metanigeni a concentrazioni di ammoniaca più elevate in un reattore mesofilo [50].

Le strategie per controllare l'inibizione del processo sono, quindi, l'acclimatazione della comunità batterica, la quale richiede un paio di mesi di adattamento, anche se non sempre viene raggiunta l'efficienza massima di produzione di metano, il controllo del pH e della temperatura, la diluizione del contenuto del reattore, in modo tale da ridurre la concentrazione di ammoniaca e abbattere il livello di tossicità, l'ottimizzazione del rapporto carbonio azoto (C/N) che previene i sovraccarichi di ammoniaca aumentando il COD nel processo. In alternativa, possono essere effettuati dei pre-trattamenti per diminuire la concentrazione di ammoniaca in ingresso al digestore, quali: scambio ionico, filtrazione a membrana,

precipitazione chimica di sali di ammonio, adsorbimento, processi biologici di nitrificazione e denitrificazione e stripping [50].

L'instaurarsi di un ambiente di reazione ad elevata salinità può influenzare negativamente il processo di digestione anaerobica. In letteratura è stata constatata una diminuzione della velocità di crescita dei batteri metanigeni fino al 50% nel caso di concentrazioni di NaCl da 250 a 500 mM, identificando con quest'ultimo il limite di tollerabilità [11] [5]. L'eccessiva salinità può portare ad un progressivo squilibrio del processo con accumulo di acidi grassi volatili e blocco parziale ed, eventualmente, totale della metanogenesi.

Nel caso di metanigeni esposti a 2.5 mg/l di **cloroformio** si è osservata la completa ripresa della produzione di metano dopo circa due settimane; è interessante notare, inoltre, che la ripetizione dell'esposizione non ha mostrato nessun effetto di inibizione dando prova dell'adattabilità del consorzio batterico allo stimolo negativo [48] [5].

In alcuni casi la variazione in concentrazione di una sostanza tossica può renderla biodegradabile: è il caso della **formaldeide** e del **fenolo** (utilizzati come disinfettanti) che al di sotto di 400 e 2000 mg/l rispettivamente vengono velocemente convertite a metano per via anaerobica [48] [5].

Per quanto riguarda la presenza di tracce di **metalli** (in particolare ferro, cobalto e nichel) essa è essenzialmente legata alla presenza di solfuri, i quali giocano un ruolo simile e complementare. In generale la ragione della tossicità degli ioni metallici è dovuta al fatto che essi inattivano un grande numero di enzimi interagendo con i loro gruppi sulfidrilici; inoltre la correlazione tra la presenza di zolfo e la presenza di metalli pesanti è direttamente in relazione con il prodotto di solubilità dei rispettivi solfuri: ciò indica che la quantità di zolfo in soluzione influenza in maniera più o meno sensibile l'effetto tossico degli ioni in soluzione [11] [5]. Studi eseguiti su digestori anaerobici [48] [5] indicano che vi è una sensibile riduzione di acidi grassi volatili (da 4000 a 400 mg/l) nel momento in cui la concentrazione di ferro viene aumentata all'interno del digestore stesso. Simili effetti di riduzione della resa in metano possono essere attribuiti anche ad altri metalli quali zinco, il cui limite di tossicità è pari a 160 mg/l, rame, il cui limite di tossicità è pari a 170 mg/l, cromo e cadmio con limite di tossicità pari a 180 mg/l.

In Tabella 3.3 vengono riassunti i composti inibenti per la digestione anaerobica con i rispettivi valori limite.

Tabella 3.3: Valori di tossicità e condizioni ottimali per i composti inibenti il processo di digestione anaerobica [10] [50].

Composto	Tossicità	Condizioni ottimali
Acido solfidrico	> 200 mg/kg _{ST}	8-22 mg/kg _{ST}
Ammoniaca	> 3000 mg/L	200-1500 mg/L
NaCl	> 250 mM	< 250 mM
Cloroformio	> 2.5 mg/L	< 2.5 mg/L
Formaldeide	> 400 mg/L	< 400 mg/L
Fenolo	> 2000 mg/L	< 2000 mg/L
Metalli pesanti	> 160 mg/L	< 160 mg/L

Capitolo 4

Attività sperimentale

In questo capitolo sono descritti lo scopo e le fasi dell'attività sperimentale e sono riportati i materiali ed i metodi utilizzati nello svolgimento del lavoro. L'attività sperimentale è stata svolta nel periodo di tempo compreso tra i mesi di maggio 2021 e settembre 2021: le prove HTC, le analisi fisiche e le BMP sono state eseguite presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale (DICAM) dell'Università degli Studi di Trento, mentre le analisi chimiche e le centrifughe sono state svolte presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (L.I.S.A.) dell'Università degli Studi di Trento all'interno dell'impianto di depurazione di Trento Nord.

4.1 Scopo dell'attività sperimentale

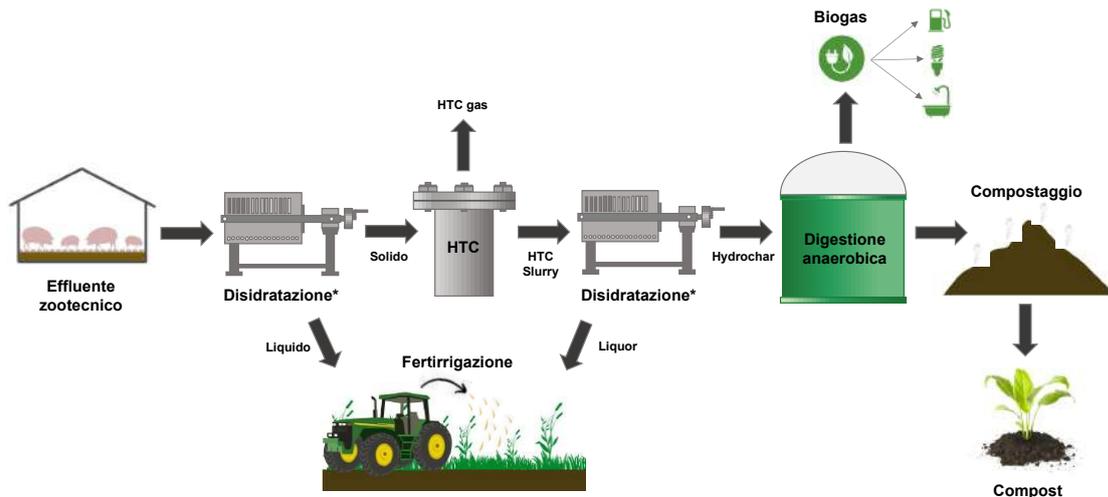
I reflui zootecnici rappresentano un utile mezzo di concimazione dei terreni; se, però, il rapporto fra carico di bestiame e superficie agraria è eccedentario rispetto alla capacità delle colture di asportare i nutrienti contenuti nei liquami, si possono avere ripercussioni negative sulla qualità delle acque sotterranee e superficiali. In questi casi può risultare utile ridurre il carico di nutrienti nel rispetto di due condizioni: l'immissione in atmosfera dell'azoto eccedente in forma prevalentemente molecolare, l'unica non inquinante, per evitare di trasferire l'inquinamento da un corpo recettore (acqua/suolo) ad un altro (atmosfera) e il contenimento dei costi energetici. Per quanto riguarda la seconda condizione, la digestione anaerobica seguita da compostaggio offre interessanti prospettive, potendo assicurare l'auto-sostentamento energetico di impianti finalizzati alla riduzione del carico azotato di liquami zootecnici prodotti in zone vulnerabili da nitrati.

Tuttavia, ci sono alcuni inconvenienti per l'utilizzo diretto del liquame in digestione anaerobica come l'elevato contenuto di umidità (>90%), la scarsa disidratabilità, la lunga durata del ciclo di compostaggio, l'occupazione di grandi superfici di suolo per lo spargimento, l'influenza delle stagioni, la perdita di azoto dovuta alla volatilizzazione dell'ammoniaca e l'accumulo di metalli pesanti nei prodotti, spesso con conseguente bassa efficienza energetica e costi di esercizio elevati. Inoltre la digestione anaerobica, visto l'elevato costo di investimento e la complicata gestione del processo, non viene realizzata all'interno della singola azienda agricola ma in impianti interaziendali, spesso distanti dagli allevamenti stessi. Quindi l'effluente zootecnico, una volta prodotto, in piccola parte viene diretta-

mente sparso nei terreni agricoli aziendali, la restante parte deve essere trasportata verso l'impianto consortile in cui vengono conferiti i reflui d'allevamento da più aziende agricole. Trattandosi di quantità molto elevate di refluo da allontanare, i costi di trasporto incidono molto sul bilancio economico di ogni singola azienda rischiando di risultare insostenibili. Nasce quindi la necessità di realizzare una filiera innovativa, nel rispetto delle normative vigenti, che vada incontro alle esigenze degli allevatori e consenta loro di trattare e depurare gli effluenti zootecnici presso l'azienda stessa, con tecnologie rispettose dell'ambiente, cercando di ottenere un recupero totale degli stessi sotto forma di fertilizzanti ed energia pulita, in un'ottica di economia circolare.

Questi seri ostacoli possono essere affrontati con approcci innovativi di gestione ambientale, come i trattamenti termici che sono emersi come tecnologie promettenti per mirare al recupero dei nutrienti dagli effluenti zootecnici insieme alla riduzione del volume, alla rimozione di contaminanti organici e di agenti patogeni.

Nell'attività di ricerca proposta, è stato individuato un possibile scenario futuro per il trattamento del liquame suino in cui viene accoppiato il processo di carbonizzazione idrotermica (HTC) alla digestione anaerobica (DA), descritti rispettivamente nei Capitoli 2 e 3.



*Per la disidratazione dell'effluente zootecnico e dell'HTC slurry viene utilizzata la stessa macchina.

Figura 4.1: Schema della filiera innovativa per il trattamento degli effluenti zootecnici.

Il refluo suino tal quale, caratterizzato da un contenuto di umidità molto elevato (95-97%), verrà addensato mediante centrifuga fino ad ottenere un composto con un tenore di secco inferiore al 20%. Dopo di che il fango ispessito viene trattato mediante HTC ad una temperatura di 190°C per un'ora, mentre il liquido chiarificato viene utilizzato dall'azienda agricola come fertirrigazione.

Concluso il trattamento HTC, si ottiene un prodotto chiamato "HTC slurry" facilmente disidratabile che verrà separato mediante centrifuga ottenendo una parte liquida "liquor" destinato anch'esso a fertirrigazione, e un composto solido "hydrochar" ad elevato tenore di secco, molto appetibile e facilmente trasportabile ad un impianto di digestione anaerobica interaziendale. Dalla carbonizzazione idrotermica si ottiene anche un gas, in quantità

inferiore al 10% in peso della biomassa in ingresso e composto al 99% da CO₂ e l'1% da altri gas come vapore acqueo e metano CH₄ che può essere opportunamente depurato e rilasciato in atmosfera.

All'interno dell'impianto di digestione anaerobica l'hydrochar verrà miscelato con altre biomasse, quali ad esempio residui colturali, e trattato per 28-30 giorni a temperatura mesofila (35°C). Il digestato ottenuto viene poi separato nella parte solida destinata a compostaggio e la parte liquida potrà essere ricircolata tal quale nel digestore anaerobico. L'implementazione combinata dell'addensamento del refluo suino, della carbonizzazione idrotermica e dell'integrazione del prodotto solido in un impianto di digestione anaerobica e compostaggio potrebbe portare alla riduzione del quantitativo di liquame da smaltire e, cosa altrettanto importante, alla sua valorizzazione agronomica ed energetica, evitando di influire in modo negativo sulla qualità delle acque sotterranee e superficiali.

4.2 Fasi dell'attività sperimentale

Si è scelto di operare su tre linee parallele differenziate l'una dalle altre dalla concentrazione di secco del refluo suino di partenza: refluo suino tal quale al 3.5% di sostanza secca, refluo suino addensato al 10% di secco e refluo suino addensato al 15% di secco.

In primo luogo l'obiettivo è stato quello di capire per quale concentrazione di sostanza secca il processo HTC funzionasse in modo ottimale nel senso di produrre un composto più facilmente disidratabile e con la massima resa solida. In secondo luogo è stato necessario separare l'HTC slurry, prodotto dall'HTC, nelle due frazioni solide e liquide e verificare con delle analisi fisico-chimiche che fossero idonee per l'utilizzo, rispettivamente, in digestione anaerobica e fertirrigazione. Infine, si è implementato a livello sperimentale la digestione anaerobica mediante il test di Biometanazione Potenziale (BMP), sul refluo suino tal quale e sull'HTC slurry e hydrochar ottenuti dalle prove HTC. Queste prove sono state effettuate per capire quale fosse il substrato ottimale per massimizzare la produzione di biogas.

Per fare ciò è stato necessario procedere per step:

- Nella **prima fase** è stata fatta la caratterizzazione del refluo suino da trattare e sono stati preparati i substrati per le prove HTC addensando il liquame mediante l'utilizzo della centrifuga. Il digestato fresco, utilizzato successivamente per le prove BMP, è stato messo a stagionare a 35°C per 30 giorni per ridurre al minimo il suo contenuto residuo di materia organica biodegradabile.
- Nella **seconda fase** sono state effettuate le prove HTC in doppio per le tre biomasse di partenza differenziate l'una dalle altre per il tenore di secco. Successivamente l'HTC slurry prodotto è stato separato nelle componenti solida e liquida mediante l'utilizzo di un filtro carta. Sul liquor e sulla frazione chiarificata ottenuta dalla centrifuga iniziale delle refluo suino, sono state effettuate in un laboratorio esterno le analisi chimico-fisiche per verificare la compatibilità con il suo utilizzo in fertirrigazione, mentre l'hydrochar è stato utilizzato come substrato per i test di biometanazione potenziale.

- Nella **terza fase** sono state svolte le prove BMP in doppio sul refluo suino tal quale e addensato, sull'HTC slurry e hydrochar ottenuti dalle prove HTC, con l'utilizzo dell'inoculo stagionato secondo procedura BMP standard.

4.3 Caratterizzazione del refluo suino

Il refluo suino utilizzato per lo svolgimento dell'indagine sperimentale è stato prelevato presso un allevamento di suini lombardo.

L'allevamento ha dimensioni medio-piccole e può contenere al suo interno circa 2200 capi. La vita media di un maiale è di circa 6 mesi quindi in anno è possibile effettuare due cicli. La quantità di liquame prodotta dal suino per peso vivo e per anno nella fase dell'ingrasso è pari a $39.7 \text{ m}^3/\text{t}$ a [46], ed il peso vivo del maiale all'età di 6 mesi è di circa 90 kg; quindi l'allevamento produce all'anno, in media, 8000 m^3 di refluo suino.

Il refluo suino necessario per l'attività sperimentale è stato prelevato presso in data 24 maggio 2021: sono state raccolte due taniche da 20 litri ciascuna e un contenitore da 4 litri di digestato. Il fango è stato quindi portato al depuratore di Trento Nord e conservato in frigorifero ad una temperatura di 4°C . Come anticipato nei capitoli precedenti, le caratteristiche dei prodotti risultanti dal processo HTC dipendono dalle caratteristiche del fango utilizzato come input. Per questo la prima analisi svolta è stata la caratterizzazione del refluo zootecnico tal quale con lo scopo di determinare il quantitativo di solidi totali, il contenuto di umidità, il quantitativo di solidi volatili, la concentrazione di TCOD, SCOD, N-NH_4^+ , TKN, TP, P-PO_4^{3-} . Le analisi sul campione sono state eseguite in triplo in modo da poter avere una verifica della correttezza dei dati. La procedura seguita per la caratterizzazione del refluo viene spiegata nel paragrafo 4.7 riguardante le analisi fisico-chimiche.

Una volta nota la concentrazione di sostanza secca all'interno del refluo suino tal quale pari al 3.5%, si è proceduto all'addensamento del fango mediante centrifuga al 10% e al 15% per effettuare poi le prove HTC e confrontare i risultati ottenuti.

4.4 Addensamento del refluo mediante centrifuga

L'addensamento del refluo suino mediante centrifuga ha lo scopo di concentrare il fango aumentando il tenore di secco e di ridurre i volumi a favore dei trattamenti previsti a valle nella filiera. Le centrifughe sono state svolte presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (L.I.S.A.) dell'Università degli Studi di Trento all'interno dell'impianto di depurazione di Trento Nord.

Inizialmente sono stati presi circa 30 litri di refluo suino tal quale che è stato omogeneizzato mediante l'utilizzo di un mixer. Dopo di che è stato messo all'interno di 4 barattoli, in modo tale che ciascun contenitore con all'interno la biomassa pesasse circa 800 g, evitando di sbilanciare la centrifuga un volta entrata in funzione. La centrifuga *MOD 965 R* utilizzata è riportata in Figura 4.2 ed è stata impostata una velocità di 3000 rpm e una durata di 20 minuti.



Figura 4.2: Centrifuga MOD 965 R utilizzata per addensare il refluo suino.

Una volta terminata la centrifuga, nel barattolo si potevano ben distinguere la frazione solida depositatasi sul fondo e la frazione liquida; sono state quindi divise le due parti (Figura 4.3). È stato misurato il volume del surnatante in mL ottenuto in ciascun contenitore ed è stata pesata la parte solida rimasta nei barattoli che è stata stoccata in una tanica più grande.



Figura 4.3: Separazione della fase liquida, nel cilindro graduato, e dalla fase solida, nel barattolo, del refluo suino a seguito della centrifuga.

Sulla parte solida sono stati prelevati dei campioni e sono state fatte le analisi dei solidi totali in triplo (secondo la procedura riportata nel paragrafo 4.7) ottenendo una quantità di sostanza secca circa del 15%.

Nota la massa di fango secco tal quale in input e la massa di fango secco ottenuta è stato

possibile calcolare la percentuale di separazione della centrifuga:

$$\%_{separazione} = \frac{m_{secca\ tal\ quale}}{m_{secca\ addensata}} = 75\% \quad (4.1)$$

Poiché il reattore HTC per funzionare in modo ottimale necessita di fanghi “pompabili”, in quanto non è miscelato al suo interno, si è scelto di creare un’ulteriore fango addensato al 10% di sostanza secca unendo assieme in proporzioni adeguate il refluo tal quale al 3.5% e il fango al 15%.

È stata, poi, effettuata la caratterizzazione del refluo zootecnico addensato al 10% e al 15% di secco con lo scopo di determinare il quantitativo di solidi totali, il contenuto di umidità, il quantitativo di solidi volatili, la concentrazione di TCO_D, SCOD, N-NH₄⁺, TKN, N_{org}, TP, P-PO₄³⁻. Le analisi sul campione sono state eseguite in triplo in modo da poter avere una verifica della correttezza dei dati. La procedura seguita per la caratterizzazione del refluo viene spiegata nel paragrafo 4.7 riguardante le analisi fisico-chimiche.

4.5 Apparato HTC e procedura sperimentale

4.5.1 Apparato sperimentale utilizzato

Il sistema sperimentale HTC utilizzato è stato progettato presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Meccanica dell’Università di Trento e costruito internamente presso l’officina meccanica dell’Università di Trento secondo la norma europea UNI EN 13445-3: 2014 relativo ai recipienti a pressione non sottoposti a fiamma [31].

Il sistema è costituito da due parti principali: il reattore HTC e il sistema di misurazione del gas. Il reattore HTC è costituito da un contenitore batch in acciaio inossidabile AISI 316 con volume interno di 2 litri. In Figura 4.4 è possibile osservare, il diagramma delle tubazioni e della strumentazione (P&ID - Piping and Instrumentation Diagram) dell’intero sistema (sulla sinistra), i disegni tecnici 2D e 3D del reattore HTC (sulla destra); mentre in Figura 4.5 sono riportate due foto dell’apparato con indicate le valvole.

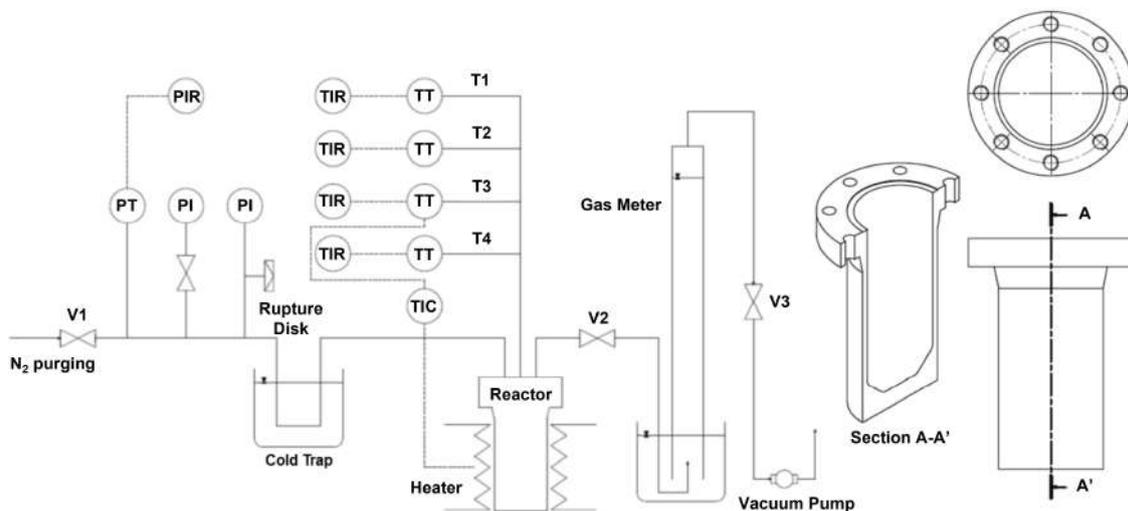


Figura 4.4: Diagramma delle tubazioni e della strumentazione dell’intero sistema e i disegni tecnici 2D e 3D del reattore HTC. [31]



Figura 4.5: Apparato HTC.

Il reattore è stato progettato per resistere a temperature fino a 300°C e pressioni fino a 140 bar. Una guarnizione in teflon consente la sigillatura tra il corpo del reattore e la flangia superiore. La flangia superiore del reattore è collegata a due tubi (diametro interno di 2 mm), che consentono lo spurgo dell'aria attraverso le valvole a spillo V1 e V3 mediante flusso di azoto. Poiché il processo HTC viene solitamente eseguito tra i 180°C ed i 250°C, è stata aggiunta una trappola fredda al tubo sinistro per proteggere il trasmettitore di pressione (PT) e i due manometri (PI) dalle alte temperature ed evitare intasamenti. Nello stesso tubo è posizionato un disco di rottura, a monte di uno dei manometri, al fine di proteggere il reattore HTC da pressioni superiori a quella di progetto e per motivi di sicurezza.

La temperatura all'interno del reattore viene misurata da quattro termocoppie (T1, T2, T3, T4) che attraversano la flangia superiore del reattore e sono posizionate a diverse altezze all'interno del reattore. I trasmettitori di temperatura (TT) e il trasmettitore di pressione (PT) inviano i dati a un software realizzato internamente in ambiente LabView. Il software consente il controllo della temperatura del reattore (TIC) e il monitoraggio delle quattro temperature e della pressione (TIR e PIR).

Il reattore è riscaldato da quattro resistenze elettriche (1 kW ciascuna) inserite in due gusci di alluminio. Tali gusci, rivestiti esternamente da uno strato di materiale isolante per limitare la dissipazione termica, consentono un efficiente trasferimento di calore su tutte le pareti cilindriche esterne del reattore. I gusci sono inoltre dotati di cerniere meccaniche: durante la prova (fase di riscaldamento e fase a temperatura costante) i gusci vengono serrati sul reattore; una volta terminato il test, i gusci vengono aperti per consentire al

reattore di raffreddarsi. Un misuratore di potenza elettrica consente il monitoraggio e la registrazione del consumo elettrico durante le prove HTC.

Al termine della prova HTC, il reattore si raffredda posizionando due dischi metallici sul fondo e due dischi sopra al reattore (a $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$) e soffiando aria compressa sulle sue pareti. Quando il reattore raggiunge la temperatura ambiente, il gas prodotto viene trasferito al sistema di misurazione del volume di gas aprendo la valvola V2.

Il sistema di misurazione del volume di gas è costituito da un cilindro graduato in PVC con la parte inferiore immersa nell'acqua (vedere P&ID, Figura 4.3). Prima della misurazione, una pompa a vuoto solleva il menisco dell'acqua fino allo zero della scala graduata. Quando il gas prodotto entra nel cilindro graduato, fa uscire dal basso un determinato volume d'acqua permettendo di calcolare il volume di gas prodotto.

4.5.2 Procedura sperimentale

Di seguito è descritta la procedura sperimentale HTC: la fase di carico e chiusura del reattore con relative misure fatte prima del processo, la prova di tenuta, i parametri della fase esecutiva, la fase di raffreddamento e le misure eseguite dopo il processo.

Fase di carico e allestimento del reattore

Prima di far partire il processo HTC vengono fatte delle misure: viene pesato il reattore vuoto, viene deciso il quantitativo di refluo suino da inserire, viene pesato il reattore con la biomassa e vengono posizionate in testa al reattore una rete di metallo ed una guarnizione in teflon, anch'esse a loro volta pesate. Durante l'attività sperimentale svolta sono state utilizzate 3 diversi tipi di biomasse che differiscono per la quantità di solidi totali: il refluo suino tal quale al $3.5\%_{\text{ST}}$, il refluo suino addensato al $10\%_{\text{ST}}$ ed il refluo suino addensato al $15\%_{\text{ST}}$. Per ciascun tipo di biomassa sono state effettuate due prove HTC per avere una maggior sicurezza sui risultati. Per ciascuna prova sono stati inseriti nel reattore circa 1000 g di refluo. Successivamente vengono eseguite le misure di peso elencate in precedenza:

- peso reattore vuoto [g];
- peso della biomassa [g];
- peso della griglia [g];
- peso della guarnizione in teflon [g];
- peso del reattore completo di biomassa, griglia e guarnizione [g].

Dopo aver preparato il reattore, questo viene posizionato nell'apparato sperimentale e viene alzato ponendo attenzione alle termocoppie (è importante che entrino bene nella sede apposita e non si incurvino o rompano) e facendo attenzione a non spostare la guarnizione dalla sua apposita sede per evitare che vi siano perdite di gas. Le termocoppie sono quattro, di diversa lunghezza e servono a misurare la temperatura in quattro punti diversi del reattore: durante le prove sperimentali è stata considerata come riferimento la termocoppia

numero tre, ovvero quella a circa metà altezza del reattore e che risulta sempre immersa nella biomassa da carbonizzare.

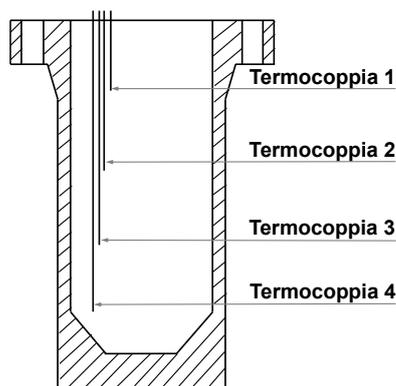


Figura 4.6: Termocoppie all'interno del reattore HTC.

A questo punto si procede alla chiusura del reattore prestando attenzione a fissare le viti in modo incrociato.

Prova di tenuta e flussaggio dell'azoto per il lavaggio dell'ossigeno

Prima di ogni prova sperimentale deve essere eseguita la procedura di controllo della tenuta del reattore, per verificare che non vi siano perdite che possano influire sui risultati delle reazioni alterandole. La procedura è di seguito sintetizzata:

- come prima cosa vengono aperte le valvole V2 e V4, tenendo chiuse V1 e V3;
- viene aperta l'erogazione di azoto dalla cappa e si lascia fluire il gas;
- si apre la valvola V1 lasciando fluire il gas in modo da riempire il reattore e metterlo sotto pressione (circa 7.5 bar), verificando che sul manometro collegato alla valvola V2 la pressione raggiunga l'equilibrio e rimanga costante per qualche minuto;
- dopodiché si procede al flussaggio dell'azoto per essere sicuri che non rimanga aria all'interno del reattore. Si riempie la colonna d'acqua, si apre la valvola V4 e si lascia fluire l'azoto per 30", poi si chiude la valvola V4 per un minuto (si ripetono questi due passaggi per tre volte), infine si chiude la bombola dell'azoto e si lascia fluire tutto il gas fuori;
- una volta fuoriuscito il gas si chiudono tutte le valvole isolando il sistema.

A questo punto la tenuta del reattore risulta verificata.

Misure di sicurezza termica

Prima di avviare la reazione si devono attuare le misure di sicurezza termica visto che si lavora ad alte temperature:

- si serra la camicia riscaldante facendo in modo che si tocchino i punti di saldatura e chiudendo le tre viti posizionate una nella parte anteriore e due nella parte posteriore del reattore;

- si inserisce il coperchio composto da uno schermo e un tappo nella parte superiore del reattore per evitare perdite di calore;
- si chiude la gabbia di protezione;
- si verifica che la luce rossa dietro il pannello del reattore sia accesa, se non lo fosse verificare il corretto posizionamento del fungo di emergenza.

Avvio della reazione con LabView

Dopo aver aver chiuso la gabbia di protezione è possibile passare alla fase esecutiva vera e propria: dal computer collegato al sistema HTC viene avviato il programma LabView, nel quale è possibile settare i parametri operativi quali la temperatura del processo, la termocoppia di riferimento, la durata della prova (ovvero il tempo di ritenzione a partire dal momento in cui la temperatura rilevata dalla termocoppia di riferimento ha raggiunto il valore impostato), la pressione massima raggiungibile all'interno del reattore e l'intervallo di acquisizione dei dati.

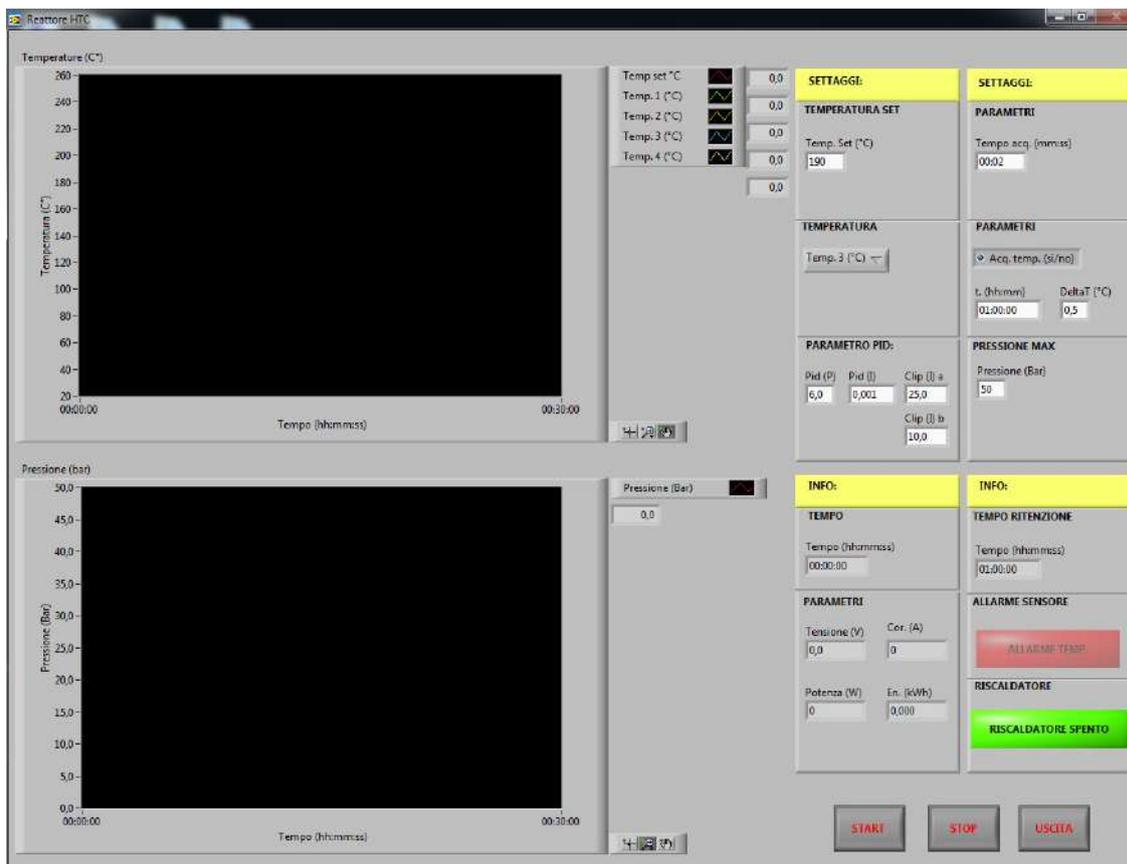


Figura 4.7: Schermata di LabView.

I parametri settati per le prove sono riportati in Tabella 4.1:

Tabella 4.1: Parametri operativi del sistema HTC.

Parametro	Valore	Unità di misura
Temperatura di processo	190	°C
Termocoppia di riferimento	T3	-
Tempo di acquisizione	2	s
Tempo di residenza	1	h
Differenza di temperatura	0.5	°C
Pressione di sicurezza	50	bar

Una volta avviata la reazione, il programma fornisce un file di output con alcuni dati registrati durante la prova, come l'andamento della pressione, della temperatura e dei consumi elettrici.

Fase di raffreddamento

Una volta terminata la prova, ovvero scaduto il tempo di residenza imposto nel settaggio iniziale, si procede al raffreddamento del reattore. Per prima cosa, con l'utilizzo di guanti termici, si apre la gabbia di protezione, si toglie il coperchio e si apre la camicia. Per raffreddare il sistema poi si utilizzano una pistola ad aria compressa, che viene puntata verso il reattore e dei dischi in acciaio (mantenuti a -24°C in freezer) che vengono posti sotto e sopra a contatto con il reattore.

Fine della prova con misura del gas prodotto

Una volta terminato il processo e raffreddato il reattore (fino a circa $50-60^{\circ}\text{C}$) è possibile misurare il gas prodotto: per fare ciò è necessario azionare la pompa da vuoto e portare il menisco dell'acqua presente nella colonna fin sopra al livello 0. Una volta raggiunto tale livello si procede ad aprire le valvole V3 e V4 lasciando fluire il gas nella colonna. Una volta che tutto il gas si è spostato nella colonna, si misura l'altezza che viene raggiunta dall'acqua; nota poi la geometria nota della colonna è possibile calcolare il volume di gas prodotto. Tale gas prodotto durante la carbonizzazione idrotermica è composto per la maggior parte da anidride carbonica (CO_2).

Misura dei valori alla fine del processo HTC

Una volta misurato il gas prodotto durante la carbonizzazione idrotermica, si può smontare il reattore e procedere alle seguenti pesate:

- peso del reattore completo dell'HTC slurry, griglia e guarnizione [g];
- peso del reattore completo dell'HTC slurry, griglia [g];
- peso del reattore completo dell'HTC slurry [g];
- peso dell'HTC slurry [g];
- peso del reattore vuoto [g].

Per calcolare la resa solida è necessario sapere qual è il contenuto di solidi totali all'interno dell'HTC slurry espresso in termini percentuali. Sono stati prelevati dei campioni di HTC slurry per ciascuna prova HTC e sono stati messi in forno a 105°C ad essiccare.

4.5.3 Calcolo delle rese

Dopo aver raccolto tutti i dati necessari riguardanti i pesi e le misure di volume è possibile procedere al calcolo dei rendimenti in termini di solido, liquido e gas prodotto durante le singole prove HTC. Per quanto riguarda la **resa solida**, essa viene ottenuta noto il valore della massa di hydrochar secco prodotto, secondo la seguente formula:

$$Y_{solido}[\%] = \frac{m_{hydrochar\ secco}}{m_{biomassa\ tal\ quale\ secca}} \times 100 \quad (4.2)$$

Per quanto riguarda la **resa gas** viene assunto che tutto il gas prodotto sia composto da CO₂. Tale ipotesi è ragionevole in quanto i dati della letteratura [18] hanno dimostrato che il gas prodotto è composto da CO₂ per almeno il 90%. La massa di CO₂ prodotta può essere determinata dall'equazione di stato dei gas ideali ed usata per calcolare il rapporto rispetto alla massa secca iniziale moltiplicando la frazione di solidi totali per la massa del fango utilizzato. L'equazione utilizzata per il calcolo del rendimento di gas è quindi la seguente:

$$Y_{gas}[\%] = \frac{\frac{P V}{R T} \cdot 44.01}{m_{biomassa\ tal\ quale\ secca}} \quad (4.3)$$

Dove: P è la pressione atmosferica assunta pari ad 1 atm; V è il volume in litri del gas prodotto; $R = 0.08206$ L atm;/K mol è la costante dei gas; T è la temperatura, approssimata sempre pari a 293.15 K; $m_{biomassa\ tal\ quale\ secca}$ è la massa secca del refluo suino prima della carbonizzazione.

La **resa liquida** viene determinata per differenza una volta note la resa solida e gas:

$$Y_{liquido}[\%] = 100 - Y_{solido}[\%] - Y_{gas}[\%] \quad (4.4)$$

4.5.4 Separazione solido-liquido dello HTC slurry

Una volta ottenuto l'HTC slurry dal trattamento HTC sono state effettuate le misure CST e SRF, spiegate nel paragrafo 4.7, per verificare che la disidratabilità e la separazione solido-liquido, fosse migliorata rispetto al refluo tal quale di partenza.

Si è proseguito con la separazione dell'HTC slurry nelle due frazioni liquida e solida mediante l'utilizzo di un filtro carta. Il filtro carta a forma di cono rovesciato è stato posizionato all'interno di un imbuto in modo tale da favorire la filtrazione a gravità.



Figura 4.8: Separazione solido-liquido dell'HTC slurry.

Il liquor è stato poi sottoposto ad una serie di analisi fisico-chimiche per verificare la compatibilità con l'utilizzo in fertirrigazione. È stata effettuata, in seguito, la caratterizzazione dell'hydrochar e dell'HTC slurry con lo scopo di determinare il quantitativo di solidi totali, il contenuto di umidità, il quantitativo di solidi volatili, la concentrazione di TCOD, SCOD, $N-NH_4^+$, N_{org} , TKN, TP, $P-PO_4^{3-}$. Le analisi sul campione sono state eseguite in triplo in modo da poter avere una verifica della correttezza dei dati. La procedura seguita per la caratterizzazione del refluo viene spiegata nel paragrafo 4.7 riguardante le analisi fisico-chimiche.

4.6 Procedura sperimentale delle prove BMP

Le prove BMP (Biochemical Methane Potential) sono state effettuate per analizzare la biodegradabilità anaerobica e per determinare le rese specifiche di metano. Le valutazioni BMP sono cruciali per la progettazione, per identificare i parametri operativi e per verificare la fattibilità economica di implementazione su vasta scala dei processi di digestione anaerobica [20], [1].

I test BMP sono stati eseguiti in condizioni mesofile per 30 giorni per determinare le rese specifiche di biogas e metano del refluo suino tal quale e addensato al 10% e 15% di secco dell'HTC slurry e degli hydrochar ottenuti con il trattamento HTC. Tutti i test sono stati eseguiti in doppio.

I test sono stati condotti utilizzando bottiglie in vetro pirex da 135 ml di volume sigillati con un tappo forato con filetto GL45 e una membrana di polipropilene e posti all'interno di un bagno termostatico impostato a $35.0 \pm 0.1^\circ C$.



Figura 4.9: Strumentazione per il test BMP

Le bottiglie sono state riempite con l'inoculo, pre-incubato per 30 giorni (a $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$) per ridurre al minimo il suo contenuto residuo di materia organica biodegradabile, e con i vari substrati riportati in Tabella 4.2. Diciotto campioni sono stati sottoposti a test BMP, che differivano tra loro per la loro composizione.

Tabella 4.2: Elenco dei substrati utilizzati per le prove BMP.

Substrato	Sigla
refluo suino tal quale al 3.5% di secco	TQ 3.5
refluo suino addensato al 10% di secco	TQ 10
refluo suino addensato al 15% di secco	TQ 15
HTC slurry ottenuto dopo HTC del TQ 3.5	SL 3.5
HTC slurry ottenuto dopo HTC del TQ 10	SL 10
HTC slurry ottenuto dopo HTC del TQ 15	SL 15
hydrochar ottenuto dopo HTC del TQ 3.5	HC 3.5
hydrochar ottenuto dopo HTC del TQ 10	HC 10
hydrochar ottenuto dopo HTC del TQ 15	HC 15

L'inoculo, una volta stagionato per 30 giorni, è stato caratterizzato mediante le analisi del quantitativo di solidi totali, del contenuto di umidità, del quantitativo di solidi volatili, della concentrazione di TCOD, SCOD, TKN, N-NH_4^+ , N_{org} , TP, P-PO_4^{3-} . Le analisi sul campione sono state eseguite in triplo in modo da poter avere una verifica della correttezza dei dati. La procedura seguita per la caratterizzazione del refluo viene spiegata nel paragrafo 4.7 riguardante le analisi fisico-chimiche.

Tabella 4.3: Caratterizzazione dell'inoculo stagionato utilizzato per le prove BMP.

Parametro	Inoculo
TCOD [g/L]	28.6 ± 0.6
SCOD [g/L]*	2.3 ± 0.2
TKN [g/L]	2.4 ± 0.2
N-NH ₄ ⁺ [g/L]*	1.47 ± 0.04
N _{org} [g/L]	1.0 ± 0.2
TP [g/L]	0.28 ± 0.01
P-PO ₄ ³⁻ [g/L]*	0.21 ± 0.02
ST [%]	4.14 ± 0.02
TSV [%]	2.96 ± 0.2
SV [% _{ST}]	71.5 ± 0.3

*Campione filtrato a 0.45 μ c

Oltre alla temperatura, il volume delle bottiglie e il numero di replicati, il rapporto substrato/inoculo (SIR) svolge un ruolo importante nell'identificazione delle condizioni delle prove [1]. Teoricamente, il SIR influisce solo sulla cinetica del test BMP e non influisce sulla resa finale di metano, che dipende esclusivamente dal contenuto biodegradabile dei substrati. Tuttavia, è stato confermato che un SIR elevato potrebbe portare ad un accumulo di acidi grassi volatili (VFA), mentre bassi rapporti possono impedire l'induzione enzimatica della biodegradazione [1]. Quindi, esiste un SIR ottimale per ciascun substrato basato sulle quantità potenziali di VFA e sulla sua capacità tampone per l'ammonio prodotto dall'idrolisi delle proteine; per un inoculo di elevata diversità microbica è raccomandato un SIR di 0.5 gSV_{substrato}/gSV_{inoculo}. Lo stesso concetto può essere applicato su base del COD. I vari substrati sono stati miscelati con l'inoculo stagionato per ottenere un SIR di 0.5 gSV_{substrato} /gSV_{inoculo}, in modo tale da riempire le bottiglie con il liquido fino ad un volume di 80 mL e di conseguenza lasciare uno spazio di testa di 55 mL. Sono state utilizzate in totale 19 bottiglie dove 18 bottiglie sono state utilizzate per replicare in doppio ciascun substrato più una bottiglia contenente solamente l'inoculo stagionato da utilizzare come base per la produzione di biogas. In Tabella 4.4 viene riportata la composizione di ciascun campione utilizzato per le prove BMP, in termini di massa di inoculo e massa di substrato inserito.

Tabella 4.4: Composizione dei campioni BMP.

Campione BMP		Inoculo [g]	Substrato [g]	Totale [g]
Inoculo stagionato	m:	80.00	0.00	80.00
	ST:	3.31	0.00	3.31
	SV:	2.37	0.00	2.37
	TCOD:	2.29	0.00	2.29
TQ 3.5	m:	50.52	29.48	80.00
	ST:	2.09	1.07	3.16
	SV:	1.50	0.75	2.24
	TCOD:	0.78	1.84	2.62
TQ 10	m:	66.69	13.31	80.00
	ST:	2.76	1.37	4.13
	SV:	1.97	0.99	2.96
	TCOD:	1.25	2.02	3.27
TQ 15	m:	70.73	9.27	80.00
	ST:	2.93	1.43	4.35
	SV:	2.09	1.05	3.14
	TCOD:	1.32	2.03	3.34
SL 3.5	m:	47.07	32.93	80.00
	ST:	1.95	1.02	2.97
	SV:	1.39	0.70	2.09
	TCOD:	0.92	1.35	2.26
SL 10	m:	65.16	14.84	80.00
	ST:	2.70	1.38	4.23
	SV:	1.93	0.96	3.01
	TCOD:	1.55	1.86	3.41
SL 15	m:	68.77	11.23	80.00
	ST:	2.85	1.40	4.20
	SV:	2.04	1.02	3.00
	TCOD:	1.69	1.97	3.66
HC 3.5	m:	64.43	15.57	80.00
	ST:	2.67	1.52	4.18
	SV:	1.91	0.95	2.86
	TCOD:	0.43	1.44	1.88
HC 10	m:	70.80	9.20	80.00
	ST:	2.93	1.66	4.58
	SV:	2.10	1.05	3.14
	TCOD:	0.96	1.91	2.87
HC 15	m:	70.88	9.12	80.00
	ST:	2.93	1.53	4.46
	SV:	2.10	1.05	3.15
	TCOD:	1.37	2.02	3.40

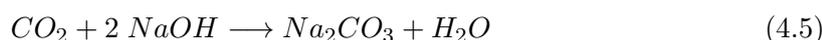
Una volta preparate le bottiglie contenenti le miscele di digestato e substrato è stata effettuata la misura del pH e del rapporto FOS/TAC seguendo le procedure descritte nel paragrafo 4.7.

Tabella 4.5: Valori di FOS/TAC e pH dei campioni composti da substrato e inoculo utilizzati per le BMP.

Campione BMP	FOS [mgHAceq/L]	TAC [mgCaCO ₃ /L]	FOS/TAC	pH
Inoculo stagionato	2913	11500	0.3	7.8
TQ 3.5	4573	13500	0.3	8.0
TQ 10	3494	13625	0.3	8.0
TQ 15	5569	13000	0.4	7.8
SL 3.5	4905	13000	0.4	8.2
SL 10	5237	12000	0.4	7.9
SL 15	4656	14800	0.3	7.8
HC 3.5	6565	15000	0.4	7.9
HC 10	6150	15000	0.4	7.7
HC 15	3577	14200	0.3	8.1

Una volta riempite le bottiglie, queste vengono chiuse e viene effettuato il flussaggio con azoto per 2 minuti ed effettuata una prova di tenuta mantenendo una pressione all'interno e posizionando la provetta in un secchio d'acqua per vedere l'eventuale presenza di bolle. Le prove vengono, poi, sfiatate e posizionate all'interno di un bagno termostatico che mantiene la temperatura dell'acqua a $35 \pm 1^\circ\text{C}$.

Fatta partire la prova, ogni giorno per circa 30 giorni, vengono estratte le bottiglie dal bagno termostatico e viene misurato il volume di biogas prodotto. Viene prima misurata la pressione del biogas presente in ciascuna bottiglia inserendo un ago collegato con un manometro, all'interno del tappo. Dopo lo spazio di testa delle bottiglie viene depressurizzato a pressione atmosferica, consentendo al gas di fluire in un cilindro graduato riempito con una soluzione di soda caustica 2 M. La soluzione a pH elevato permette la precipitazione dell'anidride carbonica (CO₂) sotto forma di carbonato di sodio secondo la reazione:



di conseguenza, il volume di gas misurato, valutato attraverso la variazione del livello della soluzione, è dovuto solo al metano (CH₄). I volumi di CH₄ e biogas misurati sono stati convertiti in volumi in condizioni standard ($P_0 = 0.1 \text{ MPa}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$) utilizzando la legge dei gas ideali per confrontare i risultati di tutti i test eseguiti. Una volta terminato il procedimento di misura, le bottiglie vengono riposizionate all'interno del bagno termostatico.

I test BMP sono stati condotti per 35 giorni fino a quando non è stato più prodotto gas. I dati raccolti hanno permesso di determinare la Produzione Specifica di Biogas (SBP) e la Produzione Specifica di Metano (SMP). A causa della presenza di diversi substrati, per confrontare i risultati di tutti i campioni, SMP e SBP sono stati riferiti alla quantità di COD del solo substrato aggiunto alla bottiglia all'inizio del test BMP. Pertanto, gli SBP, espressi in $\text{mL}_{\text{Biogas}}/\text{gCOD}_{\text{aggiunto}}$, e gli SMP espressi in $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{gCOD}_{\text{aggiunto}}$, sono stati

valutati secondo l'Equazione 4.6 e 4.6:

$$SBP_{netta} = \frac{V_{Biogas\ SUB+IN} - V_{Biogas\ IN}}{COD_{SUB}} \quad (4.6)$$

$$SMP_{netta} = \frac{V_{Biometano\ SUB+IN} - V_{Biometano\ IN}}{COD_{SUB}} \quad (4.7)$$

Dove $V_{Biogas\ SUB+IN}$ e $V_{Biometano\ SUB+IN}$ sono i volumi di biogas e biometano risultanti dalla digestione dei vari substrati, mentre $V_{Biogas\ IN}$ e $V_{Biometano\ IN}$ sono quelli risultanti dalla digestione del solo inoculo; COD_{SUB+IN} è la massa di COD, espressa in grammi, all'interno di ciascuna bottiglia per ciascun tipo di substrato utilizzato all'inizio del test BMP.

Per determinare il COD_{SUB} relativo agli hydrochar, questo è stato considerato come una matrice biodegradabile, in accordo con alcuni articoli scientifici [1]. Perciò è stato ipotizzato che la concentrazione di COD_{tot} dell'hydrochar umido fosse quella presente nell'HTC slurry.

4.7 Analisi fisiche e chimiche

In questa sezione sono riportate le analisi fisiche e chimiche svolte durante l'attività sperimentale. Tali analisi sono servite per caratterizzare il refluo tal quale, l'HTC slurry ottenuto dal processo HTC, le sue due frazioni liquor e hydrochar e il digestato stagionato.

4.7.1 Analisi fisiche

Le analisi fisiche svolte sul refluo suino tal quale, sull'HTC slurry prodotti dal trattamento HTC e sul digestato utilizzato per le prove BMP sono consistite nella determinazione del quantitativo di solidi totali, del contenuto di umidità, del quantitativo di solidi volatili e della disidratabilità. Le analisi sono state svolte presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria dell'Università degli Studi di Trento.

Solidi totali

Il quantitativo di solidi totali rappresenta la massa solida presente all'interno di un campione dopo che è stato posto ad essiccare ad una temperatura di 105°C per 8 ore finché tutta l'acqua contenuta è evaporata. La determinazione dei solidi totali è stata svolta soprattutto sul refluo tal quale utilizzato per il processo HTC in modo tale da poter svolgere tutte le prove con un quantitativo di massa secca deciso a priori. La procedura seguita per queste determinazioni è spiegata di seguito.



Figura 4.10: Forno utilizzato per l'essiccazione a 105°.

Per poter svolgere i processi di essiccamento sono stati utilizzati dei recipienti in ceramica (resistente ad alte temperature) di forma troncoconica detti “crogioli”.

I crogioli vengono pesati su una bilancia con una sensibilità di 10^{-4} grammi all'interno di un comparto chiuso per evitare errori dovuti all'effetto delle correnti d'aria e viene registrato il valore della tara.

Dopo aver eseguito la tara, senza togliere il crogiolo dalla bilancia, viene versato in esso il campione su cui svolgere l'analisi e viene segnato il valore del peso della biomassa umida. L'analisi dei solidi totali è stata svolta per ogni matrice in triplice copia, assicurandosi che il campione introdotto fosse rappresentativo della refluo da caratterizzare, conservando quindi la matrice nel miglior modo possibile e omogeneizzandola bene prima di essere campionata ed inserita nel crogiolo.

A questo punto i crogioli vengono messi in forno alla temperatura di 105°C per almeno 8 ore.

Passato il tempo necessario all'essiccamento dei campioni i crogioli vengono estratti dal forno, messi a raffreddare ed in seguito pesati sulla stessa bilancia utilizzata in precedenza. Viene quindi calcolato il quantitativo di solidi totali presenti nei campioni attraverso la formula:

$$ST[\%] = \frac{m_{secca}}{m_{tal\ quale}}$$

Dove la massa secca si ottiene facendo la differenza tra il peso del crogiolo contenente il residuo secco [g] e quello del crogiolo vuoto preventivamente pesato [g] e la massa tal quale facendo la differenza tra il peso del crogiolo contenente la biomassa umida tal quale [g] e quello del crogiolo vuoto preventivamente pesato [g]. Il valore dei solidi totali può essere espresso in g_{ST}/g_{TQ} nel caso di campioni solidi mentre come g_{ST}/L_{TQ} nel caso di campioni liquidi.

Contenuto di umidità

Una volta ottenuto il valore dei solidi totali, il contenuto di umidità è facilmente calcolabile attraverso la formula seguente:

$$U[\%] = 100 - ST[\%] \quad (4.8)$$

Solidi volatili

Il quantitativo di solidi volatili rappresenta la quantità di solidi totali che viene volatilizzata ad una temperatura di 550°C. A questa temperatura infatti la sostanza organica presente nel campione subisce un processo di ossidazione e passa allo stato gassoso, mentre la frazione inorganica rimane sotto forma di cenere. Per poter svolgere questa analisi sono stati utilizzati i campioni contenenti la massa secca, precedentemente essiccati nel forno. Tali campioni sono stati posti all'interno di una muffola, un tipo particolare di forno in grado di raggiungere temperature molto elevate, alla temperatura di 550 °C per 5 ore. Anche in questo caso l'analisi è stata svolta in triplice copia.

Trascorso il tempo necessario, i crogioli sono stati messi a raffreddare e poi pesati, similmente alla procedura svolta per la determinazione dei solidi totali. Il calcolo dei solidi volatili avviene secondo la formula:

$$SV[\%] = 1 - \frac{m_{SNV}}{m_{secca}} \quad (4.9)$$

Dove la massa secca è quella precedentemente calcolata nella determinazione dei solidi totali, ovvero ottenuta facendo la differenza tra il peso del crogiolo contenente il residuo secco [g] e quello del crogiolo vuoto preventivamente pesato [g]; e la massa di solidi non volatili rappresenta la massa delle ceneri rimaste nel crogiolo dopo il trattamento in muffola.



Figura 4.11: Muffola utilizzata per il calcolo dei solidi volatili.

Disidratabilità

Per misurare la disidratabilità del refluo e dell'HTC slurry sono state effettuate due diversi tipi di misurazioni:

- il tempo di suzione capillare (CST);
- la resistenza specifica alla filtrazione (SRF).

Il **CST** è una misura quantitativa (in secondi) della rapidità con cui i fanghi rilasciano acqua ed è stato misurato utilizzando un timer di suzione capillare tipo *304B* fabbricato da *Triton Electronics Ltd* riportato in Figura 4.12. Il tester CST è stato utilizzato per misurare il tempo impiegato dalla frazione liquida del fango per percorrere lo spazio compreso tra due sezioni circolari, distanti circa 0.7 cm l'una dall'altra attraverso una carta da filtro (*Whatman 17 CHR*). Il test fornisce una misura quantitativa (in secondi) della rapidità con cui i fanghi rilasciano acqua. Le analisi CST sono state effettuate secondo i Metodi Standard (*APHA 2012*).



Figura 4.12: Timer di suzione capillare tipo 304B fabbricato da Triton Electronics Ltd.

Lo strumento utilizzato per la misura **SRF** è l'apparecchio *Sartorius FDIINDIC5L349*, costituito da serbatoio in acciaio inox della capacità di 5 litri all'interno del quale è presente un cilindro del diametro interno di 47 mm e capacità 200 ml chiuso inferiormente da un supporto per il filtro carta a $0.45 \mu\text{m}$.

Il campione di fango viene immesso nel cilindro che è dotato di un barometro e di una valvola di sicurezza. Il serbatoio è collegato alla bombola di aria compressa tramite una tubazione provvista di un riduttore di pressione e di una valvola di chiusura. La pressione operativa massima dello strumento è di 7 bar, se tale valore viene accidentalmente superato si apre la valvola di sicurezza posta sopra al serbatoio.

Al di sotto dell'apparecchio è stata posizionata una bilancia con una sensibilità di 10^{-3} grammi, necessaria a misurare il volume di liquido filtrato all'interno di una provetta.

Nel caso in questione le prove SRF sono state condotte per un tempo di 10 minuti, utilizzando un campione del volume di 200 ml e applicando una pressione di 1 bar e registrando il volume di liquido filtrato ogni 30 secondi.

L'SRF è un parametro basato su un modello teorico del fenomeno di filtrazione. Secondo la teoria di Carman (1938), la portata filtrata a pressione costante in un intervallo di tempo

dt è data dalla seguente formula:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P A_m^2}{\eta (\alpha C V + R_m A_m)} \quad (4.10)$$

dove:

- V [m³] è il volume filtrato cumulato ;
- ΔP [bar] è la differenza di pressione applicata durante la prova ;
- A_m [m²] è l'area della superficie del filtro carta attraverso il quale avviene la filtrazione ;
- η [Pa s] è la viscosità dinamica del filtrato , che è funzione della temperatura:

$$\eta = e^{\left(A + \frac{B}{T} + C T + D T^2\right)} \quad (4.11)$$

dove T [K] è la temperatura espressa in gradi Kelvin , A, B, C, D sono delle costanti che valgono rispettivamente $A=-24.71$, $B=4209$, $C=0.04527$, $D=-3.376 \cdot 10^{-5}$

- C [kg/m³] è la massa di sostanza secca depositata sulla superficie filtrante per unità di volume filtrato (solitamente è considerata uguale alla concentrazione iniziale di solidi nel fango [51]) ;
- α [m/kg] è la resistenza specifica del fango ;
- R_m [m⁻¹] è la resistenza intrinseca del filtro carta.

Integrando l'equazione 4.10, si ottiene la seguente espressione:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \alpha C}{2 A_m^2 P} V + \frac{\eta R_m}{A_m P} \quad (4.12)$$

Riportando in grafico i valori di t/V in funzione del volume di filtrato V [m³] al tempo t , è possibile ricavare dalla pendenza della parte rettilinea della curva b [s/m⁶], il parametro SRF [m/kg]:

$$SRF = \frac{2 \Delta P A_m^2 b}{\eta C} \quad (4.13)$$

Maggiore è la resistenza specifica, più difficile è la disidratazione dei fanghi e viceversa. In generale, i fanghi con valori di SRF compresi tra 10¹⁰-10¹¹ m/kg sono classificati come facili da disidratare, mentre fanghi con valori di SRF tra 10¹⁴-10¹⁵ m/kg sono considerati difficili da disidratare [51] [41].



Figura 4.13: Apparecchio Sartorius FDIINDIC5L349 per effettuare la misura SRF.

4.7.2 Analisi chimiche

Le analisi chimiche di TKN, $N-NH_4^+$, TCOD, SCOD, TP, $P-PO_4^{3-}$ sono state svolte nel laboratorio di Ingegneria Sanitaria dell'Università degli Studi di Trento all'interno dell'impianto di depurazione di Trento Nord, mentre le analisi di pH e FOS/TAC presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria del Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale (DICAM). Di seguito viene riportata una breve spiegazione delle analisi chimiche effettuate. Per le analisi chimiche di macronutrienti e metalli pesanti ci si è affidati al laboratorio esterno di Dolomiti Energia SpA.

TKN (Azoto totale secondo Kjeldhal)

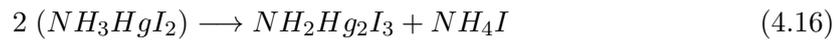
L'azoto è un costituente essenziale per lo sviluppo delle specie viventi, esso può trovarsi in diverse forme: ammoniaca gas, ione ammonio, nitrito, nitrato, azoto organico, azoto ammoniacale totale, azoto inorganico totale, azoto totale e azoto totale secondo Kjeldhal. Quest'ultimo viene definito come la somma dell'azoto ammoniacale e dell'azoto organico che vengono trasformati in solfato d'ammonio nelle condizioni di mineralizzazione adottate dal metodo.

$$TKN = NH_3 + NH_4^+ + N_{org} \quad (4.14)$$

Per la determinazione dell'azoto totale secondo il metodo Kjeldahl il campione viene riscaldato tramite piastra riscaldante ad una temperatura di circa 400°C dopo aver aggiunto acido solforico, Na₂SO₄ o K₂SO₄ e un catalizzatore. In questo modo il materiale organico viene convertito in anidride carbonica e acqua, invece i solfati e l'azoto proteico vengono trasformati in solfato di ammonio. Dopo aver neutralizzato l'acido solforico in eccesso con soluzione concentrata di idrossido di sodio si aggiungono alcali per spostare l'equilibrio da ioni ammonio ad ammoniaca libera. Quest'ultima viene separata mediante distillazione in corrente di vapore e raccolta in una quantità nota di una soluzione acida e quantificata.

Azoto ammoniacale

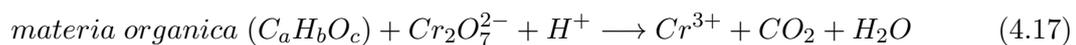
Per azoto ammoniacale si intende la somma dell'ammoniaca libera (NH₃) e della sua forma ionizzata (NH₄⁺). Il metodo di analisi consiste nel far reagire l'ammoniaca con una soluzione alcalina di iodio-mercurato di potassio per formare un complesso colorato secondo le reazioni:



Viene poi misurata l'assorbanza del complesso colorato alla lunghezza d'onda di 420 nm, in base all'intensità registrata è possibile valutare la quantità di ammoniaca presente. La determinazione di questo parametro è importante per i processi biologici, in quanto l'ammoniaca in opportune condizioni di pH e temperatura può risultare tossica per i batteri e quindi inibire il processo di degradazione della sostanza organica.

COD

Il COD (Domanda chimica di ossigeno) è una misura della quantità di materia organica presente, attraverso la misura dell'ossigeno equivalente misurato per mezzo di un forte agente ossidante chimico in mezzo acido. La determinazione è stata fatta seguendo il metodo standard (APHA et al., 2017 [4]) che utilizza come agente chimico ossidante il bicromato di potassio (K₂Cr₂O₇). Il bicromato di potassio reagisce con la materia organica, posto in condizioni di alta temperatura e in presenza di un catalizzatore (solfato d'argento Ag₂SO₄), secondo la reazione non bilanciata:



Dopo 2 ore di reazione, viene calcolato per titolazione il consumo di K₂Cr₂O₇ ed espresso in termini di equivalenti di ossigeno. La misura del valore di COD è maggiore del valore di BOD (Domanda biochimica di ossigeno), in quanto chimicamente si ossidano una quantità maggiore di composti rispetto l'analisi biologica, inoltre si quantificano tutti i composti, indipendentemente dalla loro biodegradabilità. Inoltre viene valutato anche il COD solubile (SCOD), ovvero viene applicata la stessa procedura per definire il COD totale (TCOD) ma dopo aver filtrato il campione a 0.45 μm.

Fosforo totale

Per fosforo totale si intende la somma di ortofosfati, fosforo organico e polifosfati. La determinazione è stata fatta seguendo il metodo standard (APHA et al., 2017 [4]). Esso consiste nella digestione del campione con una soluzione solfo-nitrica e nel riscaldamento su piastra, permettendo la trasformazione delle varie forme di fosforo, presente nel campione, in ortofosfato. La successiva reazione con soluzione acida di ammonio molibdato forma l'acido molibdofosforico che viene ridotto dal cloruro stannoso a blu di molibdeno intensamente colorato e la cui intensità viene determinata per via spettrofotometrica.

Ortofosfato

Il metodo utilizzato per l'analisi del fosforo ortofosfato è il metodo A1 con dosaggio del fosforo come ortofosfato solubile. Gli ioni ortofosfato reagiscono con il molibdato di ammonio ed il potassio antimonil tartrato, in ambiente acido, formando un eteropoliacido che viene ridotto con acido ascorbico a blu di molibdeno, intensamente colorato, la cui assorbanza viene misurata alla lunghezza d'onda di 882 nm.

Macronutrienti

Per la determinazione dei macronutrienti quali calcio (Ca), magnesio (Mg), potassio (K) e sodio (Na) è stata utilizzata la tecnica della cromatografia ionica che permette di determinare i cationi sopra elencati in modo rapido e sequenziale.

Metalli pesanti

Per la determinazione dei metalli pesanti quali cromo (Cr), alluminio (Al), arsenico (As), bario (Ba), cobalto (Co), molibdeno (Mo), manganese (Mn), ferro (Fe), nichel (Ni), litio (Li), piombo (Pb), rame (Cu), zinco (Zn), solfati (SO_4), cadmio (Cd) è stato utilizzato il metodo che prevede la solubilizzazione dei metalli pesanti in soluzione nitro-cloridrica a caldo. Il contenuto dei metalli viene determinato per spettroscopia di emissione al plasma (ICP/AES).

pH

Il controllo del pH è stato fatto con l'ausilio dell'apparecchio della ditta *WTW*, modello *pH3310*. Per una maggiore precisione, queste misure vengono fatte mantenendo mescolata la matrice da caratterizzare; il valore corretto è dato dopo un breve periodo di stabilizzazione dello strumento.



Figura 4.14: pHmetro *WTW modello pH3310* utilizzato per effettuare la misura del pH

Rapporto FOS/TAC

Questa analisi è stata perfezionata dall'Istituto di ricerca federale per l'agricoltura (FAL) in Germania per determinare la concentrazione acida e la capacità tampone del substrato di fermentazione. Con questa misura è possibile individuare i fattori che interferiscono con il processo di fermentazione, in particolare il rapporto indica il rischio di acidificazione in un impianto di biogas [26]. L'acronimo FOS sta per "Flüchtige Organische Säuren" (Acidi Organici Volatili), ed è misurato in mgHAceq/L, TAC sta per "Totales Anorganisches Carbonat" (Capacità di Tamponamento Alcalina), espressa in mgCaCO₃/L.

La procedura che è stata applicata per la misura di questo rapporto è una titolazione manuale ed è costituita dai seguenti punti:

1. recupero di un campione rappresentativo del substrato di fermentazione;
2. in un becher è stato inserito 20 ml di substrato ed è stata effettuata la titolazione con acido solforico (H₂SO₄) 0.1 N fino a pH 5 ed è stato preso nota del volume di acido aggiunto;
3. la titolazione è proseguita fino al raggiungimento di pH pari a 4.4 ed è stato preso nota del volume aggiunto.

Successivamente vengono calcolati i valori FOS e TAC con le seguenti formule empiriche:

$$TAC = V_{H_2SO_4} \cdot 250 \quad (4.18)$$

in cui $V_{H_2SO_4}$ è la quantità di acido in mL utilizzato per abbassare il pH dal valore iniziale a 5;

$$FOS = (V_{H_2SO_4} \cdot 1.66 - 0.15) \cdot 500 \quad (4.19)$$

dove $V_{H_2SO_4}$ rappresenta il volume aggiunto di acido solforico in mL per abbassare il pH da 5 a 4.4. La valutazione del rapporto FOS/TAC è regolata da leggi empiriche e le indicazioni sono riportate in Tabella 4.6.

Tabella 4.6: Indicazioni sull'interpretazione del rapporto FOS/TAC.

Rapporto FOS/TAC	Causa	Intervento correttivo
> 0.6	Carico organico eccessivo	Interrompere l'alimentazione
0.5 - 0.6	Carico organico molto alto	Ridurre il carico
0.4 - 0.5	Carico organico alto	Intensificare il monitoraggio
0.3 - 0.4	Produzione massima di biogas	Mantenere costante il carico
0.2 - 0.3	Carico organico basso	Aumentare lentamente il carico
< 0.2	Carico organico troppo basso	Aumentare rapidamente il carico

Nell'analisi sperimentale proposta è stato utilizzato questo parametro per monitorare la stabilità e quindi l'aumento della produzione di acidi grassi volatili nelle prove di digestione anaerobica.

Capitolo 5

Risultati

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti nella fase di sperimentazione con le relative discussioni. Per prima cosa sono riportati i dati relativi alla caratterizzazione delle matrici coinvolte. È stato dedicato un paragrafo per ogni tipologia di prova effettuata: prove HTC, caratterizzazione dei prodotti HTC e test di biometanazione potenziale.

5.1 Caratterizzazione del refluo suino

In Tabella 5.1 vengono riportati i risultati delle analisi fisico-chimiche effettuate sul refluo suino tal quale al 3.5% di secco e sul refluo addensato al 10 e 15% di sostanza secca.

Tabella 5.1: Caratterizzazione del refluo suino.

Parametro	TQ 3.5	TQ 10	TQ 15
TCOD [g/L]	27 ± 1	94 ± 3	142 ± 10
SCOD [g/L]*	6.0 ± 0.9	6.8 ± 0.1	6.8 ± 0.1
TKN [g/L]	5.0 ± 0.1	7.2 ± 0.4	8 ± 2
N-NH ₄ ⁺ [g/L]*	2.7 ± 0.3	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.2
N _{org} [g/L]	2.2 ± 0.1	4.7 ± 0.3	5.9 ± 0.2
TP [g/L]	1.0 ± 0.1	3.2 ± 0.4	5.0 ± 0.4
P-PO ₄ ³⁻ [g/L]*	0.03 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.01
ST [%]	3.5 ± 0.2	10.3 ± 0.1	15.4 ± 0.1
TSV [%]	2.5 ± 0.2	7.4 ± 0.2	11.3 ± 0.1
SV [% _{ST}]	69 ± 2	72.2 ± 0.3	73.4 ± 0.6

Note: *Campione filtrato a 0.45 μm

Come ci si poteva aspettare come le concentrazioni di TCOD, TKN, TP e P-PO₄³⁻ aumentano all'aumentare del quantitativo di sostanza secca presente all'interno del refluo; viceversa le frazioni solubili, quali SCOD, N-NH₄⁺, rimangono costanti per tutti e tre i campioni.

5.2 Prove HTC

Durante l'attività sperimentale sono state eseguite 6 prove HTC: due prove per il refluo suino tal quale al 3.5% di secco, due per il refluo suino addensato al 10% di secco e due

per il refluo suino addensato al 15% di secco.

Le prove HTC sono state eseguite tutte con gli stessi parametri operativi riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2: Parametri operativi delle prove HTC.

Parametro	Valore	Unità di misura
Peso della biomassa inserita	1.03 ± 0.02	kg
Temperatura di processo	190 ± 0.5	°C
Termocoppia di riferimento	T3	-
Tempo di residenza raggiunti i 190°C	1	h

Di seguito sono riportati i dati relativi all'andamento della temperatura e della pressione durante le prove HTC eseguite e sono riportate le rese in termini di hydrochar, liquor e gas.

Prova 1 effettuata sul refluo suino tal quale al 3.5% di secco

In Figura 5.1 e 5.2 è possibile osservare, rispettivamente, l'andamento della temperatura rilevato dalle 4 termocoppie presenti nel reattore e l'andamento della pressione durante la prova HTC.

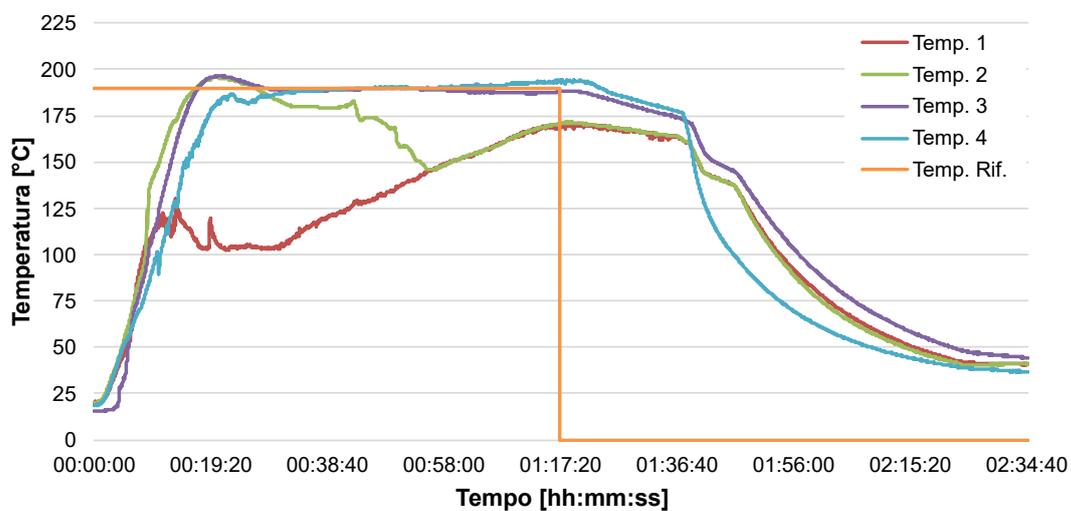


Figura 5.1: Andamento della temperatura della prova 1 eseguita sul refluo suino tal quale.

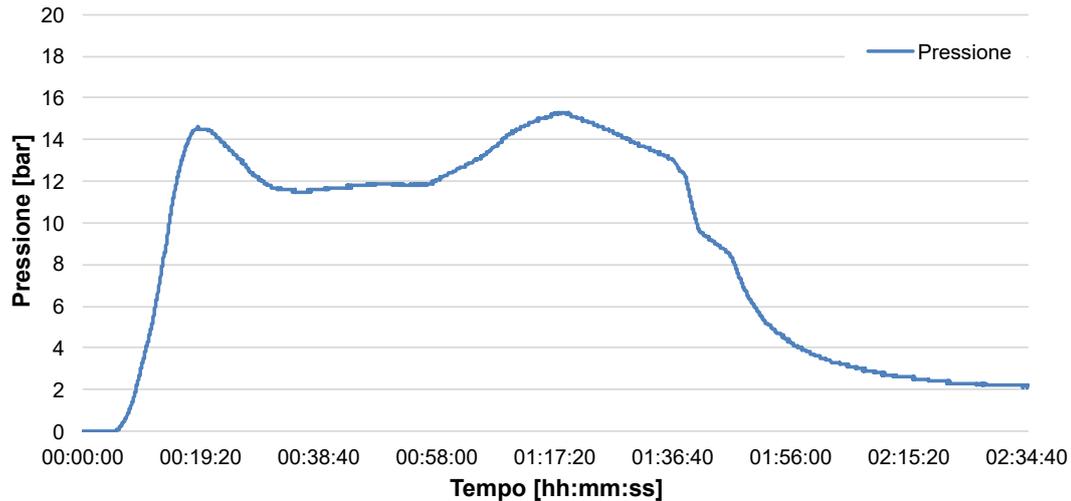


Figura 5.2: Andamento della pressione della prova 1 eseguita sul refluo suino tal quale.

La temperatura di riferimento (190 °C) rilevata dalla termocoppia 3, è stata raggiunta dopo un tempo pari a circa 17 minuti. È possibile osservare come, inizialmente, l'andamento delle temperature rilevate dalle diverse termocoppie sia simile ad eccezione della termocoppia numero 1, quella che si trova nella zona superiore del reattore. Infatti si può osservare come essa non raggiunga mai la temperatura di riferimento in quanto non entra mai in contatto con la biomassa.

Una volta raggiunti i 190 °C si osserva come le termocoppie 3 e 4 misurino una temperatura costante per l'intera durata della prova, mentre la termocoppia 2, posizionata a ridosso dell'interfaccia biomassa-gas rilevi una temperatura che cala drasticamente e si allinea alla temperatura della termocoppia 1.

L'andamento della pressione nel reattore è coerente con quello della temperatura, in questa prova viene raggiunta una pressione massima di 15.3 bar ad un tempo pari a 1.17 ore.

A seguito di questa prova sono state calcolate le rese in solido liquido e gas, riportate in Tabella 5.3.

Tabella 5.3: Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 1.

Parametro	HTC 3.5% Prova 1
Resa solida [%]	87.9
Resa liquida [%]	0.7
Resa gas [%]	11.4

Prova 2 effettuata sul refluo suino tal quale al 3.5% di secco

In Figura 5.3 e 5.4 è possibile osservare, rispettivamente, l'andamento della temperatura rilevato dalle 4 termocoppie presenti nel reattore e l'andamento della pressione durante la prova HTC.

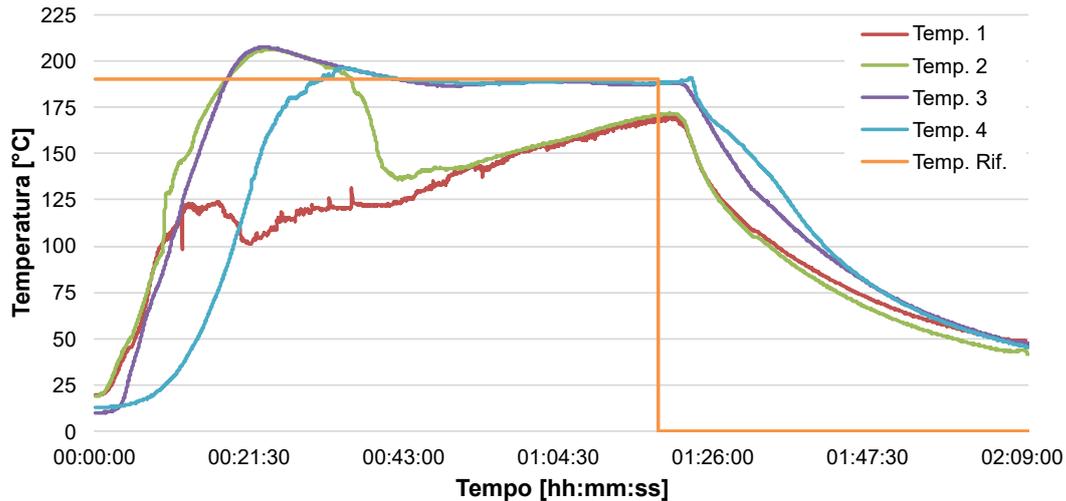


Figura 5.3: Andamento della temperatura della prova 2 eseguita sul refluo suino tal quale.

Durante questa prova la temperatura di riferimento ($190\text{ }^{\circ}\text{C}$) rilevata dalla termocoppia 3, è stata raggiunta dopo un tempo pari a circa 18 minuti. L'andamento delle temperature rilevate dalle quattro termocoppie è simile all'andamento osservato nella prova 1. Si possono notare delle differenze con l'andamento della temperatura misurata dalla termocoppia numero 4, posizionata su fondo del reattore. La curva della termocoppia 4, nel tratto iniziale, presenta la stessa pendenza delle altre però traslata verso destra. Questo fenomeno è giustificato dal fatto che il reattore non è miscelato e quindi la frazione solida della biomassa potrebbe essere sedimentata sul fondo: il riscaldamento non avviene più per convezione come per le altre termocoppie ma per conduzione e perciò impiega più tempo a raggiungere la temperatura impostata.

Come successo nella prova 1, una volta raggiunti i $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, si può osservare come la temperatura misurata dalla termocoppia 2, posizionata a ridosso dell'interfaccia biomassa-gas cali drasticamente e si allinei alla temperatura rilevata dalla termocoppia 1.

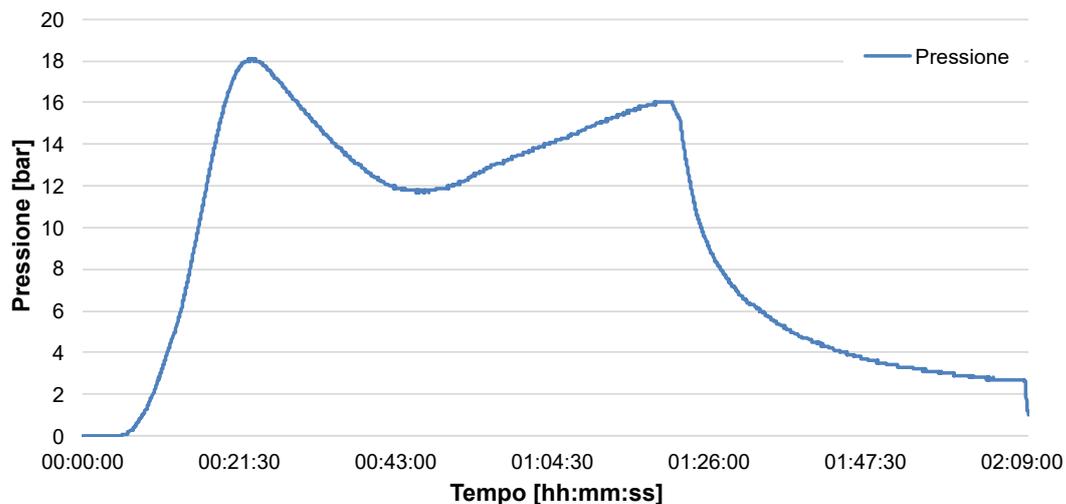


Figura 5.4: Andamento della pressione della prova 2 eseguita sul refluo suino tal quale.

L'andamento della pressione nel reattore è coerente con quello della temperatura, in questa prova viene raggiunta una pressione massima di 18.1 bar ad un tempo pari a 22 minuti. A seguito di questa prova sono state calcolate le rese in solido liquido e gas, riportate in Tabella 5.4.

Tabella 5.4: Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 2.

Parametro	HTC 3.5% Prova 2
Resa solida [%]	81.9
Resa liquida [%]	5.4
Resa gas [%]	12.6

Prova 3 effettuata sul refluo suino addensato al 10% di secco

In Figura 5.5 e 5.6 è possibile osservare, rispettivamente, l'andamento della temperatura rilevato dalle 4 termocoppie presenti nel reattore e l'andamento della pressione durante la prova HTC.

La temperatura di riferimento (190 °C) rilevata dalla termocoppia 3, è stata raggiunta dopo circa 20 minuti. È possibile osservare come, inizialmente, l'andamento delle temperature rilevate dalle diverse termocoppie 2 e 3 sia simile mentre la termocoppia numero 1, quella che si trova nella zona superiore del reattore, non raggiunge mai la temperatura di riferimento in quanto non entra mai in contatto con la biomassa. Durante la prova HTC la frazione solida della biomassa potrebbe essere sedimentata sul fondo del reattore per questo la temperatura numero 4, rilevata all'estremità inferiore del reattore, ci impiega più tempo a raggiungere i 190 °C.

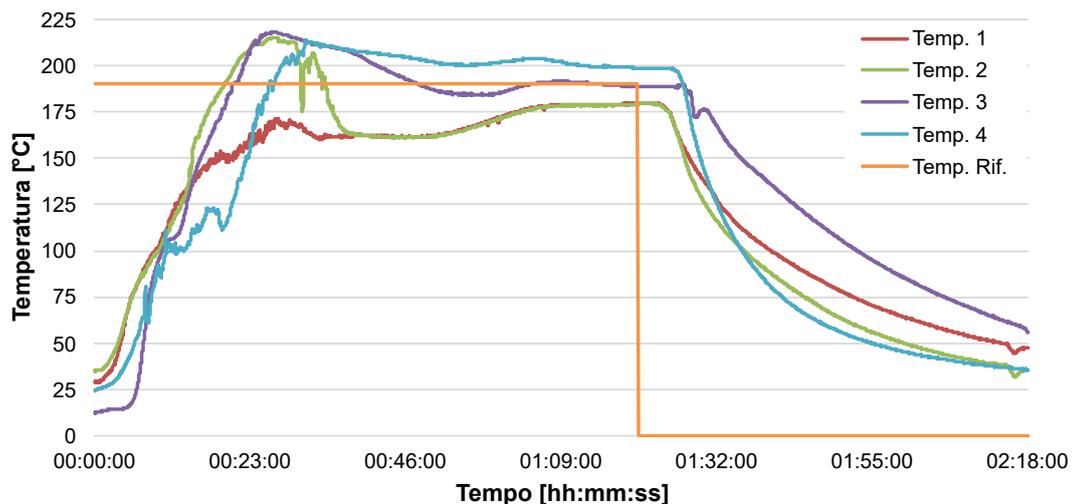


Figura 5.5: Andamento della temperatura della prova 3 eseguita sul refluo suino addensato al 10% di secco.

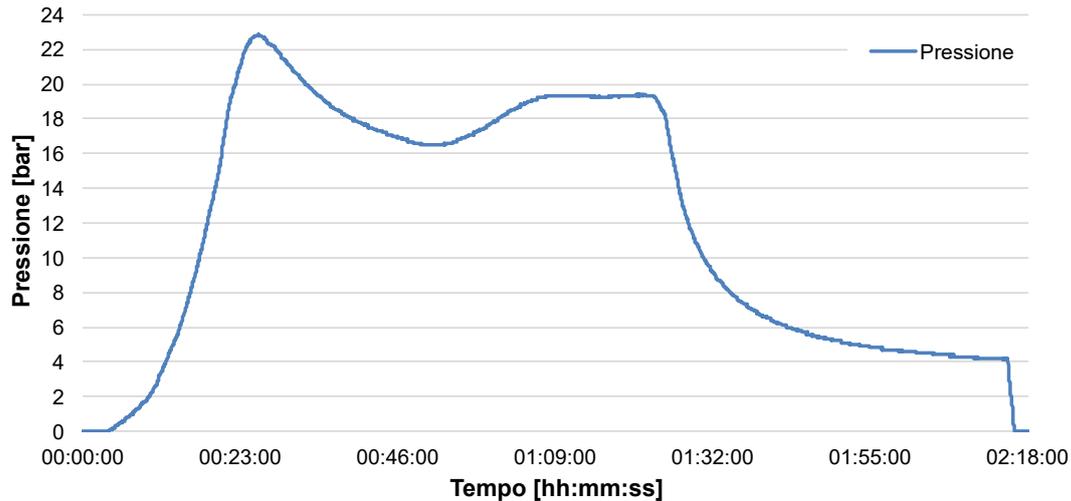


Figura 5.6: Andamento della pressione della prova 3 eseguita sul refluo suino addensato al 10% di secco.

Come successo nelle due prove HTC effettuate sul refluo suino tal quale, una volta raggiunti i 190 °C, si può osservare come la temperatura misurata dalla termocoppia 2, posizionata a ridosso dell'interfaccia biomassa-gas cali drasticamente e si allinei alla temperatura rilevata dalla termocoppia 1.

Si può osservare anche un fenomeno di overshooting della temperatura: una volta raggiunta la temperatura di riferimento, per circa 30 minuti il valore della temperatura registrata dalla termocoppia 3 ha superato la temperatura di riferimento: in particolare ha raggiunto un picco pari a 218°C. La prova è comunque da considerarsi valida, in quanto la temperatura media della prova, misurata dalla termocoppia 3 è stata di 196°C. Anche la termocoppia numero 4 presenta un overshooting della temperatura che dura per tutta la prova. La prova è comunque da considerarsi valida, in quanto la temperatura media della prova, misurata dalla termocoppia 4 è stata di 199°C.

L'andamento della pressione nel reattore è coerente con quello della temperatura, in questa prova viene raggiunta una pressione massima di 22.9 bar ad un tempo pari a 25 minuti.

A seguito di questa prova sono state calcolate le rese in solido liquido e gas, riportate in Tabella 5.5.

Tabella 5.5: Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 3.

Parametro	HTC 10% Prova 3
Resa solida [%]	90.5
Resa liquida [%]	3.2
Resa gas [%]	6.4

Prova 4 effettuata sul refluo suino addensato al 10% di secco

In Figura 5.7 e 5.8 è possibile osservare, rispettivamente, l'andamento della temperatura rilevato dalle 4 termocoppie presenti nel reattore e l'andamento della pressione durante la

prova HTC.

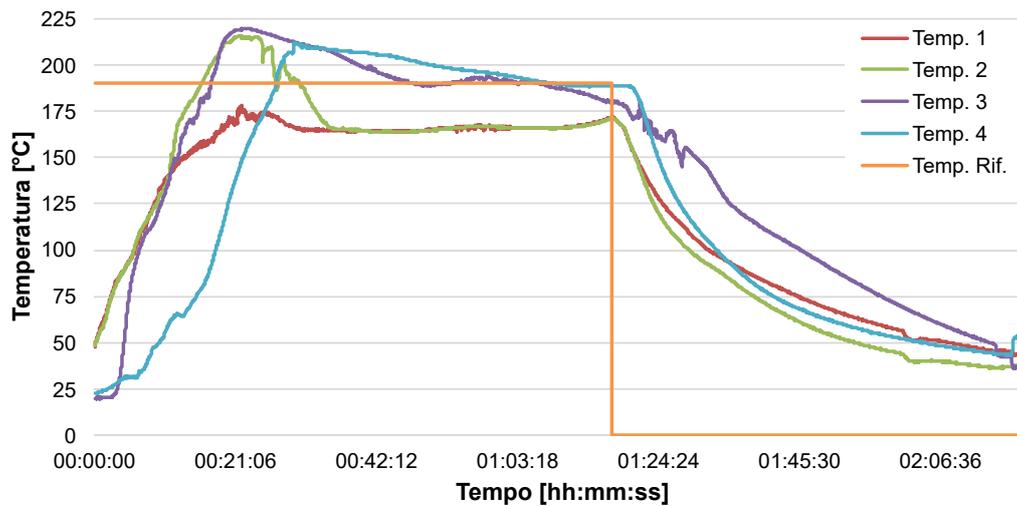


Figura 5.7: Andamento della temperatura della prova 4 eseguita sul refluo suino addensato al 10% di secco.

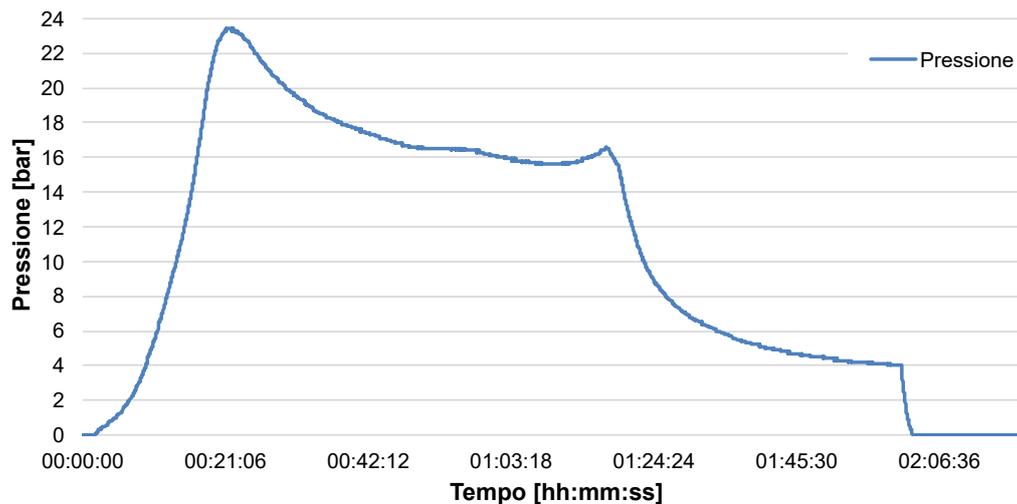


Figura 5.8: Andamento della pressione della prova 4 eseguita sul refluo suino addensato al 10% di secco.

La temperatura di riferimento ($190\text{ }^{\circ}\text{C}$) rilevata dalla termocoppia 3, è stata raggiunta dopo circa 18 minuti. È possibile osservare come, inizialmente, l'andamento delle temperature rilevate dalle diverse termocoppie 2 e 3 sia simile mentre le termocoppia numero 1, quella che si trova nella zona superiore del reattore, non raggiunge mai la temperatura di riferimento in quanto non entra mai in contatto con la biomassa. Durante la prova HTC la frazione solida della biomassa potrebbe essere sedimentata sul fondo del reattore per questo la temperatura numero 4, rilevata all'estremità inferiore del reattore, ci impiega più tempo a raggiungere i $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Come successo nelle altre prove HTC, una volta raggiunti i $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, si può osservare come la temperatura misurata dalla termocoppia 2, posizionata a ridosso dell'interfaccia biomassa-

gas caldi drasticamente e si allineano alla temperatura rilevata dalla termocoppia 1.

Si può osservare anche un fenomeno di overshooting della temperatura più accentuato rispetto alla prova 3: una volta raggiunta la temperatura di riferimento, per circa 30 minuti il valore della temperatura registrata dalla termocoppia 3 ha superato la temperatura di riferimento: in particolare ha raggiunto un picco pari a 219°C. La prova è comunque da considerarsi valida, in quanto la temperatura media della prova, misurata dalla termocoppia 3 è stata di 197°C.

L'andamento della pressione nel reattore è coerente con quello della temperatura, in questa prova viene raggiunta una pressione massima di 23.4 bar ad un tempo pari a 22 minuti.

A seguito di questa prova sono state calcolate le rese in solido liquido e gas, riportate in Tabella 5.6.

Tabella 5.6: Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 4.

Parametro	HTC 10% Prova 4
Resa solida [%]	83.4
Resa liquida [%]	10.4
Resa gas [%]	6.2

Prova 5 effettuata sul refluo suino addensato al 15% di secco

In Figura 5.9 e 5.10 è possibile osservare, rispettivamente, l'andamento della temperatura rilevato dalle 4 termocoppie presenti nel reattore e l'andamento della pressione durante la prova HTC.

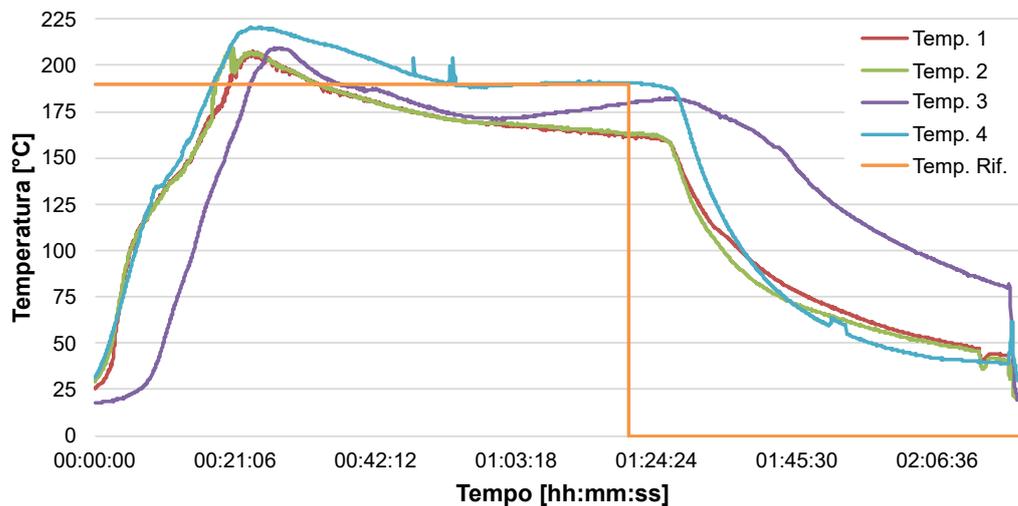


Figura 5.9: Andamento della temperatura della prova 5 eseguita sul refluo suino addensato al 15% di secco.

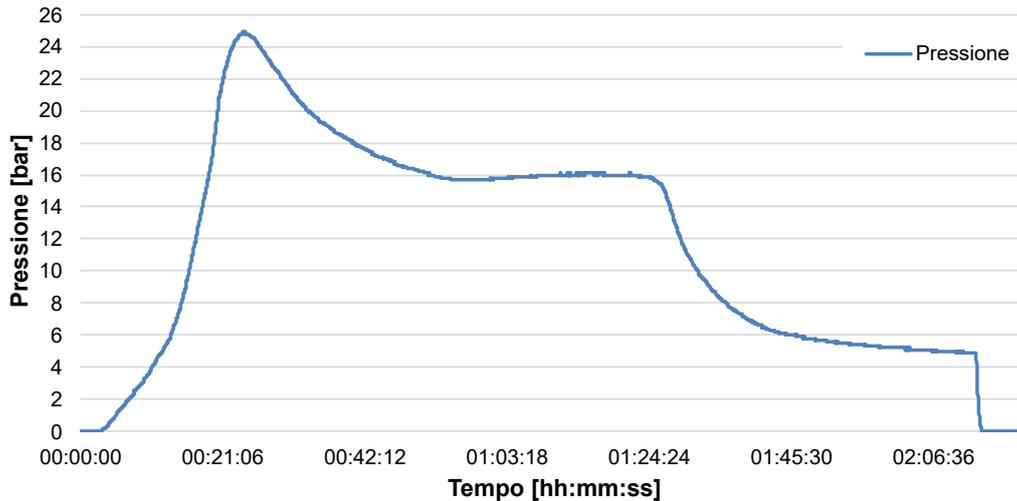


Figura 5.10: Andamento della pressione della prova 5 eseguita sul refluo suino addensato al 15% di secco.

Come si può osservare la curva della temperatura rilevata dalla termocoppia numero 3 è traslata verso destra; per questo, durante la prova HTC è stata settata come termocoppia di riferimento la numero 4. La temperatura di riferimento ($190\text{ }^{\circ}\text{C}$) rilevata dalla termocoppia 4, è stata raggiunta dopo circa 18 minuti. È possibile osservare come, inizialmente, l'andamento delle temperature rilevate dalle termocoppie 1, 2 e 4 sia simile mentre le termocoppia numero 3, quella che si trova all'interno della biomassa, raggiunge più lentamente la temperatura di riferimento in quanto non durante la prova HTC, la frazione solida della biomassa, invece di sedimentare sul fondo, ha formato uno strato di schiuma al di sopra della frazione liquida.

A differenza delle altre prove HTC, tutte le termocoppie raggiungono la temperatura di riferimento perché la termocoppia numero 4 è stata settata come quella di riferimento troppo tardi e il reattore è stato scaldato eccessivamente. Infatti, si può osservare un fenomeno di overshooting della temperatura più accentuato rispetto alle altre prove: una volta raggiunta la temperatura di riferimento, per circa 40 minuti il valore della temperatura registrata dalla termocoppia 4 ha superato la temperatura di riferimento: in particolare ha raggiunto un picco pari a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. La prova è stata scartata in quanto la temperatura media della prova, misurata dalla termocoppia 4 è stata di $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si può infatti osservare che qualcosa non ha funzionato correttamente anche dalle differenti rese tra la prova 5 e la prova 6.

L'andamento della pressione nel reattore è coerente con quello della temperatura, in questa prova viene raggiunta una pressione massima di 24.8 bar ad un tempo pari a 25 minuti.

A seguito di questa prova sono state calcolate le rese in solido liquido e gas, riportate in Tabella 5.7.

Tabella 5.7: Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 5.

Parametro	HTC 15% Prova 5
Resa solida [%]	87.4
Resa liquida [%]	7.0
Resa gas [%]	5.5

Prova 6 effettuata sul refluo suino addensato al 15% di secco

In Figura 5.11 e 5.12 è possibile osservare, rispettivamente, l'andamento della temperatura rilevato dalle 4 termocoppie presenti nel reattore e l'andamento della pressione durante la prova HTC.

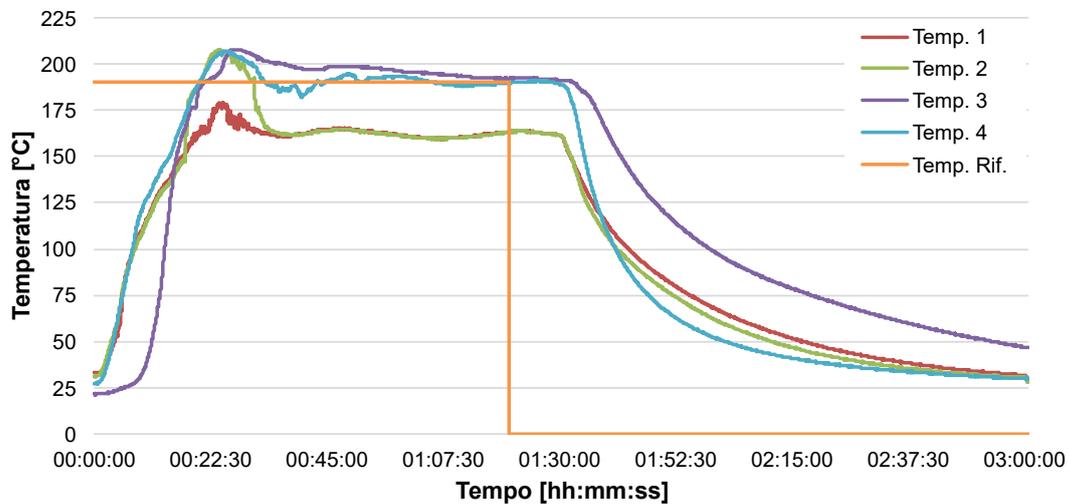


Figura 5.11: Andamento della temperatura della prova 6 eseguita sul refluo suino addensato al 15% di secco.

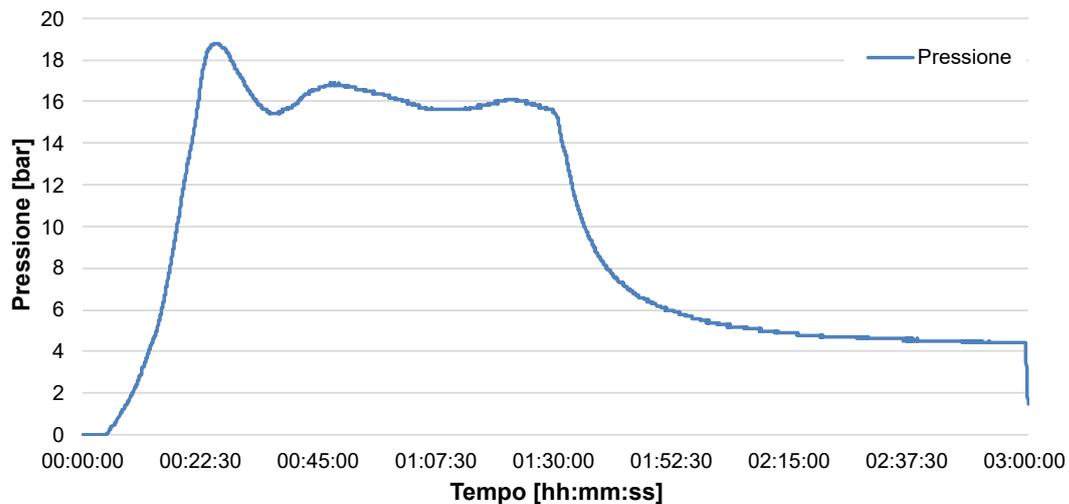


Figura 5.12: Andamento della pressione della prova 6 eseguita sul refluo suino addensato al 15% di secco.

La temperatura di riferimento (190 °C) rilevata dalla termocoppia 3, è stata raggiunta dopo circa 21 minuti. È possibile osservare come, inizialmente, l'andamento delle temperature rilevate dalle diverse termocoppie 2, 3 e 4 sia simile mentre la termocoppia numero 1, quella che si trova nella zona superiore del reattore, non raggiunge mai la temperatura di riferimento in quanto non entra mai in contatto con la biomassa.

Come successo nelle altre prove HTC, una volta raggiunti i 190 °C, si può osservare come la temperatura misurata dalla termocoppia 2, posizionata a ridosso dell'interfaccia biomassa-gas cali drasticamente e si allinei alla temperatura rilevata dalla termocoppia 1.

Si può osservare anche un fenomeno di overshooting molto meno marcato rispetto alla prova 5: una volta raggiunta la temperatura di riferimento, per circa 30 minuti il valore della temperatura registrata dalla termocoppia 3 ha superato di poco la temperatura di riferimento: in particolare ha raggiunto un picco pari a 207°C. La prova è comunque da considerarsi valida, in quanto la temperatura media della prova, misurata dalla termocoppia 3 è stata di 197°C.

L'andamento della pressione nel reattore è coerente con quello della temperatura, in questa prova viene raggiunta una pressione massima di 18.8 bar ad un tempo pari a 25 minuti.

A seguito di questa prova sono state calcolate le rese in solido liquido e gas, riportate in Tabella 5.8.

Tabella 5.8: Resa solida, liquida e gas della prova HTC numero 6.

Parametro	HTC 15% Prova 6
Resa solida [%]	81.1
Resa liquida [%]	13.9
Resa gas [%]	5.0

Confronto dei risultati delle prove HTC

In Tabella 5.9 e in Figura 5.13 viene riportato un riassunto delle rese in hydrochar, liquor e gas dei test HTC svolti in duplicato sul campione di refluo suino tal quale al 3.5% di secco, addensato al 10% di secco e al 15% di secco.

Tabella 5.9: Resa solida, liquida e gas dopo il trattamento HTC.

Parametro	HTC 3.5%	HTC 10%	HTC 15%
Resa solida [%]	85 ± 4	87 ± 5	84 ± 5
Resa liquida [%]	3 ± 3	7 ± 5	11 ± 5
Resa gas [%]	12.0 ± 0.8	6.3 ± 0.1	5.2 ± 0.4

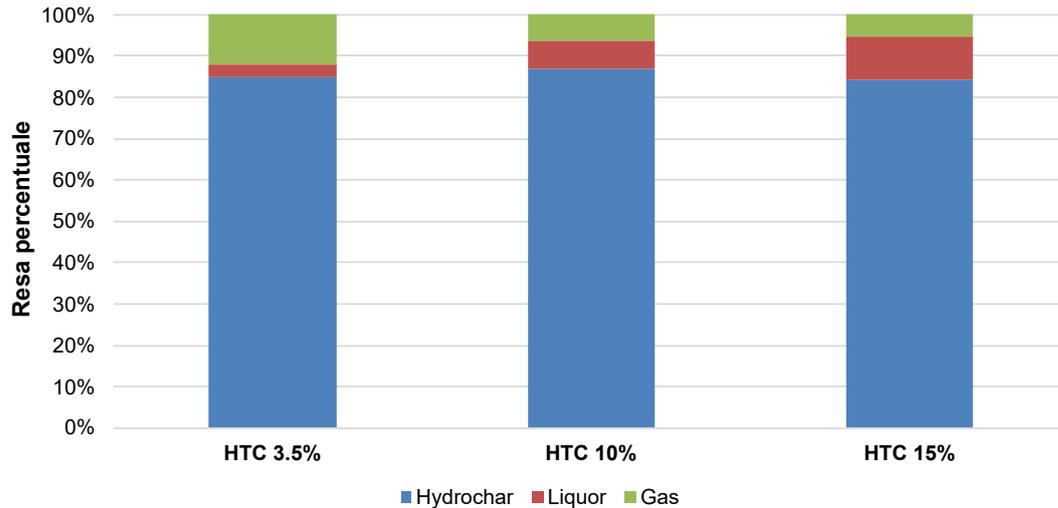


Figura 5.13: Resa in hydrochar, liquor e gas dopo il trattamento HTC.

I risultati mostrano che la resa solida non varia molto al variare della concentrazione di secco della matrice di partenza; infatti essa si attesta intorno all'85% per tutti e tre i campioni. Ciò che varia notevolmente sono le rese liquida e gas: si può notare un trend decrescente della resa in gas al diminuire dell'umidità della matrice di partenza. Di conseguenza, essendo la resa liquida calcolata come il complementare al 100% della somma della resa solida e gas, si osserva un trend crescente all'aumentare del tenore di secco. Questo fenomeno può essere giustificato dal fatto che durante la carbonizzazione idrotermica, l'acqua contenuta all'interno del refluo viene trasformata in vapore che a sua volta viene convertito in CO_2 con le reazioni di decarbossilazione [18], [25]. Di conseguenza, aumentando il contenuto di acqua, le reazioni di decarbossilazione si sono intensificate e hanno raggiunto l'equilibrio più velocemente, favorendo una maggiore degradazione della materia organica e migliorando l'idrolisi.

Per verificare che le reazioni di idrolisi sono prevalenti per il trattamento HTC del refluo tal quale al 3.5% rispetto ai reflui con maggiore contenuto di secco, si può osservare il rapporto tra il COD solubile (SCOD) e il COD totale (TCOD) dello slurry ottenuto in Tabella 5.10. Si può osservare che al diminuire del tenore di secco, la frazione solubile del COD aumenta grazie alle reazioni di idrolisi della sostanza organica.

Tabella 5.10: Rapporto SCOD/TCOD per gli slurry ottenuti dal processo HTC del refluo suino tal quale e addensato.

Parametro	SL 3.5	SL 10	SL 15
$\frac{SCOD}{TCOD}$	92%	47%	42%

5.3 Caratterizzazione dei prodotti HTC

5.3.1 Analisi chimiche

Le analisi sono state condotte sullo slurry prima di separare l'hydrochar e il liquor per avere una panoramica e sul liquor una volta effettuata la filtrazione.

In Tabella 5.11 vengono riportate le analisi chimiche e fisiche effettuate sullo slurry e quelle sul refluo tal quale e addensato per fare un confronto.

Tabella 5.11: Caratterizzazione dell'HTC slurry confrontati con i tal quali di partenza.

Parametro	TQ 3.5	TQ 10	TQ 15	SL 3.5	SL 10	SL 15
TCOD [g/L]	27 ± 1	94 ± 3	142 ± 10	28 ± 1	104 ± 19	151 ± 15
SCOD [g/L]*	6.0 ± 0.9	6.8 ± 0.1	6.8 ± 0.1	25.7 ± 0.1	48.9 ± 0.2	63.4 ± 0.5
TKN [g/L]	5.0 ± 0.1	7.2 ± 0.4	8 ± 2	3.9 ± 0.1	6.8 ± 0.2	6.4 ± 0.5
N-NH ₄ ⁺ [g/L]*	2.7 ± 0.3	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.2	2.5 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.6 ± 0.3
N _{org} [g/L]	2.2 ± 0.1	4.7 ± 0.3	5.9 ± 0.2	1.4 ± 0.1	4.1 ± 0.2	3.7 ± 0.4
TP [g/L]	1.0 ± 0.1	3.2 ± 0.4	5.0 ± 0.4	1.2 ± 0.1	3.4 ± 0.1	4.9 ± 0.4
P-PO ₄ ³⁻ [g/L]*	0.03 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01
ST [%]	3.5 ± 0.2	10.3 ± 0.1	15.4 ± 0.1	3.0 ± 0.1	8.9 ± 0.5	13.0 ± 0.7
TSV [%]	2.5 ± 0.2	7.4 ± 0.2	11.3 ± 0.1	2.1 ± 0.1	6.3 ± 0.3	9.4 ± 0.5
SV [% _{ST}]	69 ± 2	72.2 ± 0.3	73.4 ± 0.6	68.4 ± 0.4	70.2 ± 0.1	72.5 ± 0.2

Note: *Campioni filtrati a 0.45 μm

Durante il processo HTC, la materia organica macromolecolare (ad es. cellulosa, emicellulosa, polimeri, acidi grassi a catena lunga, proteine, ecc.) contenuta nel refluo si idrolizza gradualmente nella materia organica solubile (ad es. zuccheri, amminoacidi, VFA, fenoli, alcoli, ecc.) [29]. Questo fenomeno è riscontrabile in Tabella 5.11: si può osservare, infatti, un notevole aumento della concentrazione di COD solubile (SCOD) negli slurry rispetto a quella nel liquame tal quale.

Viceversa, non ci sono differenze significative tra le concentrazioni TCOD nel refluo prima e dopo il trattamento HTC in quanto la sostanza organica viene solo trasformata e non consumata come avviene per i processi biologici.

Il contenuto di azoto nel liquame suino tal quale raggiunge concentrazioni di 5 ± 0.1 g/L dove il contenuto di azoto ammoniacale è pari a 2.7 ± 0.3 g/L; ciò indica che l'azoto nel refluo suino è presente sia in forma organica che in forma ammoniacale in parti uguali. Addensando il liquame suino si osserva che la concentrazione di azoto ammoniacale resta costante mentre aumenta la concentrazione di azoto organico. Comparando il contenuto di azoto nel refluo suino rispetto allo slurry ottenuto dopo HTC, si può osservare che dopo il trattamento HTC diminuisce la concentrazione di TKN in quanto parte dell'azoto viene volatilizzato.

Osservando il grafico in Figura 5.14 si può notare come, dopo la carbonizzazione idrotermica, aumenti la quantità di azoto ammoniacale dell'HTC slurry e cali la concentrazione di azoto organico, in quanto idrolizza e solubilizza nella frazione liquida sotto forma di N-NH₄⁺. La presenza di cationi metallici (Ca²⁺, Mg²⁺) in soluzione può favorire la

precipitazione e cristallizzazione dell'azoto nella fase solida sotto forma di sali (struvite) [6].

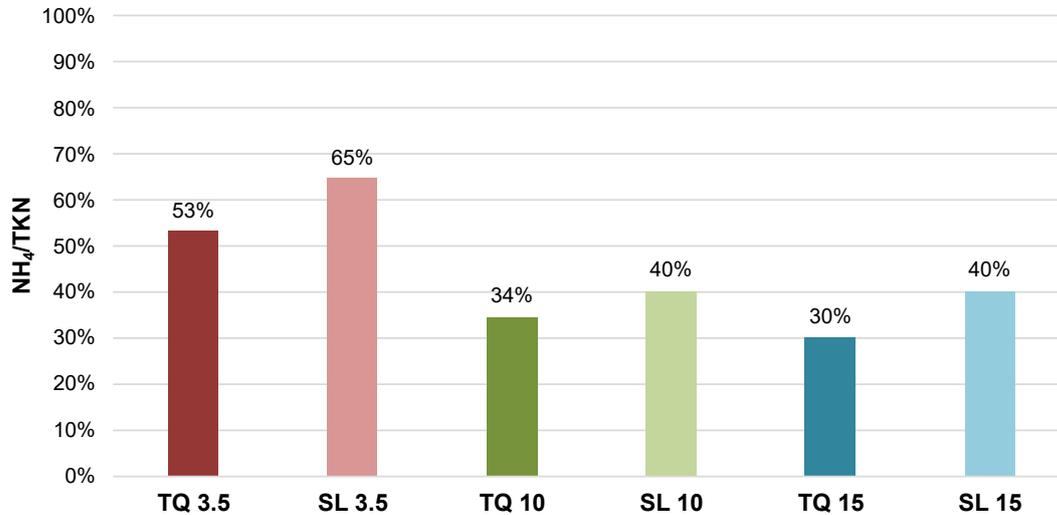


Figura 5.14: Confronto del rapporto N-NH₄⁺/TKN tra i campioni di refluo tal quali e HTC slurry.

Durante il processo HTC alcune specie del fosforo come ad esempio pirofosfati, polifosfati, acidi fitici, diesteri fosfatici e altri subiscono idrolisi, rompendo i legami molecolari e convertendoli in ortofosfati solubili che migrano nella frazione liquida. Tuttavia, cationi metallici come Ca, Mg, Cu e Zn possono reagire con il fosforo formando precipitati insolubili (sali di fosfato) ed il fosforo può, inoltre, essere adsorbito visto l'elevata affinità con gli idrossidi di Fe e Al [6]. In Tabella 5.11 si può notare infatti che la frazione solubile del fosforo (P-PO₄³⁻) è decisamente inferiore rispetto al fosforo totale; ciò significa che il fosforo è presente nella frazione solida. Lo stesso si osserva confrontando le concentrazioni del fosforo dell'HTC slurry in Tabella 5.11 e del liquor, in Tabella 5.12: all'interno del liquor la concentrazione di ortofosfati è uguale alla concentrazione di fosforo totale, mentre tutto fosforo è concentrato nell'hydrochar dell'HTC slurry.

Tabella 5.12: Caratterizzazione dei liquor prodotti dopo HTC.

Parametro	LQ 3.5	LQ 10	LQ 15
SCOD [g/L]*	25.7 ± 0.1	45.9 ± 0.2	63.4 ± 0.5
TKN [g/L]*	3.9 ± 0.1	4.3 ± 0.1	5.1 ± 0.3
N-NH ₄ ⁺ [g/L]*	2.53 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.6 ± 0.3
N _{org} [g/L]*	1.37 ± 0.2	1.6 ± 0.2	2.5 ± 0.2
TP [g/L]*	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.04 ± 0.01
P-PO ₄ ³⁻ [g/L]*	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01
ST [%]	2.4 ± 0.1	4.2 ± 0.1	5.7 ± 0.1
TSV [%]	73 ± 1	85.3 ± 0.1	88.3 ± 0.6
SV [% _{ST}]	74 ± 1	85.4 ± 0.1	89 ± 1

Note: *Campione filtrato a 0.45 μm

5.3.2 Macronutrienti

Tabella 5.13: Concentrazione di macronutrienti nella frazione liquida del refluo suino tal quale e nei liquor HTC.

Parametro	TQ 3.5	LQ 3.5	LQ 10	LQ 15
Potassio [mg/L]*	2800 ± 160	2600 ± 150	2500 ± 150	2600 ± 150
Sodio [mg/L]*	776 ± 78	692 ± 69	615 ± 61	623 ± 62
Calcio [mg/L]*	77 ± 5	51 ± 3	92 ± 6	137 ± 8
Magnesio [mg/L]*	3.3 ± 0.3	3.0 ± 0.3	3.8 ± 0.3	7.9 ± 0.5

Note: *Campione filtrato a 0.45 μm

La frazione liquida del refluo suino tal quale contiene un elevato contenuto di potassio e di sodio mentre basse concentrazioni di calcio e magnesio. Il fatto che il calcio non abbia una concentrazione elevata è un bene in quanto è uno dei maggiori contributore dell'aumento dei sali totali nel suolo [49].

A seguito del trattamento HTC, le concentrazioni di potassio e sodio all'interno del liquor rimangono pressoché costanti mentre le concentrazioni di calcio aumentano infatti, la carbonizzazione idrotermica tende a solubilizzare i composti presenti in fase solida prima del trattamento.

5.3.3 Metalli pesanti

La Tabella 5.14 mostra le concentrazioni di metalli pesanti presenti nelle frazioni solubili del refluo suino tal quale e del Liquor HTC. Sono stati studiati in totale 15 metalli pesanti: cromo (Cr), alluminio (Al), arsenico (Ar), bario (Br), cobalto (Co), molibdeno (Mo), manganese (Mn), ferro (Fe), nichel (Ni), litio (Lt), piombo (Pb), rame (Cu), zinco (Zn), solfati (SO₄), cadmio (Cd), di cui Cr, Zn, Pb e Cu sono elementi altamente tossici con limiti di legge, rispettivamente, 1800 mg/kg_{TQ}, 1500 mg/kg_{SS}, 30 mg/kg_{TQ} e 750 mg/kg_{SS} riportati nella Legge 748/84 e nel D.Lgs. 75/2010.

Le concentrazioni di Cr, Al, Ar, Br, Co e Mo, vengono trascurate in quanto risultano inferiori a 0.05 mg/L.

Tabella 5.14: Concentrazione di metalli pesanti nella frazione liquida del refluo suino tal quale e nei liquor HTC.

Parametro	TQ 3.5	LQ 3.5	LQ 10	LQ 15
Manganese [mg/L]*	<0.004	3.5 ± 0.6	<0.004	<0.004
Ferro [mg/L]*	<0.015	594 ± 133	287 ± 64	165 ± 37
Nichel [mg/L]*	<0.004	1.3 ± 0.3	0.5 ± 0.1	0.18 ± 0.03
Litio [mg/L]*	15 ± 3	17 ± 4	16 ± 4	16 ± 4
Piombo [mg/L]*	6 ± 1	12 ± 2	4.9 ± 0.9	4.0 ± 0.7
Rame [mg/L]*	1.5 ± 0.3	4.0 ± 0.8	1.8 ± 0.4	2.8 ± 0.6
Zinco [mg/L]*	13 ± 2	26 ± 5	15 ± 3	72 ± 13
Solfati [mg/L]*	159 ± 19	77 ± 9	121 ± 15	180 ± 22
Cadmio [mg/L]*	0.8 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.7 ± 0.3	1.1 ± 0.2

Note: *Campione filtrato a 0.45 μm

Come si può osservare tutti i campioni rispettano i limiti di legge imposti, perciò è possibile utilizzare il liquor prodotto dopo trattamento HTC e il surnatante chiarificato da centrifuga ai fini della fertirrigazione.

5.3.4 ST e TSV

Sono state fatte delle analisi sui solidi totali e volatili dello slurry HTC prima che venisse separato in hydrochar e liquor per avere una panoramica dell'efficienza di rimozione dei solidi totali e volatili.

Tabella 5.15: Rimozione dei solidi totali (ST) e solidi volatili totali (TSV) espressi rispetto alla sostanza umida tal quale delle matrici di partenza e degli slurry prodotti dopo HTC.

Campione	ST [%]	TSV [%]	SV [% _{ST}]	Rimozione ST [%]	Rimozione SV [% _{ST}]
TQ 3.5%	3.5 ± 0.2	2.5 ± 0.2	69 ± 2		
SL 3.5%	3.0 ± 0.1	2.1 ± 0.1	68.4 ± 0.4	15 ± 4	4 ± 1
TQ 10%	10.3 ± 0.1	7.4 ± 0.1	72.2 ± 0.3		
SL 10%	8.9 ± 0.5	6.3 ± 0.3	70.2 ± 0.1	13 ± 5	2.9 ± 0.4
TQ 15%	15.4 ± 0.1	11.3 ± 0.1	73.4 ± 0.6		
SL 15%	13.0 ± 0.7	9.4 ± 0.5	72.5 ± 0.2	16 ± 5	1.3 ± 0.4

Come si può osservare in Tabella 5.15 la rimozione percentuale di ST dalla matrice di partenza dopo il trattamento HTC è pari al 15% circa per gli slurry SL 3.5% e SL 15% mentre per lo slurry SL 10% risulta un pò più basso. Questo risultato può essere correlato alle rese in hydrochar: laddove la resa in hydrochar è maggiore, la rimozione percentuale di solidi totali è minore.

Si può anche osservare che la rimozione percentuale di SV è pari a 4% per lo slurry SL 3.5%, 2.9% per lo slurry SL 10% e 1.3% per lo slurry SL 15%. La perdita di solidi volatili, conferma il verificarsi di devolatizzazione durante l'HTC, accompagnata da reazioni come decarbossilazione e disidratazione. I volatili rilasciati sono stati parzialmente convertiti in prodotto gassoso mentre i residui sono stati disciolti nella fase liquida oppure sono stati rilasciati sotto forma di ceneri.

5.3.5 Disidratabilità

I test CST sono stati condotti sui reflui tal quali e sugli slurry prodotti per avere un'indicazione sul miglioramento della disidratabilità indotta dal trattamento HTC. In Figura 5.15 e in Tabella 5.16 vengono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 5.16: Confronto delle prove CST di disidratabilità tra il refluo non trattato e gli slurry prodotti dal trattamento HTC.

Campione	CST [s]
TQ 3.5	1594 ± 336
TQ 10	2048 ± 21
TQ 15	3743 ± 141
SL 3.5	133 ± 17
SL 10	71 ± 1
SL 15	154 ± 16

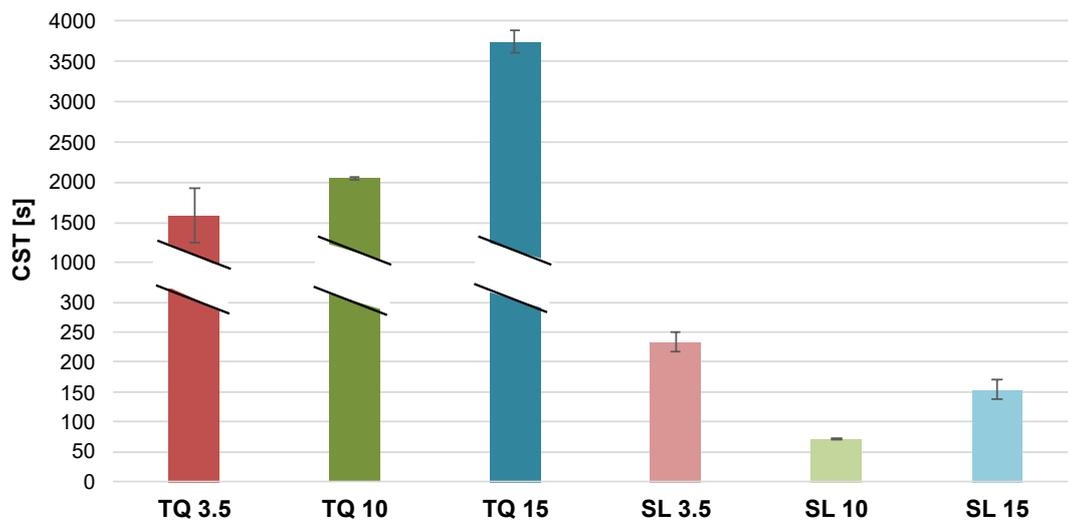


Figura 5.15: Confronto delle prove CST di disidratabilità tra il refluo tal quale e gli slurry prodotti dal trattamento HTC.

I risultati mostrano che il tempo di suzione capillare misurato sull'HTC slurry diminuisce notevolmente rispetto al refluo tal quale, infatti l'HTC è un processo che rompe la struttura colloidale del fango rilasciando l'acqua interstiziale sotto forma di acqua libera. Come si può osservare il contenuto di solidi totali nella matrice in input al trattamento HTC è un parametro che influenza in modo marcato il CST. Si può notare, infatti che il risultato migliore lo si ottiene con lo slurry SL 10%.

Le prove SRF sono state effettuate sia sugli HTC slurry che sui reflui tal quali ma quest'ultimi, a causa della presenza di corpi grossolani, non sono risultati idonei all'analisi e non hanno restituito i risultati sperati.

Come conferma del risultato ottenuto con le prove CST, in Figura 5.16 si può osservare che l'andamento dell'SRF misurato sull'HTC slurry è lo stesso del CST: la resa ottimale in termini di disidratabilità la si raggiunge con l'HTC slurry al 10% di secco.

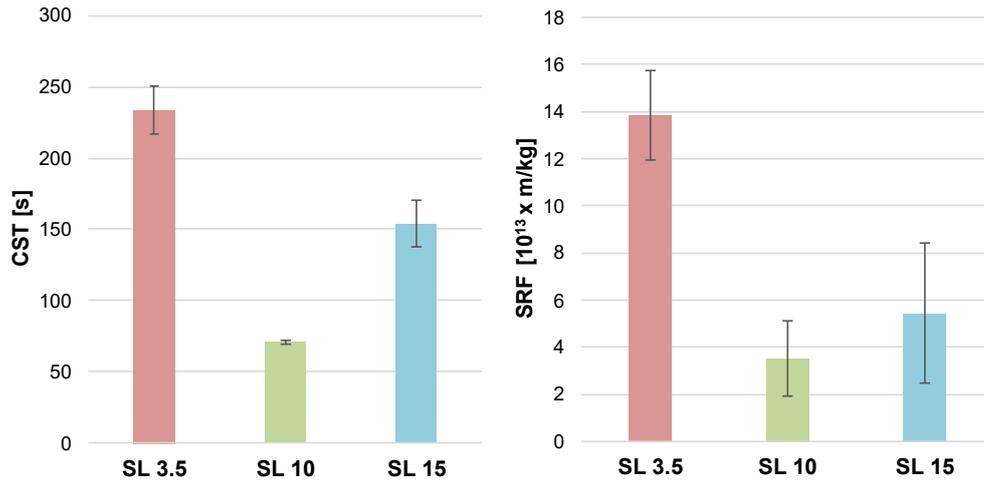


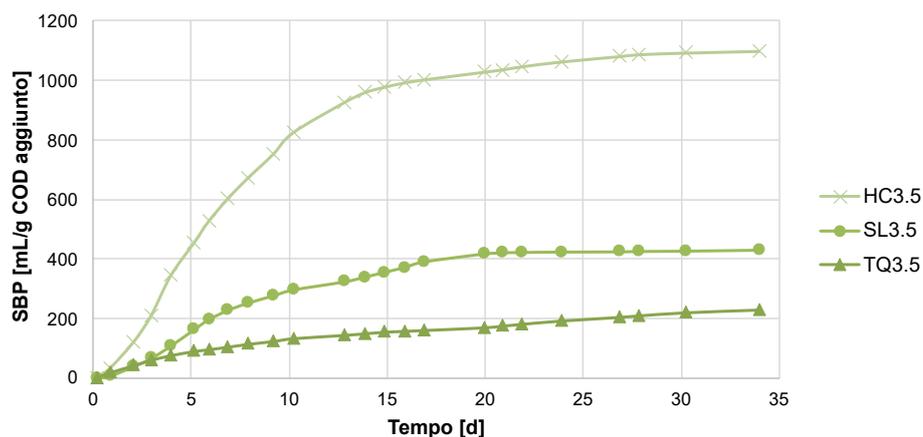
Figura 5.16: Confronto delle prove CST di disidratabilità tra il refluo tal quale e gli slurry prodotti dal trattamento HTC.

5.4 Prove BMP

I test BMP sono stati eseguiti in condizioni mesofile per più di 35 giorni, fino a quando la produzione di biometano era quasi cessata.

5.4.1 Biogas

In Figura 5.17 vengono riportate le tendenze medie SBP (Standard Biogas Production), valutate secondo l'equazione 4.6, e suddivise per concentrazione di solidi (3.5%, 10 % e 15%) dei substrati tal quali, HTC slurry e hydrochar. La produzione di biogas è stata riferita ai grammi di COD presenti nel substrato aggiunto in ogni campione, al netto quindi dell'inoculo, al fine di facilitare il confronto tra i test.



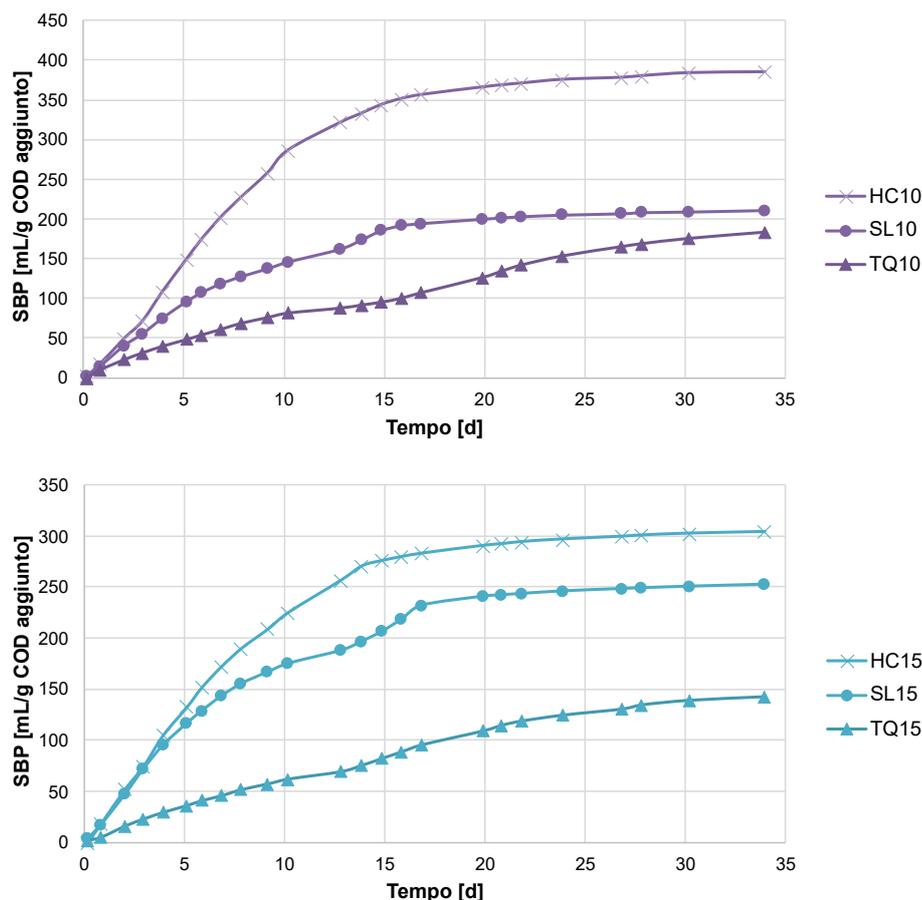


Figura 5.17: Produzione standard cumulata di biogas espressa in mL/g_{COD aggiunto} del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar ottenuti alle varie concentrazioni di sostanza secca 3.5%, 10% e 15%.

Si può osservare che i substrati che producono più biogas sono gli hydrochar, seguiti dagli slurry e infine dai tal quali. Per il calcolo della produzione standard di biogas, l'hydrochar umido è stato considerato completamente biodegradabile e la concentrazione di COD è stata imposta uguale a quello dell'HTC slurry: ciò significa che concentrando la frazione solido-umida (hydrochar) la produzione specifica di biogas aumenta rispetto allo slurry in cui il contenuto di liquor è prevalente.

Analizzando insieme i tre hydrochar, si può osservare che, trascorsi 28-30 giorni, l'HC 3.5 raggiunge la massima produzione di biogas, circa 1100 mL/g_{COD}, seguito dall'HC 10 e HC 15 con una produzione di 3 volte inferiore.

Osservando l'HTC slurry, si può notare che per tutte e tre le concentrazioni, raggiunge la massima produzione di biogas dopo circa 20 giorni. Anche in questo caso SL 3.5 è l'HTC slurry produce di più, circa 400 mL/g_{COD} seguito, questa volta, da SL 15 con 250 mL/g_{COD} e SL 10 con 200 mL/g_{COD}.

Per quanto riguarda i tal quali, la produzione di biogas dopo 30 giorni è molto simile per tutte e tre le concentrazioni: tra 150 e 200 mL/g_{COD}.

Nel complesso si può, quindi, notare che la produzione di biogas, a parità delle condizioni operative della digestione anaerobica e dell'HTC, per gli hydrochar e l'HTC slurry vari a

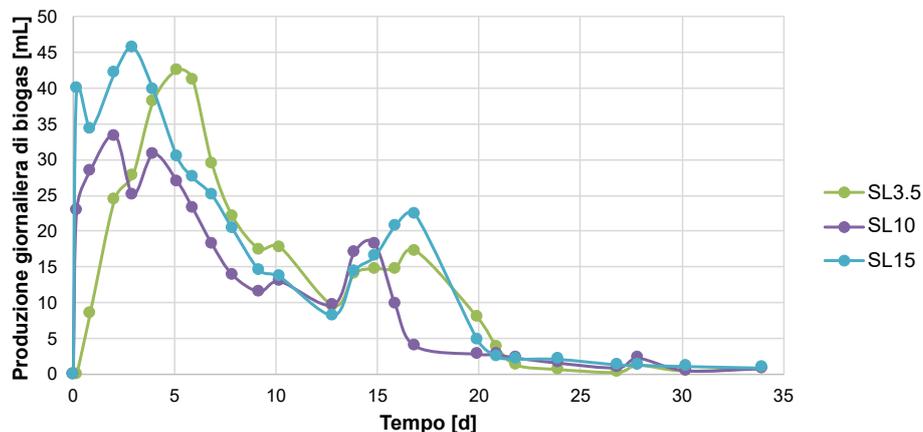
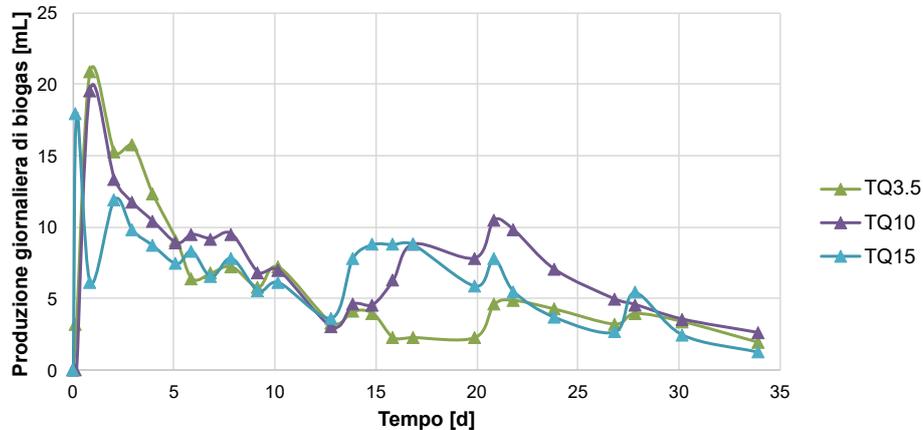
seconda della concentrazione di sostanza secca, mentre per il refluo tal quale il contenuto di sostanza secca non influisce sulla resa in biogas.

In Figura 5.18 vengono riportate le produzioni medie giornaliere di biogas suddivise per la tipologia di substrato: refluo suino tal quale, HTC slurry e hydrochar. La produzione di biogas è stata riferita al solo substrato in ingresso, al netto quindi dell'inoculo, al fine di facilitare il confronto tra i test.

La produzione giornaliera di biogas mostra che la digestione è stata molto lenta per il refluo suino tal quale e dopo 35 giorni deve essere ancora completata. Questa lentezza potrebbe essere dovuta al basso contenuto di sostanze organiche rapidamente biodegradabili e prontamente disponibili per i batteri.

Viceversa, la digestione dell'HTC slurry e hydrochar è stata più rapida e viene completata dopo circa 25 giorni. Questa rapidità potrebbe essere dovuta all'alto contenuto di specie organiche prontamente disponibili nella frazione liquida dell'HTC slurry e dell'hydrochar umido, come per esempio gli zuccheri [1]. Infatti, se si osserva la Tabella 5.11, la concentrazione di SCOD dell'HTC slurry è molto più alta rispetto alla concentrazione di COD solubile all'interno dell'effluente suino tal quale.

Per quanto riguarda le concentrazioni di sostanza secca dei vari substrati, non si verificano particolari cali di produzione di biogas e questo porta a concludere che aumentando la concentrazione di solidi totali all'interno del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar, il processo anaerobico non subisce inibizione.



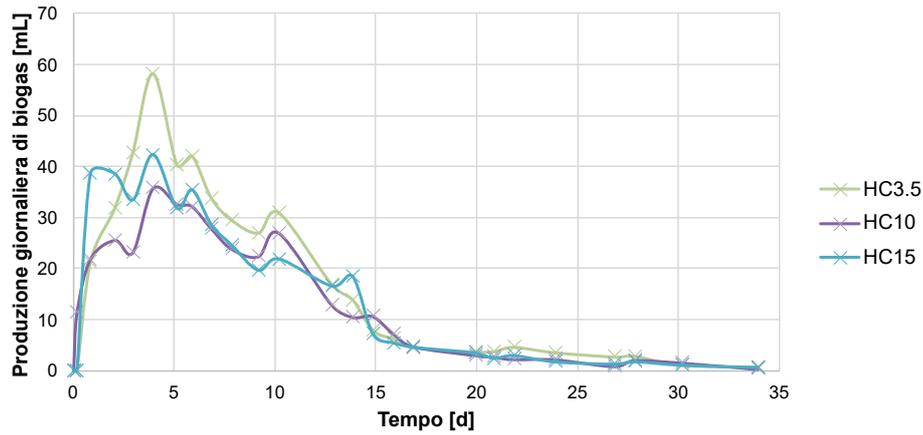
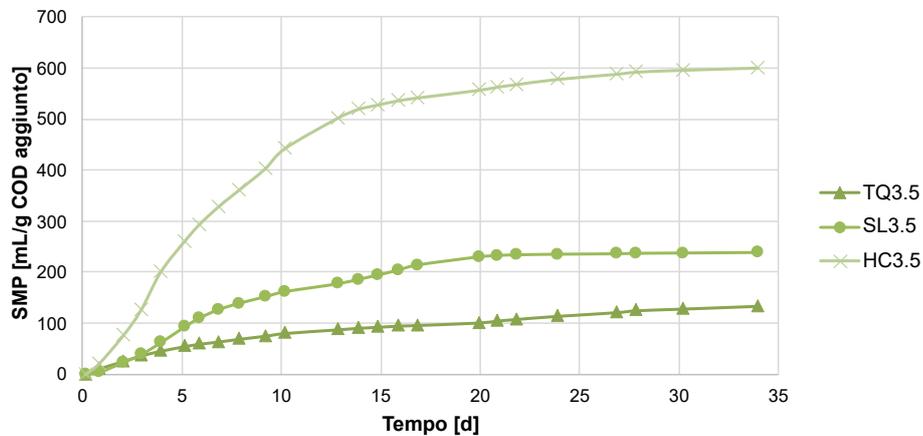


Figura 5.18: Produzione media giornaliera di biogas espressa in mL del refluo suino tal quale, dell’HTC slurry e dell’hydrochar ottenuti alle varie concentrazioni di sostanza secca 3.5%, 10% e 15%.

5.4.2 Biometano

In Figura 5.19 vengono riportate le tendenze medie SMP (Standard Methane Production), valutate secondo l’equazione 4.6, e suddivise per concentrazione di solidi (3.5%, 10 % e 15%) dei substrati tal quali, HTC slurry e hydrochar. La produzione di biogas è stata riferita ai grammi di COD presenti nel substrato aggiunto in ogni campione, al netto quindi dell’inoculo, al fine di facilitare il confronto tra i test.



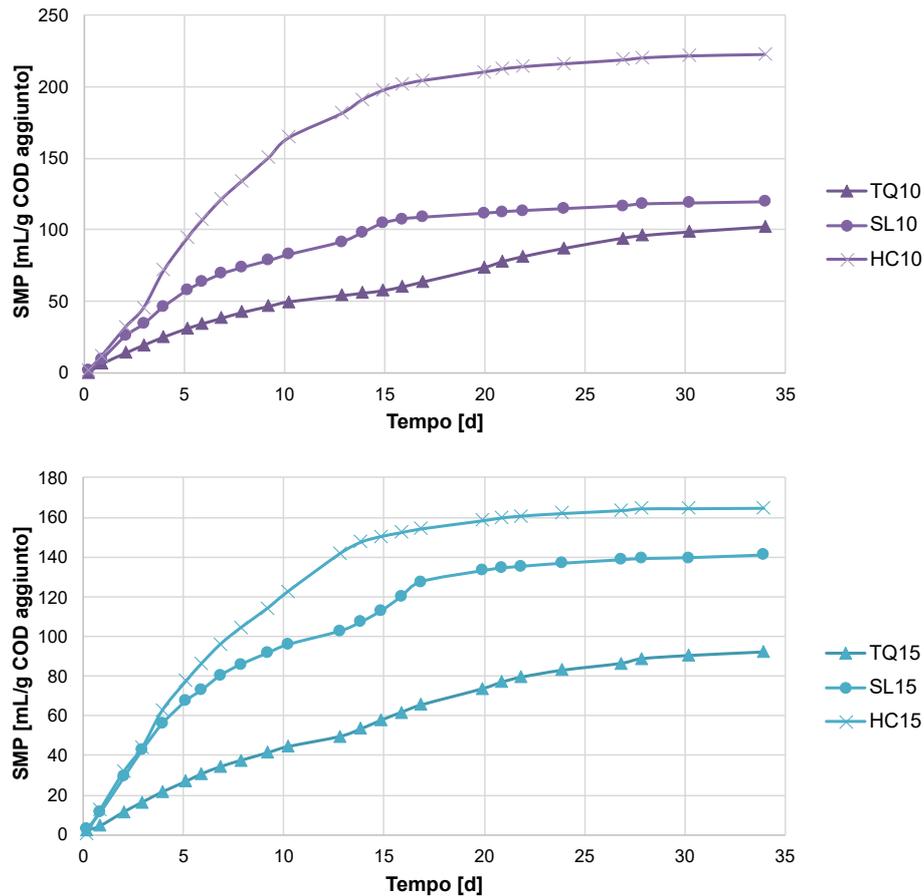


Figura 5.19: Produzione standard cumulata di biometano espressa in mL/g_{COD aggiunto} del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar ottenuti alle varie concentrazioni di sostanza secca 3.5%, 10% e 15%.

Analogamente alle curve SBP in Figura 5.17, si può osservare che i substrati che producono più biogas sono gli hydrochar, seguiti dagli slurry e infine dai tal quali. Per il calcolo della produzione standard di metano, l'hydrochar umido è stato considerato completamente biodegradabile e la concentrazione di COD è stata imposta uguale a quello dell'HTC slurry: ciò significa che concentrando la frazione solido-umida (hydrochar) la produzione specifica di metano aumenta rispetto allo slurry in cui il contenuto di liquor è prevalente.

Analizzando insieme i tre hydrochar, si può osservare che, trascorsi 28-30 giorni, l'HC 3.5 raggiunge la massima produzione di metano, circa 600 mL/g_{COD}, seguito dall'HC 10 e HC 15 con una produzione di 3 volte inferiore.

Osservando l'HTC slurry, si può notare che per tutte e tre le concentrazioni, raggiunge la massima produzione di metano dopo circa 20 giorni. Anche in questo caso SL 3.5 è l'HTC slurry produce di più, circa 250 mL/g_{COD} seguito, questa volta, da SL 15 con 140 mL/g_{COD} e SL 10 con 120 mL/g_{COD}.

Per quanto riguarda i tal quali, la produzione di biogas dopo 30 giorni è molto simile per tutte e tre le concentrazioni: tra 90 e 130 mL/g_{COD}.

Nel complesso si può, quindi, notare che la produzione di metano, a parità delle condizioni operative della digestione anaerobica e dell'HTC, per gli hydrochar e l'HTC slurry vari a

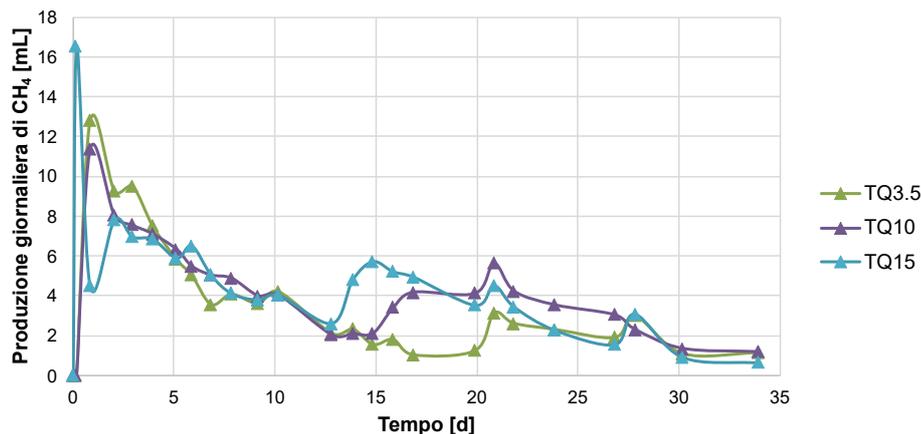
seconda della concentrazione di sostanza secca, mentre per il refluo tal quale il contenuto di sostanza secca non influisce sulla resa in metano.

La quantità di metano all'interno del biogas prodotto per tutti i nove campioni rientra nell'intervallo 60-70%. In Tabella 5.17 vengono riportate per ciascun campione le percentuali di metano all'interno del biogas prodotto. Per quanto riguarda i tal quali, la più alta percentuale di metano nel biogas (68 %) corrisponde al TQ 15. Mentre per l'HTC slurry e l'hydrochar la percentuale di metano nel biogas più alta la si è trovata nel SL 10 e HC 10. Quest'ultimo dato rivela che l'aggiunta di hydrochar al 10% di sostanza secca potrebbe avere effetti non trascurabili sulla concentrazione del metano nel biogas prodotto.

Tabella 5.17: Percentuale di metano all'interno del biogas prodotto.

	TQ 3.5	TQ 10	TQ 15
$\frac{CH_4}{Biogas}$ [%]	64 ± 8	60 ± 6	68 ± 12
	SL 3.5	SL 10	SL 15
$\frac{CH_4}{Biogas}$ [%]	61 ± 10	62 ± 9	61 ± 10
	HC 3.5	HC 10	HC 15
$\frac{CH_4}{Biogas}$ [%]	60 ± 8	63 ± 10	60 ± 10

In Figura 5.20 vengono riportate le produzioni medie giornaliere di metano suddivise per la tipologia di substrato: refluo suino tal quale, HTC slurry e hydrochar. La produzione di metano è stata riferita al solo substrato in ingresso, al netto quindi dell'inoculo, al fine di facilitare il confronto tra i test.



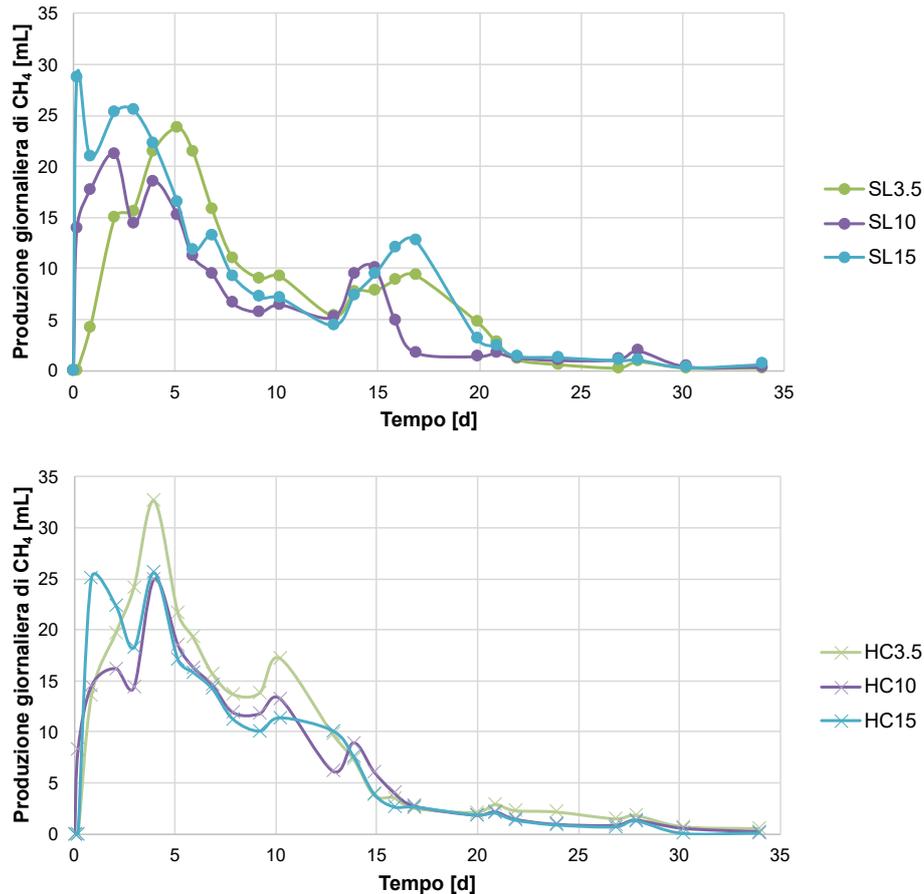


Figura 5.20: Produzione medie giornaliera di biometano espressa in mL del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar ottenuti alle varie concentrazioni di sostanza secca 3.5%, 10% e 15%.

La produzione giornaliera di metano mostra che la digestione è stata molto lenta per il refluo suino tal quale e dopo 35 giorni deve essere ancora completata. Questa lentezza potrebbe essere dovuta al basso contenuto di sostanze organiche rapidamente biodegradabili e prontamente disponibili per i batteri.

Viceversa, la digestione dell'HTC slurry e hydrochar è stata più rapida e viene completata dopo circa 25 giorni. Questa rapidità potrebbe essere dovuta all'alto contenuto di specie organiche prontamente disponibili nella frazione liquida dell'HTC slurry e dell'hydrochar umido, come per esempio gli zuccheri [1]. Infatti, se si osserva la Tabella 5.11, la concentrazione di SCOD dell'HTC slurry è molto più alta rispetto alla concentrazione di COD solubile all'interno dell'effluente suino tal quale.

Per quanto riguarda le concentrazioni di sostanza secca dei vari substrati, non si verificano particolari cali di produzione di metano e questo porta a concludere che aumentando la concentrazione di solidi totali all'interno del refluo suino tal quale, dell'HTC slurry e dell'hydrochar, il processo anaerobico non subisce inibizione.

5.5 Bilanci di massa

Ottenuti i risultati necessari, come ad esempio le rese HTC, le analisi fisico-chimiche e le produzioni standard di biogas e biometano è possibile effettuare il bilancio di massa della filiera innovativa (Figura 5.21) studiata in questo lavoro di tesi. L'attenzione è focalizzata sui tre trattamenti principali: disidratazione, processo HTC e digestione anaerobica.

I parametri coinvolti in questo bilancio sono stati ottenuti sperimentalmente e sono i seguenti:

- $\%ST_{TQ}$ ossia il contenuto medio di sostanza secca nel refluo tal quale addensato;
- **Resa solida** % ossia la resa solida riferita alla sostanza secca ottenuta dopo trattamento HTC a 180°C per un'ora;
- **Resa gas** % ossia la resa gas ottenuta dopo trattamento HTC a 190°C per un'ora;
- $\%ST_{HC}$ ossia il contenuto medio di sostanza secca nell'hydrochar ottenuto dal trattamento HTC a 190°C per un'ora;
- **SIR** ossia il rapporto tra substrato e inoculo, ottenuto sulla base dei SV, per creare la miscela in input alla digestione anaerobica;
- **SBP** ossia la produzione standard di biogas ottenuta dalle prove BMP, espressa per gCOD aggiunto;
- **SMP** ossia la produzione standard di metano ottenuta dalle prove BMP, espressa per gCOD aggiunto;
- $\frac{gCOD}{L}$ ossia la concentrazione di COD totale contenuta all'interno dell'hydrochar.

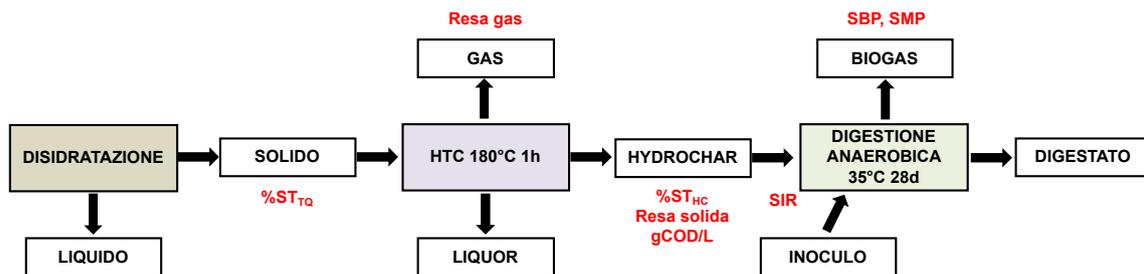


Figura 5.21: Bilancio di massa della filiera innovativa con i principali parametri di controllo.

Se si volesse implementare la filiera a scala reale la disidratazione e il trattamento di carbonizzazione idrotermica verrebbero realizzati presso l'azienda agricola che produce effluente zootecnico, mentre il digestore anaerobico localizzato in un impianto esterno specializzato. In input al digestore anaerobico, quindi non ci andrebbe solamente l'hydrochar e l'inoculo ma una miscela composta da varie biomasse di scarto creata appositamente per massimizzare la conversione in biogas. Nei tre scenari seguenti viene, quindi, calcolata quale sarebbe la quota di biogas prodotta dall'hydrochar ottenuto a tre diverse concentrazioni di sostanza secca: 3.5%, 10% e 15%.

Scenario attuale

Per effettuare un confronto con gli scenari innovativi successivi, è bene simulare con un bilancio di massa il processo che attualmente subisce l'effluente suino.

Nella filiera di trattamento attuale, il refluo zootecnico tal quale al 3.5% di sostanza secca viene prelevato dalla fossa di stoccaggio e trasferito in un impianto di digestione anaerobica esterno all'azienda agricola. L'effluente zootecnico viene opportunamente miscelato con l'inoculo secondo le proporzioni dettate dal SIR e inviato a digestione anaerobica.

INPUT D.A.	MIX	t/a	SS	U	SV	SNV
EFF. ZOOT.	37%	8500	3.5%	96.5%	69.8%	30.2%
INOCULO	63%	14564	4.1%	95.9%	71.5%	28.5%
TOT	100%	23064	3.9%	96.1%	70.9%	29.1%

Figura 5.22: Composizione della miscela in input alla digestione anaerobica dello scenario attuale.

In Figura 5.23 viene riportato il bilancio di massa attorno al digestore; la quota di biogas e metano prodotta viene riferita al refluo suino tal quale, al netto quindi dell'inoculo.



Figura 5.23: Bilancio di massa dello scenario attuale.

Scenario 1

Il primo scenario consiste nell'analizzare la possibilità di inviare al trattamento HTC il refluo suino tal quale al 3.5% di sostanza secca senza effettuare il pretrattamento con la disidratazione. L'hydrochar ottenuto dal processo HTC viene opportunamente miscelato con l'inoculo secondo le proporzioni dettate dal SIR e inviato a digestione anaerobica.

La quantità di effluente zootecnico in ingresso alla filiera è pari a 8500 t/a. Al termine del processo HTC si ottiene il gas con una resa del 12% e lo slurry HTC che viene diviso in due flussi: l'hydrochar con una resa solida del 85% viene inviato al digestore anaerobico, mentre il liquor viene utilizzato in fertirrigazione.

I valori sconosciuti di questo bilancio sono la massa di hydrochar tal quale TQ_{HC} e la massa di liquor TQ_{LQ} . È stato possibile trovare questi due valori impostando un sistema di due equazioni come segue:

$$\begin{cases} SS_{EZ} = TQ_{EZ} \cdot ST_{EZ} \\ SS_{HC} = SS_{EZ} \cdot Resa\ solida \\ TQ_{HC} = \frac{SS_{HC}}{ST_{HC}} \\ TQ_{LQ} = TQ_{EZ} - TQ_{HC} - SS_{EZ} \cdot Resa\ gas \end{cases} \quad (5.1)$$

dove SS_{EZ} e SS_{HC} è la massa secca rispettivamente dell'effluente zootecnico e dell'hydrochar, ST_{EZ} e ST_{HC} sono i solidi totali dell'effluente zootecnico e dell'hydrochar, TQ_{EZ} , TQ_{HC} e TQ_{LQ} è la massa secca più umida dell'effluente zootecnico, hydrochar e liquor. In Figura 5.24 viene riportato il bilancio di massa del processo HTC.

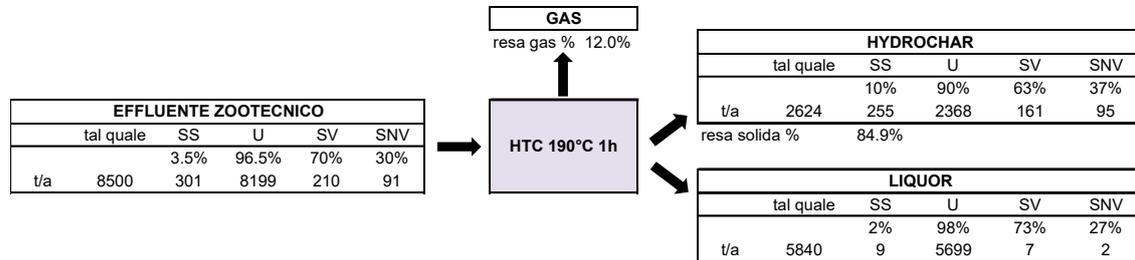


Figura 5.24: Bilancio di massa del processo HTC dello scenario 1.

Calcolato quanto hydrochar tal quale è stato ottenuto è stato possibile calcolare, sulla base del SIR, quanto inoculo è necessario per creare la miscela in input alla digestione anaerobica. Alla digestione anaerobica vengono inviati 2624 t/a di hydrochar e 10858 t/a di inoculo rispettivamente pari al 19% e 81% sul totale.

INPUT D.A.	MIX	t/a	SS	U	SV	SNV
HYDROCHAR	19%	2624	9.7%	90.3%	62.9%	37.1%
INOCULO	81%	10858	4.1%	95.9%	71.5%	28.5%
TOT	100%	13482	5.2%	94.8%	69.9%	30.1%

Figura 5.25: Composizione della miscela in input alla digestione anaerobica dello scenario 1.

Dopo 28 giorni di trattamento a 35°C, in laboratorio sono state calcolate le produzioni standard di biogas (SBP) e di metano (SMP) espresse per g_{COD} aggiunto. Quindi nota la concentrazione di COD dell'hydrochar pari a 27.9 ± 1.2 g/L è stato possibile calcolare la massa di COD contenuta in 2624 t/a di hydrochar e infine moltiplicandola per SBP o SMP la quantità di biogas o biometano prodotto. Ne risulta che il biogas annuo prodotto è pari a 79412 m³ di cui il 55% è metano.



Figura 5.26: Bilancio di massa della digestione anaerobica dello scenario 1.

In Figura 5.27 è possibile osservare il diagramma di flusso di questo primo scenario.

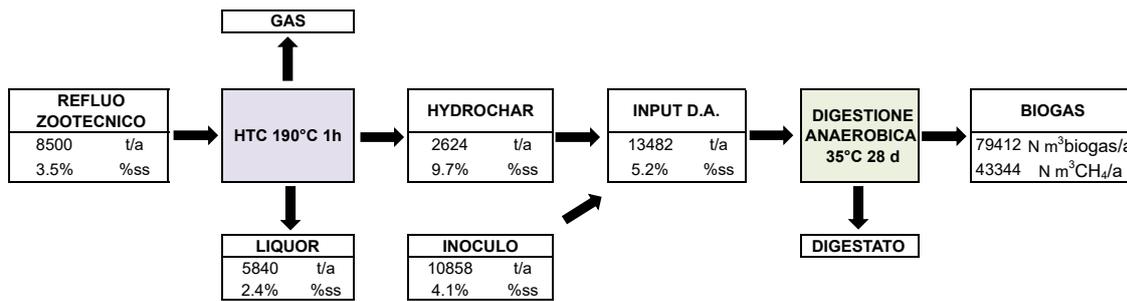


Figura 5.27: Bilancio di massa dello scenario 1.

Scenario 2

Il secondo scenario consiste nel pretrattare il refluo suino tal quale con disidratazione e addensarlo fino al 10% di secco e inviarlo poi al trattamento HTC. L'hydrochar ottenuto dal processo HTC viene opportunamente miscelato con l'inoculo secondo le proporzioni dettate dal SIR e inviato a digestione anaerobica.

La quantità di effluente zootecnico in ingresso è pari a 8500 t/a. Conoscendo la percentuale di solidi totali dell'effluente suino tal quale (ST_{EZ}), quella del refluo addensato (ST_{EZA}) e l'efficienza di separazione della centrifuga (η) è possibile calcolare quanto solido (TQ_{EZA}) e quanto liquido (TQ_{LIQ}) riesco ad ottenere con la disidratazione. Nell'equazione 5.5 viene impostato il sistema di equazioni per il calcolo di questi due valori:

$$\begin{cases} SSEZ &= TQ_{EZ} \cdot ST_{EZ} \\ SS_{EZA} &= \eta \cdot SS_{EZ} \\ TQ_{EZA} &= \frac{SS_{EZA}}{ST_{EZA}} \\ TQ_{LIQ} &= TQ_{EZ} - TQ_{EZA} \end{cases} \quad (5.2)$$

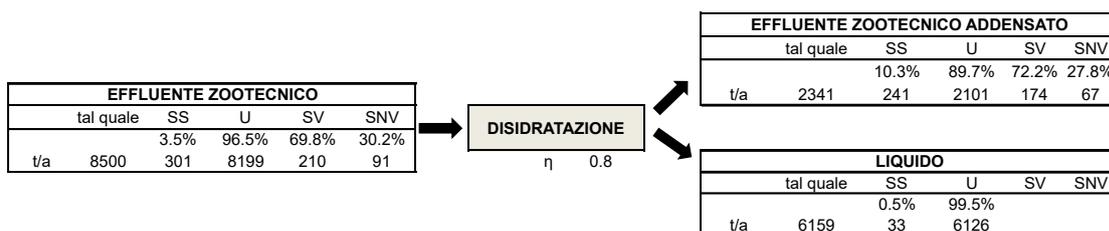


Figura 5.28: Bilancio di massa della disidratazione dello scenario 2.

Come si può osservare nel diagramma di flusso in Figura 5.28 circa il 30% dell'effluente zootecnico tal quale lo si ritrova nel solido destinato alla carbonizzazione idrotermica mentre il 70% viene mandato a fertirrigazione.

Al termine del processo HTC dell'effluente suino addensato al 10% si ottiene il gas con una resa del 6.3% e lo slurry HTC che viene diviso in due flussi: l'hydrochar con una resa solida del 86.9% viene inviato al digestore anaerobico, mentre il liquor viene utilizzato in fertirrigazione.

I valori sconosciuti di questo bilancio sono la massa di hydrochar tal quale TQ_{HC} e la massa di liquor TQ_{LQ} . È stato possibile trovare questi due valori impostando un sistema di due equazioni come segue:

$$\begin{cases} SS_{EZA} = TQ_{EZA} \cdot ST_{EZA} \\ SS_{HC} = SS_{EZA} \cdot Resa\ solida \\ TQ_{HC} = \frac{SS_{HC}}{ST_{HC}} \\ TQ_{LQ} = TQ_{EZA} - TQ_{HC} - SS_{EZA} \cdot Resa\ gas \end{cases} \quad (5.3)$$

dove SS_{EZA} e SS_{HC} è la massa secca rispettivamente dell'effluente zootecnico addensato e dell'hydrochar, ST_{EZA} e ST_{HC} sono i solidi totali dell'effluente zootecnico addensato e dell'hydrochar, TQ_{EZ} , TQ_{HC} e TQ_{LQ} è la massa secca più umida dell'effluente zootecnico, hydrochar e liquor.

In Figura 5.29 viene riportato il bilancio di massa del processo HTC.

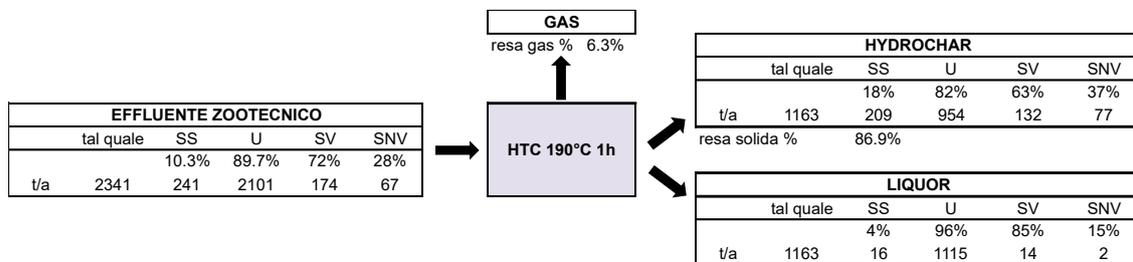


Figura 5.29: Bilancio di massa del processo HTC dello scenario 2.

Calcolato quanto hydrochar tal quale è stato ottenuto è stato possibile calcolare, sulla base del SIR, quanto inoculo è necessario per creare la miscela in input alla digestione anaerobica. Alla digestione anaerobica vengono inviati 1163 t/a di hydrochar e 8946 t/a di inoculo rispettivamente pari al 12% e 88% sul totale.

INPUT D.A.	MIX	t/a	SS	U	SV	SNV
HYDROCHAR	12%	1163	18.0%	82.0%	63.3%	36.7%
INOCULO	88%	8946	4.1%	95.9%	71.5%	28.5%
TOT	100%	10109	5.7%	94.3%	70.6%	29.4%

Figura 5.30: Composizione della miscela in input alla digestione anaerobica dello scenario 2.

Dopo 28 giorni di trattamento a 35°C, in laboratorio sono state calcolate le produzioni standard di biogas (SBP) e di metano (SMP) espresse per gCOD aggiunto. Quindi nota la concentrazione di COD dell'hydrochar pari a 104.2 ± 19.1 g/L è stato possibile calcolare la massa di COD contenuta in 1163 t/a di hydrochar e infine moltiplicandola per SBP o SMP la quantità di biogas o biometano prodotto. Ne risulta che il biogas annuo prodotto è pari a 46061 di cui il 58% è metano.



Figura 5.31: Bilancio di massa della digestione anaerobica dello scenario 2.

In Figura 5.32 è possibile osservare il diagramma di flusso di questo secondo scenario.

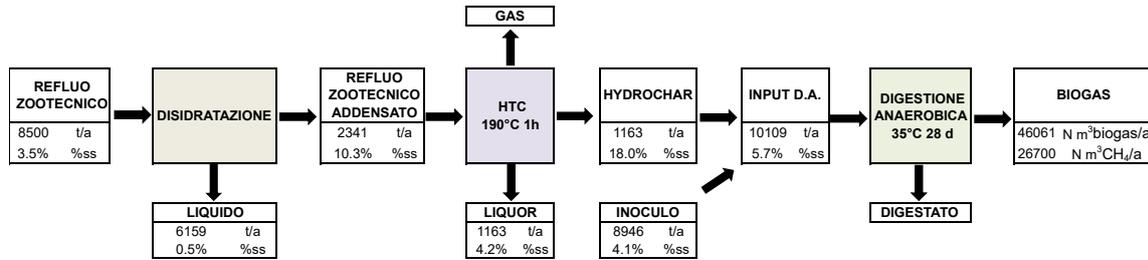


Figura 5.32: Bilancio di massa dello scenario 2.

Scenario 3

Il terzo scenario consiste nel pretrattare il refluo suino tal quale con disidratazione e addensarlo fino al 15% di secco e inviarlo poi al trattamento HTC. L'hydrochar ottenuto dal processo HTC viene opportunamente miscelato con l'inoculo secondo le proporzioni dettate dal SIR e inviato a digestione anaerobica.

La quantità di effluente zootecnico in ingresso è pari a 8500 t/a. Conoscendo la percentuale di solidi totali dell'effluente suino tal quale (ST_{EZ}), quella del refluo addensato (ST_{EZA}) e l'efficienza di separazione della centrifuga utilizzata in laboratorio (η) è possibile calcolare quanto solido (TQ_{EZA}) e quanto liquido (TQ_{LIQ}) riesco ad ottenere con la disidratazione. Nell'equazione 5.5 viene impostato il sistema di equazioni per il calcolo di questi due valori:

$$\begin{cases}
 SSEZ = TQ_{EZ} \cdot ST_{EZ} \\
 SS_{EZA} = \eta \cdot SS_{EZ} \\
 TQ_{EZA} = \frac{SS_{EZA}}{ST_{EZA}} \\
 TQ_{LIQ} = TQ_{EZ} - TQ_{EZA}
 \end{cases} \quad (5.4)$$

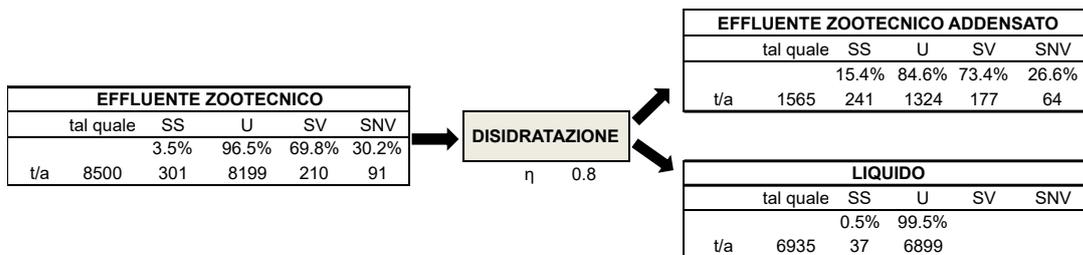


Figura 5.33: Bilancio di massa della disidratazione dello scenario 3.

Come si può osservare nel diagramma di flusso in Figura 5.28 circa il 18% dell'effluente zootecnico tal quale lo si ritrova nel solido destinato alla carbonizzazione idrotermica mentre l'82% viene mandato a fertirrigazione.

Al termine del processo HTC dell'effluente suino addensato al 15% si ottiene il gas con una resa del 5.2% e lo slurry HTC che viene diviso in due flussi: l'hydrochar con una resa solida del 84.3% viene inviato al digestore anaerobico, mentre il liquor viene utilizzato in fertirrigazione.

I valori sconosciuti di questo bilancio sono la massa di hydrochar tal quale TQ_{HC} e la massa di liquor TQ_{LQ} . È stato possibile trovare questi due valori impostando un sistema di due equazioni come segue:

$$\begin{cases} SS_{EZA} = TQ_{EZA} \cdot ST_{EZA} \\ SS_{HC} = SS_{EZA} \cdot Resa\ solida \\ TQ_{HC} = \frac{SS_{HC}}{ST_{HC}} \\ TQ_{LQ} = TQ_{EZA} - TQ_{HC} - SS_{EZA} \cdot Resa\ gas \end{cases} \quad (5.5)$$

dove SS_{EZA} e SS_{HC} è la massa secca rispettivamente dell'effluente zootecnico addensato e dell'hydrochar, ST_{EZA} e ST_{HC} sono i solidi totali dell'effluente zootecnico addensato e dell'hydrochar, TQ_{EZA} , TQ_{HC} e TQ_{LQ} è la massa secca più umida dell'effluente zootecnico, hydrochar e liquor.

In Figura 5.34 viene riportato il bilancio di massa del processo HTC.

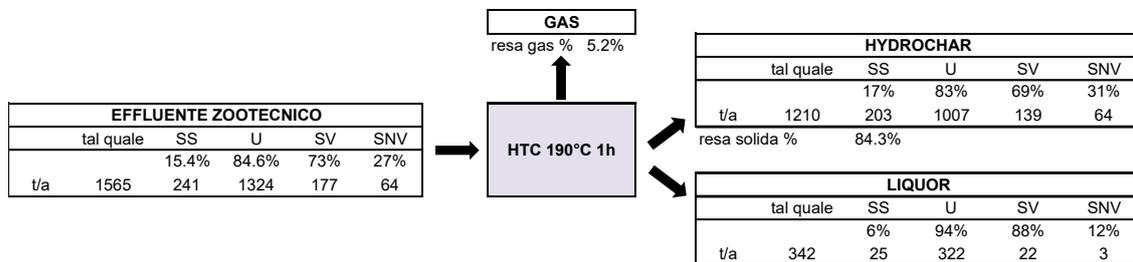


Figura 5.34: Bilancio di massa del processo HTC dello scenario 3.

Calcolato quanto hydrochar tal quale è stato ottenuto è stato possibile calcolare, sulla base del SIR, quanto inoculo è necessario per creare la miscela in input alla digestione anaerobica. Alla digestione anaerobica vengono inviati 1210 t/a di hydrochar e 9403 t/a di inoculo rispettivamente pari al 11% e 89% sul totale.

INPUT D.A.	MIX	t/a	SS	U	SV	SNV
HYDROCHAR	11%	1210	16.8%	83.2%	68.6%	31.4%
INOCULO	89%	9403	4.1%	95.9%	71.5%	28.5%
TOT	100%	10613	5.6%	94.4%	71.2%	28.8%

Figura 5.35: Composizione della miscela in input alla digestione anaerobica dello scenario 3.

Dopo 28 giorni di trattamento a 35°C, in laboratorio sono state calcolate le produzioni standard di biogas (SBP) e di metano (SMP) espresse per gCOD aggiunto. Quindi nota la concentrazione di COD dell'hydrochar pari a 150.5 ± 15.1 g/L è stato possibile calcolare

la massa di COD contenuta in 1163 t/a di hydrochar e infine moltiplicandola per SBP o SMP la quantità di biogas o biometano prodotto. Ne risulta che il biogas annuo prodotto è pari a 54785 di cui il 55% è metano.



Figura 5.36: Bilancio di massa della digestione anaerobica dello scenario 3.

In Figura 5.37 è possibile osservare il diagramma di flusso di questo secondo scenario.

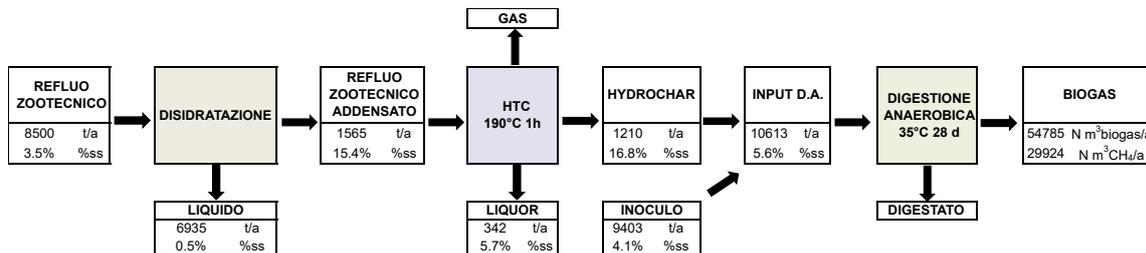


Figura 5.37: Bilancio di massa dello scenario 3.

Confronto dei risultati dei bilanci di massa

In Tabella 5.18 viene riportato il confronto tra le produzioni di biogas ottenute dai vari scenari.

Tabella 5.18: Confronto tra le produzioni di biogas dei vari scenari.

Parametro	Scenario attuale	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3
Substrato per D.A.	TQ 3.5	HC 3.5	HC 10	HC 15
Biogas [Nm³/a]	47 077	79 412	46 061	54 785
CH₄ [Nm³/a]	28 205	43 344	26 700	29 924
CH₄/Biogas [%]	60%	55%	58%	55%
Massa alimentata a D.A. [t/a]	8500	2624	1163	1210
Resa Biogas [m³/t]	6	30	40	45

Nota la quantità annua di biogas prodotto e la massa di substrato alimentato al digestore anaerobico si può calcolare la resa in biogas per confrontare i vari scenari. Rispetto alla digestione del refluo suino tal quale, tutti gli hydrochar hanno una resa in biogas da 5 a 7 volte tanto. Confrontando, invece, gli hydrochar ottenuti dal processo HTC a varie concentrazioni di sostanza secca, si può osservare un trend: all'aumentare del tenore di secco della matrice aumenta la resa in biogas. La soluzione ideale per massimizzare la produzione di biogas sarebbe quello di utilizzare l'hydrochar al 15% di sostanza secca. Osservando la massa alimentata alla digestione anaerobica salta subito all'occhio la differenza tra gli scenari innovativi e lo scenario attuale. Uno dei problemi principali, come già spiegato precedentemente, riguarda il costo del trasporto del liquame dall'azienda agricola

all'impianto esterno di digestione anaerobica. A partire dalla stessa quantità di liquame escreto (8500 t/a), con disidratazione e trattamento HTC riesco a ridurre il volume di refluo da trasportare dell'80% circa.

Capitolo 6

Conclusioni

Lo scopo di questa indagine sperimentale è stato quello di trovare una soluzione alla problematica attuale di gestione degli effluenti zootecnici in modo tale da trovare la miglior utilizzazione dei reflui attraverso la valorizzazione energetica (produzione di biogas) e la valorizzazione agronomica con la produzione di fertilizzanti organici.

Per risolvere questo problema si è deciso di studiare una filiera innovativa incentrata sul trattamento di carbonizzazione idrotermica integrato alla digestione anaerobica.

Utilizzando il processo HTC, ci si è posti i seguenti obiettivi: in primo luogo il miglioramento della disidratabilità del refluo in modo tale da riuscire a ridurre i volumi da trasferire all'impianto esterno di digestione anaerobica, in secondo luogo l'incremento della produzione di biogas utilizzando come substrato l'hydrochar prodotto dall'HTC, infine la verifica che le frazioni liquide ottenute dalla disidratazione e dal trattamento HTC fossero compatibili con la fertirrigazione.

Dai risultati è emerso che le prove HTC effettuate trattando il liquame suino a diverse concentrazioni di sostanza secca sono state efficaci nell'aumentare la disidratabilità del refluo. Si è visto, inoltre, che addensando il refluo suino al 10% o al 15% di sostanza secca e poi trattandolo con HTC si ottengono dei risultati molto simili e ottimali in termini di miglioramento della disidratabilità.

Riguardo alle analisi chimiche effettuate sulle frazioni liquide ottenute dalla centrifuga del refluo tal quale e dal processo HTC, risulta che entrambi i composti non presentano particolari concentrazioni al di sopra dei limiti imposti dalla Legge 748/84 e dal D.Lgs. 75/2010 e risultano, quindi, idonei all'utilizzo in fertirrigazione.

Infine, per simulare la digestione anaerobica a scala di laboratorio, con i test BMP è stato verificato quale substrato tra i tal quali, HTC slurry e hydrochar comportasse effettivamente una maggiore produzione di biogas. La soluzione migliore è stata ottenuta con l'hydrochar ottenuto dal processo HTC del refluo suino addensato al 15% di sostanza secca. La resa in biogas massima ottenuta dall'hydrochar al 15% di sostanza secca è pari a 45 m³/t che confrontata alla resa in biogas ottenuta con il refluo suino tal quale è maggiore di 7 volte tanto.

L'utilizzo del processo HTC integrato alla digestione anaerobica e alla fertirrigazione consente di sfruttare una biomassa, l'effluente zootecnico, normalmente gestita come un proble-

ma ambientale e di costo. La loro implementazione all'interno della filiera di trattamento si è rivelata una via proficua nell'incrementare la disidratabilità del refluo e della produzione di biogas, andando al contempo a ridurre la quantità di refluo da smaltire, perseguendo così l'obiettivo di economia circolare.

6.1 Sviluppi futuri

Problema degli antibiotici

Nella profilassi veterinaria di alcune patologie dei suini vengono comunemente utilizzati gli antibiotici, somministrate in miscela ai mangimi. I principi attivi più utilizzati sono amoxicillina, tiamfenicolo (derivato del cloramfenicolo) e tetracicline.

Nelle urine e nelle feci si possono ritrovare residui di antibiotici, in particolare legati alla frazione solida e questo potrebbe teoricamente inibire la microflora coinvolta nella digestione anaerobica dei liquami, negli impianti di biogas.

Alcuni studi [27] hanno dimostrato che amoxicillina, tiamfenicolo, se somministrati in quantità elevate, possono ridurre significativamente la produzione di biogas.

In futuro può essere effettuata una ricerca al fine di osservare come il trattamento HTC agisce sugli antibiotici presenti nei reflui zootecnici e se dovessero essere concentrati nella fase solida (hydrochar) come influiscono sulla flora batterica della digestione anaerobica.

Stima della produzione di biogas dell'hydrochar sulla base del TOC

Per stimare e confrontare la produzione di biogas e di biometano dei vari hydrochar umidi, nella presente tesi, il volume di biogas e metano prodotti sono stati divisi per i grammi di COD totale presenti all'interno dello slurry all'inizio delle prove BMP. Per essere precisi però, è bene calcolare la concentrazione di sostanza organica biodegradabile presente nell'hydrochar umido. La misura del COD nel caso dell'hydrochar umido può essere sotto-stimata e quindi una quantificazione precisa di tutta la sostanza organica potrebbe essere fatta con il contenuto di carbonio organico totale (TOC).

Per verifica, inoltre, è possibile calcolare la produzione di biogas e biometano sulla base della sostanza organica biodegradabile rimossa durante la digestione anaerobica, in quanto non è detto che dopo HTC tutta la sostanza organica presente all'interno dell'hydrochar sia effettivamente biodegradabile dai batteri.

Caratterizzazione della gas prodotto da HTC

Per poter implementare a scala reale l'impianto di carbonizzazione idrotermica è anche necessario effettuare una caratterizzazione del gas prodotto da HTC. In letteratura, vari studi confermano che la piccola quantità di gas rilasciato è principalmente composta da CO₂ con tracce di CO, CH₄, H₂, NH₃ [18]. Non si esclude, però, la presenza in tracce di idrogeno solforato, biossido di azoto, ossido nitrico e furani. Qualora fossero presenti questi tipi di composti è necessario inserire una sezione di trattamento dei gas composta da adsorbimento o assorbimento di carbone attivo con uno scrubber a umido per eliminare i gas tossici, gli odori e le emissioni di gas a effetto serra. Riguardo all'ammoniaca, prima del

comparto di purificazione del gas, è possibile recuperarla mediante precipitazione chimica sotto forma di minerali come ad esempio il solfato d'ammonio utilizzato molto spesso come fertilizzante.

Stima dei costi di esercizio

Una volta ideata e studiata a fondo la filiera definitiva è possibile effettuare un'analisi di costi e benefici. Non è infatti da escludere la possibilità che l'intero impianto abbia costi di investimento e di gestione insostenibili da parte dell'allevatore: se da una parte si risparmia sul trasporto e sullo smaltimento del liquame e sull'acquisto di concime chimico dall'altra è necessario valutare attentamente i costi di investimento per la costruzione dell'impianto e dell'energia termica ed elettrica necessaria per far funzionare il reattore.

Ringraziamenti

Eccomi giunta alla fine di questa tesi e della mia carriera universitaria. Sono stati due anni un po' particolari per via della pandemia, ma per fortuna non mi sono lasciata frenare e, soprattutto grazie a voi, sono riuscita a raggiungere il mio obiettivo. Sono tante le conoscenze che ho fatto durante questo percorso, le amicizie che ho coltivato e i rapporti che ho stretto. Vorrei dedicare queste parole per ringraziare tutte le persone che hanno sempre creduto in me e che mi hanno sostenuta ed aiutata nei momenti sia di difficoltà sia in quelli felici e spensierati.

Vorrei innanzitutto ringraziare i Professori Gianni Andreottola e Luca Fiori, che mi hanno seguito nella realizzazione di questa tesi con dedizione e disponibilità. Un ringraziamento particolare va alla mia correlatrice Roberta, per il supporto costante, i preziosi insegnamenti, l'aiuto durante la fase sperimentale e il sostegno nella stesura della tesi. Grazie anche a Donato per i suggerimenti che ha saputo darmi e per la compagnia in questi mesi di lavoro in laboratorio ed a Roberta Villa per il supporto alle analisi necessarie al completamento della tesi. Vi sono grata per la stima e l'amicizia che mi avete dimostrato e l'entusiasmo per la ricerca che mi avete trasmesso.

Un grazie ai miei amici, da quelli che porto nel mio cuore dall'infanzia ai miei compagni di università e a tutti coloro che hanno deciso di camminare al mio fianco, che hanno voluto incrociare la loro vita con la mia lasciandomi qualcosa di buono. Grazie per essere stati miei complici, ognuno a suo modo, in questo percorso intenso ed entusiasmante.

Un ringraziamento sincero lo devo a Gambero e Mattia, miei compagni di università e di progetti per tutti e cinque gli anni. Mi avete sopportata in sessione e nei momenti più stressanti, ci siamo incoraggiati e sostenuti e a vicenda e per questo vi ringrazio.

Un enorme grazie a Davide che è stato al mio fianco durante tutto questo percorso. Mi hai insegnato che se una cosa la desideri con duro impegno e passione la riesci ad ottenere. Ti ringrazio per aver superato insieme a me ogni ostacolo e difficoltà e per aver condiviso gioia, amore e sorrisi.

Vorrei ringraziare anche mio fratello Tiziano, che forse non lo sa, ma fin da quando eravamo piccoli è stato un esempio per me. Il desiderio di raggiungere i suoi risultati mi ha spronato in questi anni a dare sempre il meglio di me.

Non so se trovo le parole giuste per ringraziare i miei genitori però vorrei che questo mio traguardo raggiunto, per quanto possibile, fosse un premio anche per loro e per i sacrifici che hanno fatto. Un infinito grazie per esserci sempre, per sostenermi, per avermi insegnato

ciò che è giusto e ciò che non lo è. Grazie per tutti i vostri consigli, per le vostre critiche che mi hanno fatto crescere. Senza di voi certamente non sarei la persona che sono.

Questo traguardo lo voglio dedicare alla nonna Isa che oggi è qui a festeggiare insieme a me ed ai miei nonni Aldo, Nino ed Elda perché anche se non ci siete più, vi porto sempre nel cuore: è anche grazie ai vostri insegnamenti se sono arrivata fino a qui.

Spero che siate orgogliosi di me, grazie a tutti per aver reso il mio traguardo davvero speciale!

Giorgia

Bibliografia

- [1] Ahmed M., Andreottola G., Elagroudy S., Negm MS., Fiori L., " *Coupling hydrothermal carbonization and anaerobic digestion for sewage digestate management: Influence of hydrothermal treatment time on dewaterability and bio-methane production*", Journal of Environmental Management, vol. 281, 2021
- [2] Alexandratos N. , Bruinsma J., " *World Agriculture towards 2030/2050: The 2012 Revision*", ESA Working Paper No. 12-03, Agricultural Development Economics Division (ESA), Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, Italy, 2012.
- [3] Andreottola G., Foladori P., " *Dispense del corso di impianti di trattamento delle acque reflue*", Università degli studi di Trento, 2019
- [4] APHA, Awwa, WEF, " *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23rd edn.)*", American Public Health Association, Washington 2017
- [5] APAT, " *Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi*", Manuali e linee guida 13/2005
- [6] Aragon-Brice C.I., Pozarlik A.K., Bramer E.A., Niedzwiecki L., Pawlak-Kruczek H., Brem G., " *Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review*", Renewable Energy, vol.171, pp.401-415, 2021
- [7] Basso D., Castello D., Baratieri M., Fiori L., " *Hydrothermal carbonization of waste biomass: progress report and prospects*". In: 21th European Biomass Conference and Exhibition - Copenhagen (DK), 2013
- [8] Belete YZ., Mau V., Yahav Spitzer R., et al., " *Hydrothermal carbonization of anaerobic digestate and manure from a dairy farm on energy recovery and the fate of nutrients*", Bioresource Technology, vol. 333, 2021
- [9] Berge N. D., Ro K. S., Mao J., Flora J. R. V., Chappell M. A., " *Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams*", Environmental Science & Technology, 2011
- [10] Bonomo L., " *Trattamento delle acque reflue.*", McGraw-Hill Ed., 2008.
- [11] Boscolo A., Mangiavacchi C., Drius F., Rongione F., Pavan P., Cecchi F., " *Fuzzy control of an anaerobic digester for the treatment of the organic fraction of municipal solid waste (MSW)*", Water Science and Technology, vol. 27, pp. 57-68, 1993

- [12] Dallagiacomma S., "Indagine sperimentale sul recupero di azoto dai fanghi di depurazione mediante il processo HTC (Hydrothermal Carbonization)", Tesi magistrale, Università degli studi di Trento, 2018-2019
- [13] Danso-Boateng E., Shama G., Wheatley A. D., Martin S. J., Holdich R. G., "Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production", *Bioresource Technology*, vol. 177, pp. 318–327, 2015.
- [14] Fakkaew K., Koottatep T., Polprasert C., "Faecal sludge treatment and utilization by hydrothermal carbonization", *Journal of Environmental Management*, vol. 216, pp. 421–426, 2018.
- [15] Feng, X., Deng, J., Lei, H., Bai, T., Fan, Q., Li, Z., "Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning." *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 1074–1081, 2009
- [16] Ferrentino R., Merzari F., Fiori L., Andreottola G., "Coupling Hydrothermal Carbonization with Anaerobic Digestion for Sewage Sludge Treatment: Influence of HTC Liquor and Hydrochar on Biomethane Production", *Energies*, 2020
- [17] Ferrentino R., Scrinzi D., Andreottola G., Fiori L., Civile I., "Il processo HTC applicato ai reflui da allevamenti di suini", Published online, pp.1-2, 2021
- [18] Funke A., Ziegler F., "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 4, pp.160–177, 2010.
- [19] Gai C., Zhang Y., Chen W.T., Zhang P., Dong Y., "An investigation of reaction pathways of hydrothermal liquefaction using *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina platensis*", *Energy Conversion and Management*, vol. 96, pp.330-339, 2015
- [20] Holliger C., Alves M., Andrade D., Angelidaki I., Astals S., Baier U., Bougrier C., Buffière P., Carballa M., De Wilde V., Ebertseder F, Fernández B., Ficara E., Fotidis I., Frigon J., Fruteau de Laclos H., Ghasimi D., Hack G., Hartel M., Heerenklage J., Horvath I., Jenicek P., Koch K., Krautwald J., Lizasoain J., Liu J., Mosberger L., Nistor M., Oechsner H., Oliveira J., Paterson M., Pauss A., Pommier S., Porqueddu I., Raposo F., Ribeiro T., Pfund F., Strömberg S., Torrijos M., Van Eekert M., Van Lier J., Wedwitschka H., Wierinck I., "Towards a standardization of biomethane potential tests", *Water Science and Technology*, vol.74, pp.2515–2522, 2016
- [21] Jin F., Wang Y., Zeng X., Shen Z., Yao G., "Water Under High Temperature and Pressure Conditions and Its Applications to Develop Green Technologies for Biomass Conversion", *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*, pp. 3-28, 2014.
- [22] Krylova A. Y., Zaitchenko V. M., "Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Review", *Solid Fuel Chemistry*, vol. 52, pp. 91–103, 2018.

- [23] Li L., Diederick R., Flora J. R. V., Berge N. D., "Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation", *Waste Management*, vol. 33, pp. 2478–2492, 2013.
- [24] Li L., Flora J. R. V., Caicedo J. M., Berge N. D., "Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques", *Bioresource Technology*, vol. 187, pp. 263–274, 2015.
- [25] Libra J. A. et al., "Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis", *Biofuels*, vol. 2, pp. 71–106, 2011.
- [26] Lossie U., Pütz P., "Gestione ottimale degli impianti di biogas mediante FOS/TAC: una misura semplice e sicura del processo di fermentazione", Report applicativo analisi di laboratorio titolazione FOS/TAC
- [27] Mantovi P., Soldano M., Fabbri C., "Tetracicline nei liquami, nessun effetto sul biogas", *Suinicoltura*, Vol. 8, 2009
- [28] Mari M., "Problemática actual y futura de los purines", Università di Pavia, 2005
- [29] Marin-batista J.D., Villamil J.A., Qaramaleki S.V., Coronella C.J., Mohedano A.F., De la Rubia M.A., "Energy valorization of cow manure by hydrothermal carbonization and anaerobic digestion". *Renew Energy*, vol. 160, pp. 623-632, 2020
- [30] Medick J., Teichmann I., and Kemfert C., "Hydrothermal carbonization (HTC) of green waste: Mitigation potentials, costs, and policy implications of HTC coal in the metropolitan region of Berlin, Germany", *Energy Policy*, vol. 123, pp. 503–513, 2018
- [31] Merzari F., "Hydrothermal processes applied to sludge reduction", PhD Thesis, 2018.
- [32] Metcalf & Eddy, "Ingegneria delle acque reflue", quarta edizione, McGraw-Hill Companies, 2006.
- [33] Mezzalira G., Santacroce F.C., Ruol G., Barbieri S., Brighenti A., Cecchin A., Garavini G., Zonin R., De Gobbi R., Lazzaro B., De Rosa F., De Sabbata L., Lamo F., "Filie-re e tecnologie di trattamento degli effluenti di allevamento", Progetto RiduCaReflui, 2012
- [34] "Nitrati da problema a risorsa: stato dell'arte e opportunità dalle esperienze di progetto", Progetto RiduCaReflui, Veneto Agricoltura, 2012
- [35] Nizamuddin S. et al., "An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp.1289–1299, 2017.
- [36] Nizamuddin S., Humair A. B., Griffin G.J., Mubarak N.M., Bhutto A. W., Abro R., Mazari S. A., Ali B.S., "An overview of effect of process parameters on hydrothermal

- carbonization of biomass*". In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 73, pp. 1289-1299. issn: 1364-0321, 2017
- [37] Oliver-Tomas B., Hitzl M., Owsianiak M., Renz M., " *Evaluation of hydrothermal carbonization in urban mining for the recovery of phosphorus from the organic fraction of municipal solid waste*", Resources, Conservation and Recycling, vol. 147, pp. 111–118, 2019.
- [38] Park K. Y., Lee K., Kim D., " *Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization*", Bioresource Technology, vol. 258, pp.119–124, 2018
- [39] Pecchi M., Baratieri M., " *Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: A review*", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 105, pp. 462–475, 2019.
- [40] Peeters, B., Dewil, R., van Impe, J.F., Vernimmen, L., Meeusen, W., Smets, I.Y., " *Polyelectrolyte flocculation of waste activated sludge in decanter centrifuge applications: lab evaluation by a centrifugal compaction test.*" Environmental Engineering Science, Vol. 28, N.11 , pp. 765–773.
- [41] Phuong To V.H., Nguyen T.V., Vigneswaran S., Ngo H.H., " *A review on Sludge Dewatering Indices*". Water Science & Technology, vol.74, pp 1-23, 2016.
- [42] Piccinini S., Bonazzi G., " *Nuove strade per smaltire gli effluenti zootecnici*", L'Informatore agrario, vol.7, pp.55-60, 2005
- [43] Piccinini S., Bonazzi G., " *Trattamenti-Così il Crpa ne valuta l'affidabilità*", Informatore zootecnico, vol.7, pp.32-40, 2013
- [44] Provolo G., Sommariva F., Finzi A., Ferrari O., " *Indicazioni operative per la gestione dei rifiuti zootecnici*", Progetto gestione sostenibile ed efficiente degli effluenti di allevamento per la fertilizzazione delle colture – GeSEFFE, 2020
- [45] Puccini M., Stefanelli E., Hiltz M., Seggiani M., " *Activated carbon from hydrochar produced by hydrothermal carbonization of wastes*", Chemical Engineering Transactions, vol. 57, pp. 169–174, 2017
- [46] Regione Lombardia, *Programma d'Azione regionale per la protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole nelle zone vulnerabili ai sensi della Direttiva nitrati 91/676/CEE – 2020-2023*, Allegato 1, Tab. 1, pp.41-42
- [47] "Sludge 4.0 - La chimica del processo", <https://www.sludge4puntozero.it/la-chimica-del-processo/>, consultato il 09/08/2021.
- [48] Speece R.E., " *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*", Environmental Science and Technology, vol.17, pp.416-427, 1983

- [49] Song C., Yuan W., Shan S., et al., " *Changes of nutrients and potentially toxic elements during hydrothermal carbonization of pig manure*", *Chemosphere*, vol. 243, 2020
- [50] Venturi V., " *Carbonizzazione idrotermica e digestione anaerobica termofila: integrazione di processo applicata alla valorizzazione della frazione organica dei rifiuti solidi urbani* ", Tesi magistrale, Università degli studi di Trento, 2019-2020
- [51] Visigalli S., Spinosa L., Canziani R., " *Tecnologie di disidratazione dei fanghi*", *Ingegneria dell'Ambiente* vol. 6, n.4, pp.247, 2019
- [52] Volta A., Gherardi G., Villani G., Marletto V., " *Carbonizzazione idrotermale e hydrochar*", *Ecoscienza*, Numero 2, pp.50-51, 2020
- [53] Wang, T., Chen, J., Shen, H., An, D., " *Effects of total solids content on waste activated sludge thermophilic anaerobic digestion and its sludge dewaterability.*" *Bioresource Technology*, Vol.217, pp. 265–270, 2016
- [54] Wang T., Zhai Y., Zhu Y., Li C., Zeng G., " *A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties*", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 90, pp. 223–247, 2018
- [55] Yuan T., Cheng Y., Huang W., Zhang Z., Lei Z., Shimizu K., Utsumi M., " *Fertilizer potential of liquid product from hydrothermal treatment of swine manure*", *Waste Management*, vol. 77, pp.166-171, 2018
- [56] Zhou S., Liang H., Han L., Huang G., Yang Z., " *The influence of manure feedstock, slow pyrolysis, and hydrothermal temperature on manure thermochemical and combustion properties*", *Waste Management*, vol. 88, pp. 85-95, 2019