

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

**DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE BIOCHIMICHE E BIOTECNOLOGICHE**

Ciclo XXVII

Settore Concorsuale di afferenza: 09/D3

Settore Scientifico disciplinare: ING-INS/25

**“Studio di modelli matematici per la verifica e la progettazione di impianti di
digestione anaerobica su
scala di laboratorio e industriale”**

Presentata da: GIACOMO BUCCHI

Coordinatore Dottorato

Chia.mo Prof. Santi Mario Spampinato

Relatore

Prof. Davide Pinelli

Co-Relatore

Dr. Dario Frascari

Co-Relatore

Ing. Luca Talia

Esame finale anno 2015

“Questo è il mio consiglio ai giovani: avere curiosità”
E. Pound

INDICE

<u>1. INTRODUZIONE</u>	<u>P. 7</u>
<u>1.1 BIOGAS COME FONTE DI ENERGIA RINNOVABILE</u>	<u>P. 7</u>
<u>1.2 IL BIOGAS IN ITALIA</u>	<u>P. 8</u>
1.2.1 Incentivi per la produzione di energia elettrica	P. 8
1.2.2 Biometano	P. 10
<u>1.3 PROCESSO MICROBIOLOGICO DI DIGESTIONE ANAEROBICA</u>	<u>P. 11</u>
1.3.1 Idrolisi	P. 13
1.3.2 Acidogenesi	P. 14
1.3.3 Acetogenesi	P. 14
1.3.4 Metanogenesi	P. 15
<u>1.4 PROCESSI INDUSTRIALI DI DIGESTIONE ANAEROBICA</u>	<u>P. 19</u>
1.4.1 Tipologia di substrati	P. 19
1.4.1.1 <i>Colture dedicate</i>	P. 20
1.4.1.2 <i>Deiezioni zootecniche</i>	P. 22
1.4.1.3 <i>Sottoprodotti</i>	P. 24
1.4.1.4 <i>Stima del potenziale in produzione di biogas</i>	P. 26
1.4.2 Tipologie e configurazioni impiantistiche per la digestione umida	P.27
1.4.3 Parametri di controllo	P. 30
1.4.3.1 <i>Qualità e quantità del biogas</i>	P. 30
1.4.3.2 <i>pH, capacità tampone ed acidità totale</i>	P. 31
1.4.3.3 <i>Rapporto C/N e ammoniacca</i>	P. 35
1.4.3.4 <i>Micronutrienti</i>	P. 35
1.4.4 Descrizione impianti industriali Sebigas	P. 36
1.4.4.1 <i>Digestore primario</i>	P. 37
1.4.4.2 <i>Post-digestore</i>	P. 39
1.4.4.3 <i>Dosaggio frazione solida</i>	P. 41
1.4.4.4 <i>Prevasca</i>	P. 42
1.4.4.5 <i>Serbatoio integratori</i>	P. 44

1.4.4.6 Trincee	P. 44
1.4.4.7 Stazione di pompaggio	P. 45
1.4.4.8 Stoccaggio digestato	P. 47
1.4.4.9 Trattamento gas e cogeneratore	P. 48
1.4.4.10 Stazione di controllo	P. 49
<u>1.5 CRITERI E STRUMENTI DI PROGETTAZIONE</u>	<u>P. 50</u>
1.5.1 Stoccaggio delle biomasse	P. 51
1.5.2 Stoccaggio del digestato	P. 52
1.5.3 Fermentatori	P. 54
1.5.3.1 Metodo parametrico	P. 55
1.5.3.2 Metodi cinetici	P. 56
<u>1.6 ANAEROBIC DIGESTION MODEL 1 (ADM1)</u>	<u>P. 57</u>
<u>1.7 RISOLUZIONE SISTEMI NON LINEARI COMPLESSI: PRINCIPI</u>	<u>P. 59</u>
<u>1.bis SCOPO DELLA TESI</u>	<u>P. 61</u>
<u>2. MATERIALI E METODI</u>	<u>P. 62</u>
<u>2.1 ANALISI CHIMICHE SU DIGESTATI, BIOGAS E BIOMASSE</u>	<u>P. 62</u>
<u>2.2 BASERGA: CALCOLO DEL POTENZIALE DI PRODUZIONE DEL METANO DA ANALISI CHIMICHE DELLE BIOMASSE</u>	<u>P. 63</u>
<u>2.3 TEST IN BATCH DI BIOMETANAZIONE</u>	<u>P. 64</u>
<u>2.4 RACCOLTA DATI IN IMPIANTI INDUSTRIALI</u>	<u>P. 66</u>
<u>2.5 IMPLEMENTAZIONE DELL'ADM1 IN FOGLI DI CALCOLO E SOFTWARE DI ANALISI NUMERICA</u>	<u>P. 67</u>
<u>2.6 INDICI ECONOMICI VERIFICA IMPIANTO: CONTO ECONOMICO E PARAMETRI DI REDDITIVITA'</u>	<u>P. 70</u>
<u>3. RISULTATI E DISCUSSIONE</u>	<u>P. 71</u>

<u>3.1 VALUTAZIONE DELLA PRODUZIONE DI METANO DA BIOMASSE</u>	<u>P. 71</u>
3.1.1 STIMA DA ANALISI CHIMICHE	P. 71
3.1.2 TEST DI BMP (<i>Bio-Methane Potential test</i>)	P. 74
<u>3.2 DATABASE DATI SPERIMENTALI</u>	<u>P. 76</u>
<u>3.3 STUDIO DELL'ADM1 E LETTERATURA PER RIPRODURRE IL BENCHMARK</u>	
<u>IN FOGLI DI CALCOLO: RISULTATI OTTENUTI E LIMITI</u>	<u>P. 80</u>
<u>3.4 RISOLUZIONE DEL BENCHMARK CON SOFTWARE DI ANALISI</u>	
<u>NUMERICA</u>	<u>P. 85</u>
<u>3.5 STIMA DEI PARAMETRI IN INGRESSO DELL'ADM1</u>	<u>P. 88</u>
<u>3.6 SIMULAZIONE IN STATO STAZIONARIO DI UN IMPIANTO INDUSTRIALE</u>	
<u>(CASO STUDIO 1)</u>	<u>P. 91</u>
3.6.1 SIMULAZIONE IN STATO STAZIONARIO DI UN IMPIANTO	
DA 1 MWe	P. 92
3.6.2 CONFRONTO CON MODELLO PARAMETRICO	P. 106
<u>3.7 VERIFICA DELLE MODIFICHE APPORTATE AL MODELLO IN STATO</u>	
<u>STAZIONARIO: SIMULAZIONE DI UN IMPIANTO ALIMENTATO A MAIS E</u>	
<u>POLPE SURPRESSATE DI BARBABIETOLA (CASO STUDIO 2)</u>	<u>P. 109</u>
<u>3.8 CONTO ECONOMICO DELL'IMPIANTO CS1 E FATTIBILITA'</u>	
<u>ECONOMICA</u>	<u>P. 113</u>
3.8.1 CONTO ECONOMICO	P. 113
3.8.2 VERIFICA CONVENIENZA INVESTIMENTO IN FUNZIONE DEL VOLUME	
DEI DIGESTORI	P. 120
3.8.3 VERIFICA CONVENIENZA INVESTIMENTO IN FUNZIONE DEI COSTI DI	
GESTIONE	P. 123
<u>3.9 SIMULAZIONE PREDITTIVA IMPIANTO 1 MW A BIOMASSE STUDIAE IN</u>	
<u>BATCH</u>	<u>P. 125</u>
<u>4. CONCLUSIONI</u>	<u>P. 128</u>

<u>4.1 VALUTAZIONE DEI SUBSTRATI DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA</u>	<u>P. 128</u>
<u>4.2 IMPLEMENTAZIONE DEL BENCHMARK DELL'ADM1 IN FOGLI DI CALCOLO E SOFTWARE DI ANALISI NUMERICA</u>	<u>P. 129</u>
<u>4.3 SIMULAZIONE DI IMPIANTI INDUSTRIALI SU SCALA REALE</u>	<u>P. 130</u>
<u>4.4 STUDI DI FATTIBILITA' BASATI SU MODELLI BIOCHIMICI</u>	<u>P. 132</u>
<u>4.5 PROGETTAZIONE DI IMPIANTI ALIMENTATI CON BIOMASSE INNOVATIVE</u>	<u>P. 133</u>
<u>5. BIBLIOGRAFIA</u>	<u>P. 135</u>
<u>APPENDICE A - SIMBOLOGIA E ACRONOMI</u>	<u>P. 145</u>
<u>A.1 BIOMASSE</u>	<u>P. 145</u>
<u>A.2 DIGESTATO</u>	<u>P. 145</u>
<u>A.3 IMPIANTO</u>	<u>P. 145</u>
<u>A.4 IMPLEMENTAZIONE MODELLI IN SOFTWARE ANALISI NUMERICA</u>	<u>P. 146</u>
<u>APPENDICE B - EQUAZIONI E PARAMETRI ADM1</u>	<u>P. 153</u>
<u>APPENDICE C - ELENCO EQUAZIONI E PARAMETRI ADM1 PER IMPLEMENTAZIONE IN SOFTWARE DI ANALISI</u>	<u>P. 162</u>

1. INTRODUZIONE

1.1 BIOGAS COME FONTE DI ENERGIA RINNOVABILE

Dal 1970 al 2004 le emissioni di gas serra sono aumentate del 145%, tale variazione è imputabile per il 70% al settore della produzione di energia da fonti fossili (IPCC, 2007). Importanti risultati nel settore energetico si possono ottenere attraverso processi efficienti ed innovativi sfruttando fonti di energia rinnovabili per contribuire a mitigare gli effetti climatici negativi legati all'effetto serra (Bacchetti *et al.*, 2013; Chynoweth *et al.*, 2001). La produzione di biogas da processi industriali di digestione anaerobica è conosciuta a livello industriale dalla prima metà del secolo scorso ed è emerso negli ultimi anni, tra le energie rinnovabili, come una metodologia semplice, versatile ed efficace per la valorizzazione energetica di biomasse dedicate e di sottoprodotti delle filiere agroalimentari e agroindustriali (Balat *et al.*, 2009). Studi di LCA (*Life Cycle Assessment*) riportano che la produzione industriale di biogas presenta un *carbon footprint* negativo, in particolare se vengono sfruttate biomasse organiche di scarto di altri processi, in quanto le emissioni di CO₂ sono compensate dalle quote fissate come carbonio organico nella crescita vegetale (Lijò *et al.*, 2014). Nella figura 1.1 si possono notare le differenti destinazioni d'uso del biogas, che comprendono produzione di energia elettrica e/o calore, nonché biocombustibili (biometano).

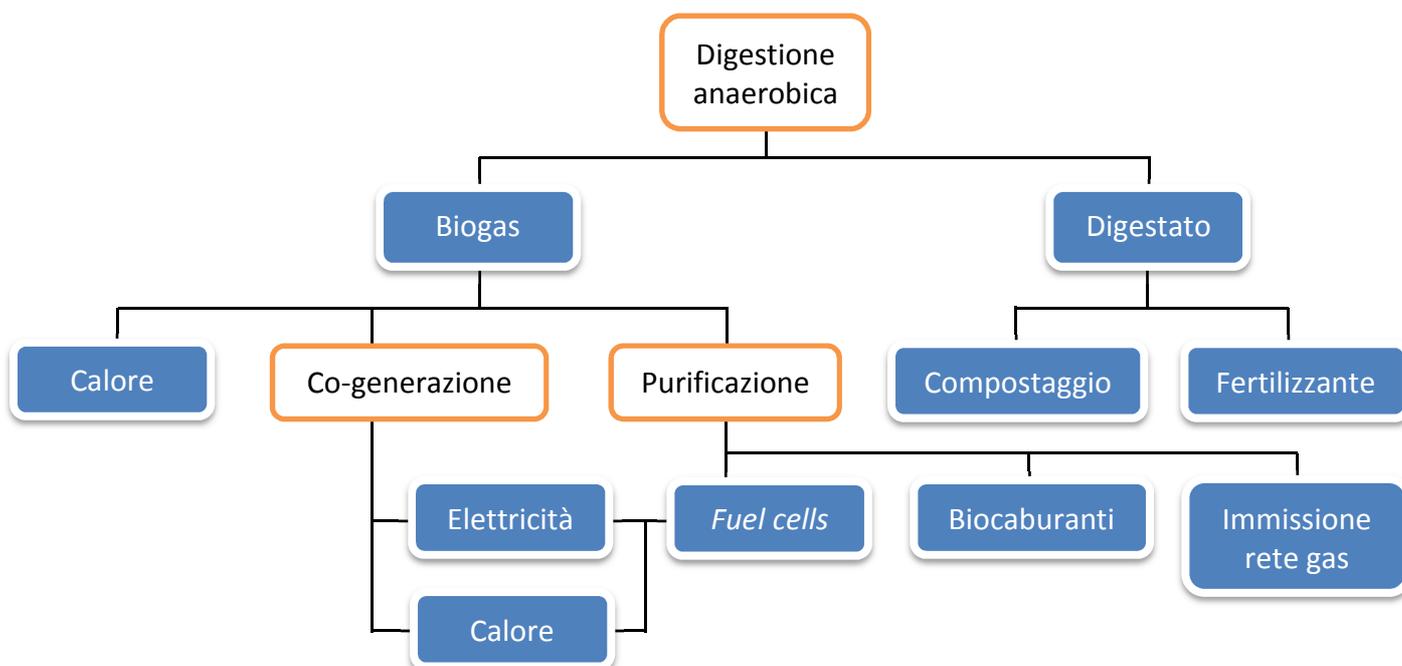


Fig. 1.1 – Prodotti della digestione anaerobica e valorizzazione agronomica ed energetica

La digestione anaerobica è un processo microbiologico di conversione di biomassa con contenuto in acqua relativamente alto (>60%) che può essere utilizzato a livello industriale senza pre-trattamenti particolari (Appels *et al.*, 2012), a differenza di altri trattamenti, come ad esempio la combustione, la gassificazione o la pirolisi (Van de Velden *et al.*, 2012) che presentano bilanci energetici positivi solo se il contenuto in acqua è relativamente basso, rendendo indispensabili processi di essiccazione costosi dal punto di vista economico, energetico ed ambientale.

Il ciclo di vita del carbonio e dell'azoto si chiudono con l'utilizzo agronomico del materiale in uscita (digestato) come fertilizzante, vantaggio che si aggiunge alla valorizzazione locale delle biomasse, evitando i costi economici, energetici ed ambientali della loro movimentazione a lungo raggio (Holm-Nielsen *et al.*, 2007). Un ulteriore vantaggio da aggiungere sono il risparmio in termini di emissioni dovute al trasporto o al mancato trattamento di alcune biomasse che attualmente vengono destinate a discariche o inceneritori.

La valorizzazione energetica del biogas tramite CHP (Combined Heat and Power) garantisce la produzione contemporanea di energia elettrica e calore con efficienze rispettivamente del 33-40% e fino al 45%, con emissioni di molecole inquinanti relativamente basso (Smet *et al.*, 1999). Il biogas inoltre è un biocombustibile pulito ed ecosostenibile, sebbene contenga solo il 50-65% di CH₄. La restante frazione è composta principalmente da CO₂ (30-40%) e tracce di vapore acqueo, ossigeno, H₂S, H₂ e alcuni contaminanti (es. silossani). In Europa stanno prendendo sempre più piede le tecnologie per l'*upgrading* del biogas a biometano, grazie all'incentivazione delle politiche comunitarie, per l'utilizzo come biocarburante o per l'immissione nelle linee del gas naturale con la possibilità di recupero dell'anidride carbonica per l'utilizzo nell'industria alimentare o nella serricoltura.

1.2 IL BIOGAS IN ITALIA

1.2.1 Incentivi per la produzione di energia elettrica

La produzione di energia elettrica è stata incentivata con la formula della tariffa omnicomprensiva normata nella L.Finanziaria 2008 e successiva modifica nella L.99/09, dove veniva prevista un riconoscimento per 15 anni di 280 €/MWh immessa in rete al netto degli autoconsumi. Questo incentivo ha permesso un notevole sviluppo del mercato italiano della produzione di energia

elettrica da biogas: in 3 anni sono stati installati circa 750 impianti, per un totale sul suolo nazionale di circa 1000 impianti e una potenza installata di 750 MWe al 31 dicembre 2012.

Le modalità di incentivazione della produzione di energia elettrica da impianti alimentati da fonti rinnovabili (esclusi gli impianti fotovoltaici) a partire dal 1° Gennaio 2013 sono stabilite dal D.M. 6 luglio 2012. Gli incentivi si applicano agli impianti nuovi, integralmente ricostruiti, riattivati, oggetto di intervento di potenziamento o di rifacimento con potenza installata non inferiore a 1 kW. Gli incentivi sono riconosciuti sulla produzione di energia elettrica netta immessa in rete dall'impianto, al netto quindi dell'energia elettrica autoconsumata. In base alla potenza dell'impianto sono previsti due distinti meccanismi incentivanti:

- una tariffa incentivante onnicomprensiva (T.O.) per gli impianti di potenza fino a 1 MW, determinata dalla somma tra una tariffa incentivante base – il cui valore è individuato per ciascuna fonte, tipologia di impianto e classe di potenza nell'Allegato 1 del Decreto - e l'ammontare di eventuali premi (es. riduzione emissioni). L'energia immessa in rete dagli impianti che accedono alla tariffa onnicomprensiva risulta nella disponibilità del GSE e non del produttore.
- un incentivo (I) per gli impianti di potenza superiore a 1 MW e per quelli di potenza fino a 1 MW che non optano per la tariffa onnicomprensiva, calcolato come differenza tra la tariffa incentivante base – a cui vanno sommati eventuali premi a cui ha diritto l'impianto - e il prezzo zonale orario dell'energia (riferito alla zona in cui è immessa in rete l'energia elettrica prodotta dall'impianto). L'energia prodotta dagli impianti che accedono all'incentivo (I) resta nella disponibilità del produttore.

La tariffa incentivante base prevista per gli impianti di biogas, tratta dall'Allegato 1 del D.M. 6 luglio 2012, è riportato in Tab. 1.1.

Il Decreto stabilisce che il costo indicativo cumulato di tutte le tipologie di incentivo riconosciute agli impianti a fonte rinnovabile, diversi dai fotovoltaici, non può superare complessivamente il valore di 5,8 miliardi di euro annui.

Il nuovo sistema di incentivazione introduce anche dei contingenti annuali di potenza incentivabile, relativi a ciascun anno dal 2013 al 2015, divisi per tipologia di fonte e di impianto. Per il biogas erano previsti impianti per un totale di 170 MW nel 2013, 160 MW nel 2014 e 160 MW nel 2015. Rispetto al triennio 2010-2012 si è registrata comunque un forte rallentamento del settore dovuto in parte alla crisi economico-finanziaria, in parte alle difficoltà di investimento da

parte di piccole aziende che dovrebbero essere favorite nell'istallazione di impianti di taglia ridotta.

Fonte rinnovabile	Tipologia	Potenza (kW)	Vita utile dell'impianto	Tariffa incentivante base
Biogas	a) prodotti di origine biologica	1<P≤300	20	180
		300<P≤600	20	160
		600<P≤1000	20	140
		1000<P≤5000	20	104
		P>5000	20	91
	b) sottoprodotti di origine biologica (Tabella 1-A); d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi da quelli di cui alla lettera c)	1<P≤300	20	236
		300<P≤600	20	206
		600<P≤1000	20	178
		1000<P≤5000	20	125
	c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile determinata forfettariamente (Allegato 2)	P>5000	20	101
		1<P≤1000	20	216
		1000<P≤5000	20	109
		P>5000	20	85

Tab. 1.1 – Tariffe incentivanti base per impianti alimentati a biogas, tratto dall'Allegato 1, D.M. 6 luglio 2012

1.2.2 Biometano

Il D.M. Sviluppo economico 5 dicembre 2013 ("Modalità di incentivazione del biometano immesso nella rete del gas naturale") è entrato in vigore in data 18 dicembre 2013. Il decreto, attuando quanto previsto dal D. Lgs 28/2011, ha introdotto incentivi economici per l'immissione in rete del biometano, per la cogenerazione a biometano, per la riconversione di impianti a biogas e per l'utilizzo del biometano nei trasporti.

Per il calcolo dell'incentivo corrisposto al biometano immesso nella rete del gas naturale, il Dm 5 dicembre 2013 si affida ad una valutazione ponderata tra il prezzo medio annuale del 2012 (dato fisso) e il prezzo medio mensile corrente (dato variabile): raddoppiando il primo e sottraendo il secondo si ottiene il valore dell'incentivo. L'incentivo viene corrisposto per un periodo di 20 anni a decorrere dalla data di entrata in esercizio dell'impianto. Il biometano utilizzato in impianti riconosciuti dal GSE come impianti di cogenerazione ad alto rendimento, è incentivato invece mediante il riconoscimento delle tariffe del Dm 6 luglio 2012 per la produzione di energia elettrica da biogas. Gli impianti a biogas, gas di discarica e gas residuati dai processi di depurazione che siano completamente riconvertiti alla produzione di biogas oppure che utilizzino parte del biogas o

gas prodotto, per produrre biometano possono accedere anch'essi all'incentivo previsto dal Dm 5 dicembre 2013, ma in forma ridotta. Infine il biometano immesso nella rete del gas naturale e utilizzato per i trasporti è incentivato tramite il rilascio di certificati di immissione in consumo di biocarburanti con una particolare maggiorazione. I certificati sono rilasciati per un periodo di 20 anni decorrenti dalla data di entrata in esercizio dell'impianto.

1.3 PROCESSO MICROBIOLOGICO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

La fermentazione anaerobica di sostanza organica è un processo biologico complesso che avviene naturalmente in ambienti anossici e trasforma il carbonio organico in metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2). I microorganismi coinvolti nel processo sono legati da simbiosi andando a costituire una catena metabolica complessa.

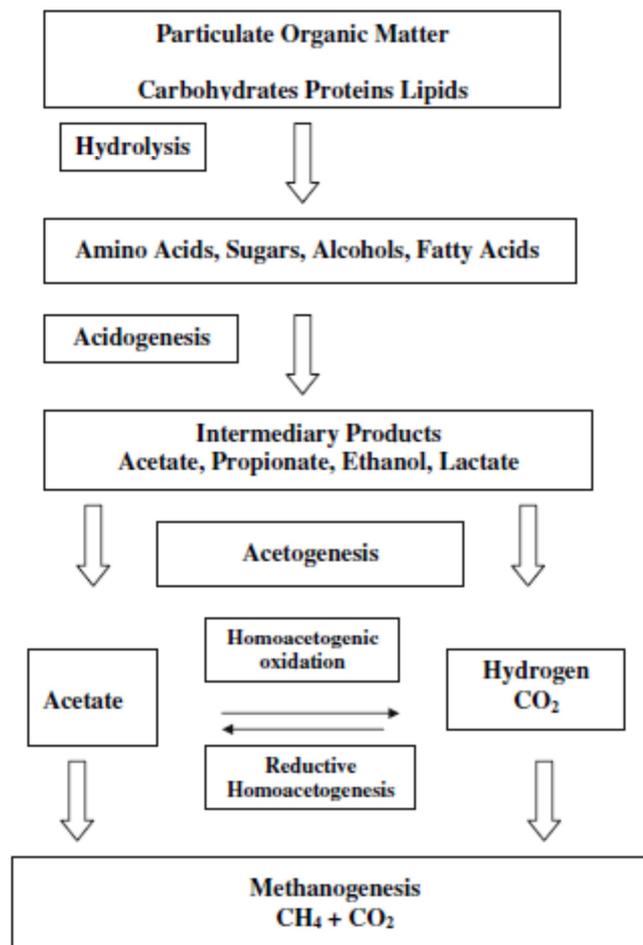


Fig. 1.2 – Conversione anaerobica di biomasse a metano (Demirel e Scherer, 2008).

La digestione anaerobica (DA) a partire da materiale organico (Fig. 1.2) è generalmente divisa in: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi (Demirel e Scherer, 2008). L'equilibrio all'interno della catena trofica è regolata da diversi fattori tra cui temperatura, pH, potenziale redox, concentrazione degli intermedi di reazione: il mantenimento di questi parametri entro limiti ottimali è condizione necessaria per garantire la trasformazione del materiale organico in biogas (vedi Par. 1.4.4). Le diverse fasi possono co-esistere nello stesso ambiente o essere divise in ambienti o reattori separati.

Le principali reazioni coinvolte a valle della fase di idrolisi sono riassunte nella Tabella 1.2 (Lubken *et al.*, 2007). Il glucosio rappresenta i monosaccaridi e il palmitato gli acidi grassi a catena lunga, mentre per gli amminoacidi sono considerate le reazioni di Stickland di degradazione di glicina e alanina. Si può notare che l'energia a disposizione nelle condizioni operative tipiche dei digestori anaerobici è relativamente bassa, la digestione anaerobica sebbene sia un processo robusto necessita una rigorosa conservazione dei parametri di processo per mantenere le produzioni ottimali di biogas.

Table 3 – Thermodynamics of biochemical reactions implemented in ADM1

Reaction	ΔH_f^0 (kJM ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJM ⁻¹)	$\Delta G^{d'}$ (kJM ⁻¹)	$\Delta G_T^{d'}$ (kJM ⁻¹)	ATP (M ⁻¹)	ΔE (kJM ⁻¹)
Glucose						
(i) C ₆ H ₁₂ O ₆ +2H ₂ O→2CH ₃ COO ⁻ +2H ⁺ +2CO ₂ +4H ₂	89.5	-136.0	-215.7	-225.53	4	-25.53
(ii) 3C ₆ H ₁₂ O ₆ →	-183.4	-231.5	-311.3	-313.35	4/3	-246.69
4CH ₃ CH ₂ COO ⁻ +2CH ₃ COO ⁻ +6H ⁺ +2CO ₂ +2H ₂ O						
(iii) C ₆ H ₁₂ O ₆ →CH ₃ CH ₂ CH ₂ COO ⁻ +H ⁺ +2CO ₂ +2H ₂	-47.5	-224.1	-264.0	-271.70	3	-121.70
Amino acids						
CH ₃ CH(NH ₂)COO ⁻ +2CH ₂ (NH ₂)COO ⁻ +2H ₂ O→	-4.0	-51.1	-51.1	-53.13	1/3	-36.46
3CH ₃ COO ⁻ +CO ₂ +3NH ₄ ⁺						
Palmitate						
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COO ⁻ +14H ₂ O→8CH ₃ COO ⁻ +7H ⁺ +14H ₂	966.2	670.2	391.1	378.22	14/6	494.88
Valerate						
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COO ⁻ +2H ₂ O→	136.2	88.2	48.3	46.24	0.875	89.99
CH ₃ CH ₂ COO ⁻ +CH ₃ COO ⁻ +H ⁺ +2H ₂						
Butyrate						
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COO ⁻ +2H ₂ O→2CH ₃ COO ⁻ +H ⁺ +2H ₂	137.0	88.2	48.3	46.17	0.75	83.67
Propionate						
CH ₃ CH ₂ COO ⁻ +2H ₂ O→CH ₃ COO ⁻ +CO ₂ +3H ₂	204.7	71.7	71.7	65.87	0.50	90.87
Acetate						
CH ₃ COO ⁻ +H ⁺ →CH ₄ +CO ₂	16.2	-75.7	-35.8	-39.84	0.25	-27.34
Hydrogen						
4H ₂ +CO ₂ →CH ₄ +2H ₂ O	-63.2	-32.7	-32.7	-31.36	1/4	-18.86

Values for the thermodynamic parameters refer to the molar mass of the educts chosen. The fraction of glucose that degrades via the first, second and third reaction is: (i) = 50%, (ii) = 35% and (iii) = 15%.

Tab. 1.2 – Stechiometria, energia libera ed entalpia di reazione in condizioni standard e nelle condizioni operative di digestori anaerobici delle principali reazioni biochimiche del processo di digestione anaerobica (Lubken *et al.*, 2007).

1.3.1 Idrolisi

La fase di idrolisi della digestione anaerobica consiste nella degradazione di substrati organici complessi composti da macromolecole (carboidrati, proteine, grassi) che vengono frazionate nei loro monomeri solubili (zuccheri, amminoacidi, acidi grassi a lunga catena). L'idrolisi avviene ad opera di microorganismi che aderiscono alla biomassa o secernono enzimi esocellulari che catalizzano la rottura dei legami chimici di fibre, amido, pectine, proteine, trigliceridi. Le principali classi di batteri coinvolti in questa fase sono *Anaerovibrio*, *Bacillus*, *Butyribrevio*, *Clostridium* e *Ruminococcus* (Vavilin *et al.*, 2008). La fase di idrolisi è favorita dal rapporto superficie/massa del substrato: a parità di massa, maggiore è la superficie disponibile all'attacco dei microorganismi e più veloce ne risulta l'idrolisi. Per questo motivo nei processi di DA industriali vengono in alcuni casi effettuati pretrattamenti fisici, chimici o biologici per favorire la digestione di biomasse recalcitranti, come ad esempio paglia o colture ricche in fibre strutturate. Le cinetiche di idrolisi sono considerate del primo ordine, ovvero direttamente proporzionali alla concentrazione di substrato. Nella tabella 1.3 sono riportate le costanti di idrolisi per substrati digeribili in processi di DA riportate in letteratura.

Substrato	K (d^{-1})	T ($^{\circ}C$)	Fonte
Carboidrati	0,025-0,2	55	Christ <i>et al.</i> , (2000)
Proteine	0,015-0,075	55	Christ <i>et al.</i> , (2000)
Lipidi	0,005-0,010	55	Christ <i>et al.</i> , (2000)
Carboidrati	0,5-2,0		García-Heras (2003)
Lipidi	0,1-0,7		García-Heras (2003)
Proteine	0,25-0,8		García-Heras (2003)
Lipidi	0,63	25	Masse <i>et al.</i> (2003)
Cellulosa	0,066	35	Liebetrau <i>et al.</i> (2004)
Scarti di cucina	0,34	35	Liebetrau <i>et al.</i> (2004)
Scarto organico	0,12	35	Liebetrau <i>et al.</i> (2004)
Gelatina	0,65	55	Flotats <i>et al.</i> (2006)
Carta	0,036	35	Vavilin <i>et al.</i> ,(2004)
Cartone	0,046	35	Vavilin <i>et al.</i> ,(2004)
Giornale	0,057	35	Vavilin <i>et al.</i> ,(2004)
Scarti di cucina	0,55	37	Vavilin <i>et al.</i> ,(2004)
Fango primario	0,99	35	Ristow <i>et al.</i> , (2006)

Tab.1.3 – Costanti di idrolisi riportate in letteratura per macromolecole e substrati organici composti

1.3.2 Acidogenesi

Gli intermedi solubili generati nella fase di idrolisi vengono utilizzati come fonte di carbonio ed energia dai batteri acidogeni che generano come prodotti di fermentazione acidi grassi volatili a corta catena (valerato, butirrato, propionato, acetato, formiato), anidride carbonica, idrogeno e alcoli (etanolo, metanolo, glicerolo). A seconda delle condizioni di pH, temperatura, pressione parziale di idrogeno gassoso, si sviluppano consorzi batterici diversi con produzione di miscele di acidi organici e alcoli diversi (es. Tab. 1.4) che vengono utilizzati dai batteri acetogeni nella fase successiva della digestione anaerobica.

Reazione acidogenica		Prodotto	Condizioni
$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O$	→	$2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 4 H_2$	Basso H_2
$3 C_6H_{12}O_6$	→	$4 CH_3CH_2COOH + 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 2 H_2O$	Qualsiasi H_2
$C_6H_{12}O_6$	→	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2 CO_2 + 2 H^+$	Basso H_2
$C_6H_{12}O_6$	→	$2 CH_3CHOHCOOH$	Qualsiasi H_2

Tab. 1.4 – Possibili prodotti finali a partire da glucosio in ambiente anaerobico a diverse pressioni parziali di idrogeno (Malpei e Gardoni, 2010)

Pressioni parziali elevate di idrogeno inibiscono la microflora acetogenica, mentre basse pressioni di idrogeno favoriscono la produzione di acido acetico rispetto ad alcoli ed acido lattico. L'acidogenesi è la fase più veloce del processo di digestione anaerobica.

1.3.3 Acetogenesi

I batteri acetogeni trasformano gli acidi grassi volatili e gli alcoli prodotti nella fase acidogena in acido acetico (CH_3COOH), idrogeno (H_2) e anidride carbonica (CO_2). Le principali reazioni coinvolte nel processo di acetogenesi sono riassunte nella Tabella 1.5.

Substrato	Reazione chimica		
Acido propionico	$CH_3CH_2COO^- + 3 H_2O$	→	$CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3 H_2$
Acido butirrico	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2 H_2O$	→	$2 CH_3COO^- + H^+ + 2 H_2$
Acido lattico	$CH_3CHOHCOO^- + 2 H_2O$	→	$CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2 H_2$
Etanolo	$CH_3CH_2OH + H_2O$	→	$CH_3COO^- + H^+ + 2 H_2$

Tab. 1.5 – Principali reazioni secondarie di acetogenesi in ambiente anaerobico

Sebbene modeste quantità di acido acetico si formino durante la fase acidogenica, la maggior parte viene prodotta a partire dagli acidi grassi volatili a corta catena da 2 classi di batteri: produttori obbligati di idrogeno, che ossidano gli acidi grassi producendo H_2 e CO_2 , e omoacetogeni, che producono acido acetico utilizzando H_2 e CO_2 e competono con i batteri metanogeni idrogenotrofi (Stams *et al.*, 2000). Carichi organici elevati portano ad una elevata attività metabolica da parte dei batteri acidogeni e un conseguente aumento di idrogeno e acido acetico: in tal caso i batteri acetogeni subiscono una inibizione da prodotto e un abbassamento del pH che porta all'accumulo di acido propionico e acidi grassi a catena lunga, nonché all'inibizione da pH dei batteri metanogeni, andando a compromettere la simbiosi tra i vari attori del processo di digestione anaerobica.

1.3.4 Metanogenesi

La metanogenesi, l'ultima fase della DA, è compiuta da microorganismi appartenenti del dominio degli *Archaea*, in particolare del Regno dei *Euryarchaeota*, microorganismi filogeneticamente distinti dal dominio *Bacteria*, con caratteristiche fisiologiche peculiari differenti dai batteri. I cinque ordini di *Archaea* metanogeni sono: *Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanomicrobiales*, *Methanopyrales* e *Methanosarcinales*. I metanogeni sono generalmente classificati in 2 classi, in base ai substrati principali presenti nel processo di digestione anaerobica: i metanogeni acetoclasti, che producono metano a partire dall'acido acetico, e i metanogeni idrogenotrofi, che utilizzano come substrato della reazione H_2 e CO_2 . Ad oggi, solo i microorganismi dell'ordine dei *Methanosarcinales* possono fermentare l'acido acetico in CO_2 e CH_4 e crescere su metanolo, metiltioli e metilammine come uniche fonti di carbonio (Tahuer, 1998). Anche l'acido formico può essere utilizzato come substrato per la metanogenesi, sebbene esso sia presente in concentrazioni molto basse negli ambienti anaerobici, in quanto il formiato è una molecola molto reattiva (Boone *et al.*, 1993). Nella tabella 1.6 è riportata la classificazione dei batteri metanogeni, mentre in tabella 1.7 sono riassunte le principali proprietà di alcuni metanogeni. Nella tabella 1.8 sono riportate le principali reazioni metanogeniche presenti nei processi di digestione anaerobica, infine in tabella 1.9 sono riportate i dati cinetici di diversi batteri metanogeni (Demirel e Scherer, 2008).

Classification of methanogenic bacteria

Class I. Methanobacteria (known to grow on H₂/CO₂ and formate as C source)

Order I. Methanobacteriales

Family I. Methanobacteriaceae

Genus I. Methanobacterium

Genus II. Methanobrevibacter

Genus III. Methanosphaera

Genus IV. Methanothermobacter

Family II. Methanothermaceae

Genus I. Methanothermus

Class II. Methanococci (known to grow on H₂/CO₂ and formate as C source)

Order I. Methanococcales

Family I. Methanococcaceae

Genus I. Methanococcus

Genus II. Methanothermococcus

Family II. Methanocaldococcaceae

Genus I. Methanocaldococcus

Genus II. Methanotorris

Class III. Methanomicrobia (known to grow on H₂/CO₂ and formate as C source)

Order I. Methanomicrobiales

Family I. Methanomicrobiaceae

Genus I. Methanomicrobium

Genus II. Methanoculleus

Genus III. Methanofollis

Genus IV. Methanogenium

Genus V. Methanolacinia

Genus VI. Methanoplanus

Family II. Methanocorpusculaceae

Genus I. Methanocorpusculum

Family III. Methanospirillaceae (known to be hydrogenotrophic)

Genus I. Methanospirillum

Order II. Methanosarcinales (known to be acetato- and methylotrophic)

Family I. Methansarcinaceae

Genus I. Methanosarcina

Genus II. Methanococcoides

Genus III. Methanohalobium

Genus IV. Methanohalophilus

Genus V. Methanolobus

Genus VI. Methanomethylovorans

Genus VII. Methanimicrococcus

Genus VIII. Methanosalsum

Family II. Methanosaetaceae

Genus I. Methanosaeta

Tab. 1.6 – Classificazione dei batteri metanogeni (Demirel e Scherer, 2008; Whitman et al., 2001; Garrity et al., 2004)

Species	Morphology	Cell width/length (µm)	Substrate	Optimal temperature (°C)	Optimum pH range
Methanobacterium bryantii	Long rods to filaments	0.5–1.0/1.5	H ₂ /CO ₂	37	6.9–7.2
Methanobacterium formicicum	Long rods to filaments	0.4–0.8/2–15	H ₂ /CO ₂ , formate	37–45	6.6–7.8
Methanobacterium thermoalcaliphilum	Rods	0.3–0.4/3–4	H ₂ /CO ₂	58–62	8.0–8.5
Methanothermobacter Thermoautotrophicum	Long rods to filaments	0.3–0.6/2–7	H ₂ /CO ₂	65–70	7.0–8.0
Methanothermobacter wolfeii	Rods	0.4/2.4–2.7	H ₂ /CO ₂	55–65	7.0–7.5
Methanobrevibacter smithii	Short rods, short chains	0.6–0.7/1.0–1.5	H ₂ /CO ₂ , formate	37–39	-
Methanobrevibacter ruminantium	Short rods, short chains	0.7/ 0.8–1.7	H ₂ /CO ₂ , formate	37–39	-
Methanothermus fervidus	Short rods	0.3–0.4/1–3	H ₂ /CO ₂ , formate	83	<7.0
Methanothermococcus thermolithotrophicus	Regular to irregular cocci	-	H ₂ /CO ₂ , formate	65	-
Methanococcus voltaei	Regular to irregular cocci	1.5 (diameter)	H ₂ /CO ₂ , formate	35–40	6.0–7.0
Methanococcus vannielii	Regular to irregular cocci	1.3 (diameter)	H ₂ /CO ₂ , formate	65	7–9
Methanomicrobium mobile	Short rods	0.7/1.5–2.0	H ₂ /CO ₂ , formate	40	6.1–6.9
Methanolacinia paynteri	Short irregular rods	0.6/1.5–2.5	H ₂ /CO ₂	40	7.0
Methanospirillum hungatei	Regular curved rods to long spiral filaments	0.5/7.4	H ₂ /CO ₂ , formate	30–40	-
Methanosarcina acetivorans	Irregular cocci	-	Methanol, acetate	35–40	6.5
Methanosarcina barkeri	Irregular cocci, forming irregular packets	-	H ₂ /CO ₂ , methanol, methyamines, acetate	35–40	5–7
Methanosarcina mazeii	Irregular cocci, forming cysts and packets	-	Methanol, methyamines, acetate	30–40	6–7
Methanosarcina thermophila	Irregular cocci, forming aggregates	-	H ₂ /CO ₂ , methanol, methyamines, acetate	50	6–7
Methanococcoides methylutens	Irregular cocci	0.8–1.2 (diameter)	Methanol	42	7.0–7.5
Methanosaeta concilii (soehngenii)	Rods	0.8 9 2.5–6.0 (dimensions)	Acetate	35–40	7.0–7.5
Methanosaeta thermophila	Rods	0.8–1.3 9 6.0 (dimensions)	Acetate	55–60	7

Tab. 1.7 – Caratteristiche generali di alcuni batteri metanogeni (Demirel e Scherer, 2008; Boone et al., 1993)

1.	Hydrogen $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
2.	Acetate $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
3.	Formate $4 \text{ HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
4.	Methanol $4 \text{ CH}_3\text{OH} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
5.	Carbon monoxide $4 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ H}_2\text{CO}_3$
6.	Trimethylamine $4 (\text{CH}_3)_3\text{N} + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 9 \text{ CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ NH}_3$
7.	Dimethylamine $2 (\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ NH}_3$
8.	Monomethylamine $4 (\text{CH}_3)\text{NH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 4 \text{ NH}_3$
9.	Methyl mercaptans $2 (\text{CH}_3)_2\text{S} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$
10.	Metals $4 \text{ Me}^0 + 8 \text{ H}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow 4 \text{ Me}^{++} + \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

Tab. 1.8 – Principali reazioni metanogeniche nei processi di DA

Bacteria	μ_{max} (h^{-1})	K_s (mM)
<i>M. concilii</i>	0.032 ^a	1.5
<i>M. mazeii</i>	0.06 ^a	3.6
<i>Methanosarcina Barkeri</i>	0.019 ^b	–
	–	3
	0.023	320 (as mgCOD/l)
<i>Methanosarcina</i> sp. MSTA-1	0.050–0.055	–
<i>Methanobacterium formicicum</i>	0.053	–
	0.082	
<i>Methanosarcina</i> spp.	0.044–0.064	6.5–24.7
<i>Methanosarcina</i> CALS-1	0.058	–
<i>Methanosarcina thermophila</i>	0.058	288 (as mgCOD/l)
<i>Methanosarcina</i> CHT155	0.085	614 (as mgCOD/l)
<i>Methanosaeta</i>		
<i>M. soehngeni</i>	0.08–0.29 (day^{-1})	0.4–0.7
<i>M. concilii</i>	0.21–0.69 (day^{-1})	0.8–1.2
<i>Methanospirillum hungatei</i>	0.053	–
<i>Methanobacterium bryantii</i> M.o.H.	0.029	–
<i>Methanomicrobium paynteri</i>	0.144	–

Tab. 1.9 – Costanti cinetiche di batteri metanogeni

I metanogeni acetoclasti sono anaerobi obbligati; i batteri filamentosi acetoclasti sono favoriti a basse concentrazioni di acido acetico, mentre tendono a scomparire ad alte concentrazioni di ammoniaca e solfuri, come per esempio nelle deiezioni bovine. Alte concentrazioni di acetato favoriscono i microorganismi del genere *Methanosarcina* che tendono a formare flocculi irregolari, che sembrano proteggere le cellule da condizioni ambientali di stress chimico. In condizioni termofile sono favoriti invece batteri idrogenotrofi a bastoncino o cocchi del genere *Methanosarcina*, mentre sono assenti microorganismi del genere *Methanosaeta* (Karakashev *et al.*, 2005).

I meccanismi biochimici che portano alla produzione di metano sono estremamente conservati e presentano vie metaboliche e co-fattori caratteristici presenti unicamente negli *Archaea* metanogeni. Il metabolismo energetico può essere riassunto in due parti principali: una parte ossidativa in cui il cui co-enzima M (H-S-CoM, 2-tioetansulfonato) e il co-enzima B (H-S-CoB, 7-tioeptanoiltreoninfosfato) sono ossidati nell'eterosolfuro CoM-S-S-CoB ed una parte riducente in cui i due coenzimi M e B vengono nuovamente ridotti (Fig. 1.3). Nella parte ossidativa i coenzimi M e B vengono ossidati da monossido di carbonio (CO), acetato (CH₃COOH) o composti con gruppi metilici (CH₃-X) come metil-tioli, metil-ammine o metil-alcoli che vengono utilizzati come accettori finali di elettroni e si ottiene metano come prodotto di scarto, che viene espulso dalla cellula in quanto dotato di una discreta permeabilità nella membrana plasmatica. Nella parte riducente invece, i coenzimi M e B fungono da accettori di elettroni accoppiati alla fosforilazione di ADP in

ATP a partire da idrogeno (H_2), acetato, acetil-CoA, propanolo, etanolo o altre fonti di carbonio (Tahuer, 1997).

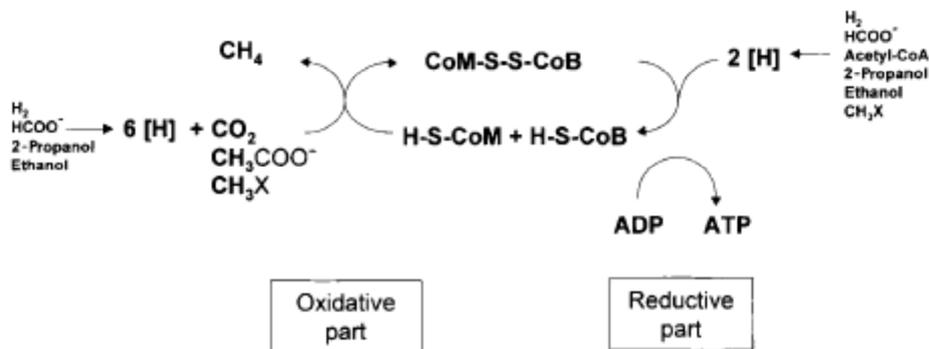


Fig. 1.3 – *Metabolismo energetico degli Archaea metanogeni (Tahuer, 1998).*

1.4 PROCESSI INDUSTRIALI DI DIGESTIONE ANAEROBICA

L'industrializzazione del processo di digestione anaerobica è stato tentato in Italia già negli anni Settanta, ma a causa del basso prezzo di produzione di energia da combustibili fossili il settore non ha avuto sviluppi considerevoli. L'economicità del processo è migliorata negli ultimi anni grazie agli incentivi nazionali in diversi paesi europei nella direzione degli obiettivi comunitari del 20:20:20, volti ad sostenere e favorire la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili a discapito delle energie fossili importate dall'Africa e dall'Asia. In questo paragrafo verranno descritti le tipologie di substrati utilizzabili nei processi industriali di digestione anaerobica, le tipologie impiantistiche, le caratteristiche del digestato in uscita e i principali parametri di controllo di processo. Nella sezione 1.4.5 verrà infine descritto un impianto industriale tipo da 999 kW, dove si è svolto principalmente il lavoro per il progetto di Dottorato.

1.4.1 Tipologia di substrati

La variabilità stagionale e la densità energetica per unità di massa sono i due aspetti più problematici delle biomasse, paragonate ad altre fonti rinnovabili di energia. La possibilità di disporre di matrici di qualità buona e costante nel tempo e in quantità sufficiente per garantire il funzionamento dell'impianto alla massima potenza è un requisito fondamentale per la produttività e l'economicità di un impianto di biogas. Questi impianti utilizzano principalmente una tecnologia *wet*, cioè con un tenore di sostanza secca non superiore al 10%: in queste

condizioni si ottengono ottime rese di conversione delle biomasse in biogas e possono essere trattate matrici di diverso tipo (insilati, reflui zootecnici, scarti dei processi di macellazione, FORSU, scarti organici del settore agro-industriale in genere).

Nella progettazione di un impianto industriale di digestione anaerobica le principali caratteristiche che vanno prese in considerazione in fase di studio di fattibilità sono:

- Quantità e disponibilità nel corso dell'anno
- Trasporto e possibilità di stoccaggio
- Costi di produzione o di approvvigionamento
- Trattabilità del materiale (palabile, pompabile, miscelabilità)
- Presenza e quantità di inerti
- Potenziale di produzione di biogas e digeribilità
- Cinetica di fermentazione
- Rapporto C/N

Le matrici in ingresso principalmente utilizzate negli impianti visionati che saranno trattate nei paragrafi seguenti sono colture dedicate, liquami e sottoprodotti agro-industriali

1.4.1.1 Colture dedicate

Le colture dedicate sono biomasse coltivate appositamente per scopi energetici. Queste biomasse sono solitamente raccolte in un breve lasso di tempo nel corso dell'anno e vengono conservate come insilati. Per quanto riguarda le colture dedicate prenderemo come esempio il mais, che presenta caratteristiche ideali per i processi di digestione anaerobica ed è la coltura principalmente adottata negli impianti presi in esame.



Figura 1.4 - Operazione di trinciatura del mais

Altre colture dedicate utilizzate sono il sorgo, il triticale, il miglio, la segale, l'orzo e il loietto. Queste colture differiscono dal mais per tempi di semina, raccolta, concimazione, irrigazione, produttività, composizione, resa in biogas, tutte caratteristiche di cui si deve tener conto durante la progettazione dell'impianto. La tecnica dell'insilamento permette una efficace conservazione di tutte queste matrici, tecnica maturata negli ultimi decenni nel settore zootecnico. Presupposti fondamentali per l'insilamento sono un contenuto in acqua e caratteristiche della sostanza

organica tali da permetterne la fermentazione con conseguente acidificazione ad opera di batteri lattici che rendono il materiale stabile per 24-36 mesi.

La pianta intera viene trinciata ad una altezza da terra che dipende dalla coltura, per prevenire la presenza nel raccolto di terra o detriti che possono causare danni alle apparecchiature. Nel caso del mais l'operazione viene eseguita a 30 cm da terra, lasciando la base dello stocco in campo, la parte più lignificata della pianta (Fig. 1.4). Le trincee di ultima generazione sono in grado di lavorare fino a 12 file contemporaneamente (9 metri di larghezza) ad una grandezza di 4-5 mm, pezzatura ideale per i sistemi di caricamento e soprattutto per il processo di digestione anaerobica. Le macchine moderne possiedono inoltre un sistema di schiacciamento della granella per facilitarne la fermentazione negli impianti di biogas. Un'ulteriore possibilità in fase di trinciatura è l'utilizzo di additivi microbiologici o preparati enzimatici in grado di predigerire le parti fibrose della pianta nei primi giorni di insilamento, aumentando il potenziale di metanazione delle biomasse grazie all'aumento della biodisponibilità di macromolecole come la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina.

Una volta effettuata la trinciatura o lo sminuzzamento della matrice ad una pezzatura adatta all'insilamento, si procede a riempire la trincea con livelli successivi di circa 10 cm di spessore. Tra un livello e il successivo si provvede allo schiacciamento della biomassa con macchine agricole pesanti per evitare la presenza di aria che causi processi biochimici aerobi indesiderati che inficerebbero la conservazione del materiale. Una volta completato il riempimento si posizionano dei teli impermeabili volti a riparare la biomassa dagli agenti atmosferici e dagli animali, fissati con sacchi di sabbia o pesi in modo che non vengano sollevati dal vento. L'insilamento deve essere completato entro 3-4 giorni dalla trinciatura per una conservazione ottimale. La minima aria presente permetterà una prima veloce fermentazione che, portando il pH intorno a valori acidi (<4,0), preverrà ulteriori fermentazioni indesiderate. La trincea è pronta per l'utilizzo dopo circa 25-30 giorni dall'insilamento, viene aperta su un lato e utilizzata costantemente per evitare l'eccessivo essiccamento del fronte o la formazione di muffe in periodi umidi. In caso di presenza di un cappello nello strato alto del trinciato ricco di muffe, è bene che esso venga scartato per evitare di introdurre microorganismi che producono sostanze antibiotiche e competono per i substrati con i batteri acidogeni e metanigeni. La corretta conservazione delle biomasse incide notevolmente sulla salute dell'impianto e sul conto economico, in quanto se il materiale non è conservato correttamente si possono avere perdite fino al 25-30% in termini di resa energetica.

PARAMETRO	VALORE	DESCRIZIONE
Sostanza secca (SS) (% tal quale)	34,92	Indicatore della percentuale in massa di solidi nella matrice
Sostanza organica (%SS)	94,5	Indicatore della frazione organica dei solidi, potenzialmente degradabili
Ceneri (%SS)	5,47	Indica la frazione di solidi non organici, principalmente sali
Estratto etereo (%SS)	3,90	Indica la quantità di grassi presenti nella matrice. Vengono trasformati in acidi grassi e quindi metano nei processi di DA
NDF (%SS)	44,5	Indica le quantità di fibre (cellulosa, emicellulosa e lignina)
ADF (%SS)	23,8	Indica la quantità di fibre estraibile in ambiente acido (cellulosa e lignina)
NFC (%SS)	39,5	Indica la quantità di carboidrati non strutturali (amido, pectine, polialcoli) che vengono quindi trasformati in energia nella DA
Amido (%SS)	30,43	Indica la quantità di amido, il principale carboidrato di riserva nelle piante, una delle principali molecole catabolizzate nella DA
pH	3,97	Indice dell'acidità e dello stato di conservazione dell'insilato
Acidi grassi a catena corta (%SS)	14,23	Indice della fermentazione avvenuta nella trincea durante la conservazione dell'insilato
Azoto totale (%SS)	0,8	Indicatore della quantità di azoto, che deve essere in rapporti ottimali nei processi di DA con gli altri macroelementi

Tabella 1.10 - Cartellino di analisi di un insilato di mais del 2011 in provincia di Cremona

Considerando che un impianto di biogas da 999 kW necessita di circa 15000-18000 tonnellate all'anno di biomasse, variabili a seconda della qualità del prodotto, e che il costo del mais pronto all'utilizzo in trincea variava nel 2012 tra i 50 e gli 80 euro/ton (comunicazioni clienti), si possono avere perdite dell'ordine di diverse decine di migliaia di euro causati da una conservazione non corretta. Si deve inoltre ricorrere ad additivi o sottoprodotti per sopperire alla mancanza di energia a disposizione dalle biomasse o per eventuali problemi biologici dovuti all'introduzione di un prodotto qualitativamente non ottimale che peggiorano ulteriormente il conto economico.

In tabella è riportato un esempio di un cartellino di analisi (Tab. 1.10) che viene effettuato all'insilato pronto per l'utilizzo. Nella prima colonna è riportato il parametro, nella seconda il valore, nella terza la descrizione del parametro. Questa caratterizzazione dei parametri chimico-fisici permette di prevedere la qualità del prodotto a disposizione, in modo da correggere il procedimento di insilamento nelle campagne successive e valutare la potenziale resa energetica della biomassa in alimentazione all'impianto.

1.4.1.2 Deiezioni zootecniche

Le deiezioni zootecniche sono un importante fonte di alimentazione per gli impianti di biogas a livello nazionale; il settore si è infatti storicamente sviluppato per ricavare energia dal trattamento

di tali matrici prevenendo il rilascio di gas inquinanti in atmosfera (CH₄, CO₂, NH₃ e N₂O). Le deiezioni sono caratterizzati da potenziali di metanazione relativamente bassi se paragonati a insilati o biomasse con percentuali di sostanza organica più elevate, ma contribuiscono notevolmente al mantenimento di pH leggermente basici, che favoriscono i processi di metanogenesi e aumentano l'alcalinità del digestante, quindi il potere tampone dello stesso. Sono matrici altresì generalmente ricche di microelementi e contribuiscono alla carica batterica metanogena nei digestori, tanto è vero che i liquami sono utilizzati in fase di avviamento degli impianti per riempire i digestori e favorire le condizioni ottimali per la digestione anaerobica.

La qualità delle deiezioni dipende fortemente dai capi allevati, dallo stadio di crescita, dall'alimentazione e dal tipo di stabulazione. Le deiezioni prodotte da diversi tipi di allevamento sono stati ampiamente studiati e sono presenti in letteratura dati e tabelle con le quali si possono prevedere con un buon grado di precisione la quantità annuale di deiezioni e la loro qualità. Nella tabella sottostante (Tab. 1.11) sono riassunti alcuni dati riguardanti la produzione di liquami bovini da vacche da latte stabulate su grigliato con i relativi potenziali di metanazione.

Capo (peso vivo)	Quantità (m ³ /anno/capo)	% ss	% so (% ss)	N (% ss)	Potenziale metanazione (NI biogas/kg tq)
Vitelli	2-3,5	13-16%	70-80%	2-3%	30-40
Vacche da rimonta (300 kg)	6-10	10-12%	80-90%	1-2%	10-18
Vacche da latte (500 kg)	13-18	8-10,5%	80-90%	1-2%	10-18

Tabella 1.11 - Caratteristiche liquami bovini

Nella tabella sottostante (Tab. 1.12) è riportato un esempio di analisi su un liquame bovino utilizzato in alimentazione in un impianto industriale. Questa caratterizzazione, come nel caso degli insilati, dei parametri chimico-fisici permette di prevedere la qualità del prodotto a disposizione, come verifica della salute dell'allevamento e per la valutazione della potenziale resa energetica della biomassa in alimentazione all'impianto.

Per assicurarsi di avere una matrice di buona qualità in ingresso all'impianto è necessario limitare l'utilizzo di acque di lavaggio allo stretto necessario, per evitare liquami con percentuali di sostanza secca troppo basse che hanno di conseguenza una bassa resa energetica e diminuiscono i tempi di ritenzione idraulici dell'impianto. Sono da evitare tutti quei liquami che provengono da ambienti o da animali trattati con sostanze potenzialmente battericide (es. antibiotici). Un'ulteriore accortezza è l'utilizzo del liquame nel tempo minore possibile dal momento di produzione, in particolare nei mesi caldi, per evitare che parte dell'energia venga dissipata prima

dell'ingresso nel digestore, con la liberazione di gas inquinanti in atmosfera. La soluzione ideale è prevedere un sistema di raccolta del liquame nei pressi dell'allevamento e il pompaggio quotidiano automatizzato nell'impianto. Per quanto riguarda i costi, negli impianti osservati le aziende hanno i liquami a disposizione come scarto e quindi non si hanno costi di approvvigionamento delle biomasse. Nel caso i liquami vengono portati all'impianto da allevamenti distanti c'è da considerare il costo del trasporto, che con l'aumento dei carburanti incide sempre di più sul contro economico. Sia in termini energetici che economici ha quindi senso approvvigionarsi di liquami da allevamenti che siano presenti nel raggio di massimo 20-25 km dall'impianto.

PARAMETRO	VALORE	DESCRIZIONE
Sostanza secca (SS) (% tal quale)	10,3	Indicatore della percentuale in massa di solidi nella matrice
Sostanza organica (%SS)	83,7	Indicatore della frazione organica dei solidi, potenzialmente degradabili
Ceneri (%SS)	16,2	Indica la frazione di solidi non organici, principalmente sali
pH	3,97	Indice del potere tampone del liquame
Azoto totale (% tal quale)	0,28	Indicatore della quantità di azoto, che deve essere in rapporti ottimali nei processi di DA con gli altri macroelementi

Tabella 1.12 - Cartellino di analisi di un campione di liquame bovino in provincia di Cremona

1.4.1.3 Sottoprodotti

Secondo il D.lgs. 205/2010, che ha modificato la Parte IV del D.lgs. 152/2006 introducendo l'art. 184-bis, è definito sottoprodotto (e non rifiuto) una materia generata da un processo produttivo se sussistono le seguenti condizioni:

1. è originato da un processo di produzione di cui costituisce parte integrante, ma il cui scopo non è la produzione di tale sostanza o oggetto;
2. è certo che la sostanza o l'oggetto sarà utilizzato, nel corso dello stesso o di un successivo processo di produzione o di utilizzazione, da parte del produttore o di terzi;
3. l'utilizzo diretto senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;
4. l'utilizzo è legale senza impatti negativi sull'ambiente e sulla salute umana.

I sottoprodotti di derivazione agro-industriale utilizzabili per processi industriali di digestione anaerobica sono numerosi, un elenco esemplificativo è riportato nella tabella 1.13. Per valutare un sottoprodotto, oltre il potenziale in termini di produzione di biogas, vanno valutati altri aspetti

come disponibilità nell'arco dell'anno, il trasporto, la gestione, la possibilità di immagazzinamento, controindicazioni (es. presenza di sostanze antibatteriche).

Alcuni sottoprodotti di origine vegetale sono spesso stagionali, come per esempio gli scarti della produzione dell'olio di oliva (sanse, acque di vegetazione), del vino (vinacce), dell'industria conserviera (bucchette di pomodoro, scarti della frutta e degli ortaggi). Altri sottoprodotti, sebbene siano stagionali, possono essere conservati con costi relativamente contenuti, come ad esempio le polpe surpressate di barbabietola, principale scarto della produzione dello zucchero bianco, le quali vengono insilate come le colture dedicate e si conservano per lunghi periodi.

Gruppi di sottoprodotti		Sostanza secca (%tq)	Sostanza organica (%SS)	Potenziale biogas (Nm ³ /ton SO)
Sottoprodotti agro-industriali	Vinacce	40-50	80-95	600-700
	Polpa di mela	2-3	95	500
	Scarti frutta	9,7-18,5	92-95,7	500-600
	Scarti patate	16,6-30,3	91,1-97,2	500-600
	Bucchette di pomodoro	27-35	96-97	300-400
	Melasso	77-90	85-95	300-700
	Pannello di colza	90-91	93-94	700
	Scarti di mais dolce	15,9-18,5	96-97	450-550
	Pannello semi oleosi	92	97	900
	Polpa di frutta	2-3	95	300-700
	Farina di frumento	88	96	700
	Glicerina grezza	98	90-93	700-1100
	Paglia di cereali	86	89-94	350-400
	Paglia di mais	86	72	350
	Paglia di riso	25-50	70-95	300
Scarti animali	Macinato di carne e ossa	8-25	90	800-1200
	Contenuto stomacale suini	12-15	80-84	300-400
	Contenuto ruminale non trattato	12-16	85-88	300-600
	Contenuto ruminale pressato	20-45	90	1000-1100
Rifiuti organ.	Pane essiccato	65-90	96-98	800-1200
	Avanzi ristorazione	9-37	75-98	400-1000
	Miscela di grassi	99,9	92	970-980

Tab. 1.13 – Sottoprodotti agroindustriali, animali e rifiuti (Deublein e Steinhauser, 2011; AAVV., 2011)

Alcune possibili controindicazioni nell'utilizzo di sottoprodotti possono essere:

- costi elevati di trasporto
- veloce deperibilità
- presenza di alti contenuti in ceneri

- rapporto C/N non bilanciato
- costi elevati per il caricamento ed usura degli organi meccanici

Sottoprodotti ad alto contenuto energetico, come la glicerina, il melasso o gli scarti della produzione delle farine vegetali, sono invece ottimi integratori nelle ricette in alimentazione perché sono prodotti relativamente facili da gestire e con una scarsa variabilità nella qualità e possono aiutare nella gestione di impianto come additivi energetici in caso di cali di produzione o scarsità di approvvigionamento di biomasse.

Formano categorie a parte i sottoprodotti di origine animale e i rifiuti. Sebbene entrambe queste categorie siano interessanti dal punto di vista tecnico date le ottime potenzialità in termini di produzione di biogas e siano già presenti impianti industriali alimentati con tali biomasse, ci sono dei vincoli normativi più stringenti rispetto ai sottoprodotti. In particolare, i sottoprodotti di origine animale (SOA) possono creare problemi per la salute umana, perciò gli impianti industriali che utilizzano questi materiali devono essere autorizzati ai sensi del Regolamento CE 1069/09. In particolare i SOA di categoria 2 debbono subire un trattamento di igienizzazione a 133°C, 3 bar per 20 secondi, mentre i SOA di categoria 3 devono essere pastorizzati a 70°C per 1 ora.

1.4.1.4 Stima del potenziale in produzione di biogas

Un parametro fondamentale di valutazione per verificare la fattibilità di un impianto industriale di digestione anaerobica per la produzione di biogas è la massima quantità di metano producibile dalle biomasse a disposizione. In conformità a questo si possono calcolare le produzioni annue di metano, i ricavi potenziali dalla vendita diretta o dalla sua trasformazione in energia elettrica e di conseguenza studiare il progetto in termini tecnici ed economici. Questa valutazione deve essere fatta in modo accurato e cautelativo tanto più le biomasse in questione possono variare in termini quantitativi e qualitativi a causa di:

- clima
- regione geografica
- specie della biomassa
- modalità di raccolta (colture dedicate) o di processamento (sottoprodotti)
- modalità di stoccaggio
- modalità di caricamento all'impianto

A questi fattori si aggiungono potenziali sinergie positive o negative dovute alla co-digestione di 2 o più biomasse contemporaneamente nello stesso fermentatore. Maggiore quindi è il database di dati a disposizione, migliore sarà la stima della produzione di metano.

I metodi più utilizzati per la stima della produzione di metano di una biomassa sono due, il calcolo da analisi chimiche o test di fermentazione. Entrambi permettono di ottenere una stima della quantità di metano massima ottenibile in termini di $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{ton SV}$ e $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{ton tq}$. Questi dati sono fondamentali in fase preliminare per la progettazione di un impianto di biogas perché rappresentano il limite massimo raggiungibile dal processo di digestione anaerobica.

Il calcolo della stima della produzione di metano viene eseguito a partire dalla caratterizzazione delle principali componenti chimiche di una biomassa: proteine, grassi e carboidrati. Il principio si basa sul fatto che ognuna di queste componenti, in funzione del grado di riduzione degli atomi di carbonio contenuti in esse, sia potenzialmente in grado di liberare le quantità di biogas riportate nella Tabella 2.1, Par. 2.2 (Baserga *et al.*, 1998).

Il test di potenziale di biometanazione o BMP (*Bio-methane potential*) viene eseguito tramite la miscela di un inoculo metanogenico opportunamente selezionato con un substrato campione. L'inoculo in particolare deve possedere una buona capacità tampone, una concentrazione di micro e macro-elementi tali da evitare un rallentamento delle cinetiche di produzione di metano dovute a carenze nutrizionali. Il substrato deve essere caratterizzato per il suo contenuto in solidi volatili e deve avere una granulometria adatta al volume di fermentazione. La prova deve essere condotta in parallelo con un controllo negativo per sottrarre la produzione proveniente dall'inoculo e con un controllo positivo per verificare la corretta attività metanogenica dello stesso. Deve essere infine garantito un corretto rapporto tra i solidi volatili del substrato e dell'inoculo (Angelidaki *et al.*, 2009).

1.4.2 Tipologie e configurazioni impiantistiche per la digestione umida

In Europa si osserva una certa variabilità nelle tipologie e configurazioni impiantistiche per processi industriali di DA. La quantità e la qualità delle biomasse presenti, nonché vincoli autorizzativi, condizionano le scelte tecniche a riguardo.

I principali elementi tecnici per la classificazione riguardano il contenuto in sostanza secca, il regime idraulico ed il numero di stadi.

Per quanto riguarda il contenuto in sostanza secca, gli impianti di DA si dividono in digestori ad umido (%SS minore del 10%) o a secco (maggiore del 20%). Essendo l'esperienza del progetto incentrata sui reattori ad umido non verrà descritto il funzionamento dei digestori a secco, utilizzati solitamente nel trattamento dei rifiuti solidi urbani nei sistemi a biocelle.

Il regime idraulico si differenzia principalmente in *batch* (o discontinuo) o continuo. Nei processi *batch* o SBR (*Single Batch Reactor*) il reattore viene caricato all'inizio del ciclo produttivo e il percolato che si produce viene ricircolato nella parte superiore del reattore. Questo sistema determina delle variazioni nella composizione del materiale e di produzione di biogas nel tempo; questo effetto è accentuato perché questa tipologia di reattore viene solitamente applicata a processi a secco dove non sono presenti sistemi di miscelazione (Bolzonella *et al.*, 2006). E' indicato quindi lavorare con più fermentatori in sequenza con cicli sfalsati per garantire produzioni di biogas gestibili. Alla fine del ciclo il reattore viene svuotato, ad eccezione di una piccola quantità di materiale digerito che funge da inoculo; i principali vantaggi dei processi batch sono i bassi costi di investimento e di esercizio, a fronte di elevati costi di manutenzione e sfruttamento non ottimale del potenziale metanigeno della biomassa.

I processi in continuo si basano su un flusso di alimentazione costante in ingresso al fermentatore. Questi sistemi si dividono in base al tipo di miscelazione in reattori PFR (*Plug Flow Reactor*) o CSTR (*Continued Stirred Tank Reactor*). I reattori PFR o a pistone sono caratterizzati da una dimensione prevalente, solitamente la lunghezza. I reattori PFR sono unidirezionali, vengono caricati su un unico lato e il materiale in fermentazione viene spinto verso l'uscita: ogni sezione del reattore può essere quindi assimilata ad un batch. Questa configurazione garantisce velocità di processo maggiori in quanto nelle prime sezioni si hanno carichi organici elevati, mentre in coda la concentrazione di materiale fermentescibile e dei microorganismi diminuisce, favorendo la trasformazione della sostanza organica in biogas. Un ulteriore vantaggio dei sistemi PFR sono i costi di installazione contenuti legati ai volumi di fermentazione contenuti. I principali svantaggi dei sistemi a pistone sono la possibile stratificazione in materiali liquidi, con formazione di strati flottanti e/o depositi che necessitano di interventi periodici di manutenzione. Per garantire l'efficienza del processo parte del digestato in uscita deve essere ricircolato in testa al reattore come fonte di inoculo di microrganismi, è inoltre possibile che si verifichino gradienti di temperatura indesiderati dovuti alle reazioni esoergoniche di idrolisi (Schmidt, 1998).

I reattori CSTR o perfettamente miscelati sono i più comunemente utilizzati nella digestione anaerobica per impianti di trattamento acque o biogas industriale. Sono fermentatori in

calcestruzzo armato o acciaio di forma cilindrica provvisti di sistemi di miscelazione che idealmente garantiscono che la composizione del materiale sia omogenea in ogni punto del digestore, salvo per i fenomeni di deposito del particolato solido. Questi reattori sono di semplice progettazione, possono lavorare a diversi regimi di temperatura con carichi organici solitamente compresi tra 2 e 5 kg SV/m³/d (Piccinini, 2007). I reattori CSTR presentano solitamente una forma schiacciata con rapporto diametro/altezza pari a circa 2, ma esistono anche reattori con rapporto invertito o di forme ovoidali per favorire la miscelazione. L'agitazione meccanica è stata consolidata negli scorsi decenni e garantisce una buona efficienza di conversione dei substrati in biogas. I principali svantaggi dei reattori CSTR sono gli elevati costi di investimento e i costi energetici legati alla miscelazione di grandi volumi.

Una tecnologia di reattori continui è costituita dai reattori ad alto carico, caratterizzati dall'immobilizzazione dei batteri tramite supporti o favorendone la flocculazione. Questa tecnologia permette di lavorare ad alti carichi organici (fino a 20 kgSV/m³/d) grazie alla separazione tra il tempo di ritenzione idraulico (HRT, *hydraulic retention time*) e il tempo di ritenzione dei solidi (SRT, *solid retention time*). Questi sistemi sono particolarmente utili per il trattamento di materie prime con basso contenuto in sostanza secca e ricche in molecole solubili (es. siero di latte, acque di vegetazione olearia). La controindicazione di questi sistemi è la insufficiente capacità di digestione di materiale particolato, dovuta alla conformazione del reattore che presenta bassi tempi di ritenzione idraulici e assenza di miscelazione meccanica. Alcuni esempi di reattori ad alto carico sono (i) i reattori PBR (*Packed Bed Reactor*) o a letto impaccato, nei quali i batteri formano biofilm microbici su supporti in plastica o ceramici, (ii) i reattori UASB (*Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*), in cui la biomassa si presenta sotto forma di flocculi o granuli tende a sedimentare e la biomassa da trattare viene pompata dal basso verso l'alto, (iii) reattori MBR (*Membrane Bio-Reactor*), dati dalla combinazione di processi di filtrazione accoppiati alla bioconversione da parte di microrganismi di sostanze disciolte nell'acqua, utilizzato per scarichi ricchi in sostanze inquinanti.

Tra i reattori in continuo sono da citare i lagoni coperti, vasche interraste con rivestimenti plastici che impermeabilizzano il terreno dotate di teli per il recupero del biogas. I lagoni sono una tecnologia semplice e con basso costo di investimento, utilizzati per trattare quantità importanti, nell'ordine delle centinaia di m³/h, di acque reflue con basso tenore di sostanza secca. In assenza di miscelazione si hanno basse rese di conversione dell'organico in biogas e la tendenza alla formazione di depositi del materiale sospeso.

1.4.3 Parametri di controllo

La gestione di impianti di biogas ha come scopo principale massimizzare la produzione di metano a partire dalle biomasse a disposizione; mantenere un processo biologico stabile ed equilibrato è uno dei prerequisiti per ottenere tale obiettivo (Boe *et al.* 2010). In questo paragrafo verranno descritti i principali parametri per il controllo della stabilità biologica di processi di digestione anaerobica industriale.

1.4.3.1 Qualità e quantità del biogas

Un primo indice dell'andamento del processo è la qualità del biogas prodotto. Dalla prima produzione di gas in fase di avviamento di impianto, in base al tipo di substrato e all'inoculo, si avranno delle variazioni transitorie nella percentuale dei gas presenti nello spazio di testa, che si stabilizzeranno quando l'impianto raggiunge condizioni stazionarie.

In condizioni di processo ottimali per la digestione anaerobica, la percentuale di metano dipende dal grado di riduzione della sostanza organica in alimentazione. Valori tipici per cereali insilati sono 50-55%, mentre per i liquami o sostanze ricche in grassi e proteine sono 55-65%. L'altra frazione principale del biogas è composta dall'anidride carbonica, che viene riscontrata a concentrazioni comprese tra il 35% e il 50% in volume, proporzionalmente al grado di ossidazione del carbonio nella biomassa.

Normalmente il metano rimane in concentrazioni superiori di almeno 2 punti percentuali rispetto all'anidride carbonica: se si nota una concentrazione di metano in diminuzione con un contemporaneo aumento dell'anidride carbonica questo è un primo sintomo dello sbilanciamento della fase di metanogenesi a favore della fase idrolitica. Problemi gravi nel processo possono portare a concentrazioni di metano inferiori al 45-46% con conseguente aumento della CO₂ e riduzione della produzione globale di biogas: questi segnali indicano uno sbilanciamento ancora più marcato verso la fase idrolitica e fanno fronteggiati diminuendo o addirittura sospendendo il carico per il tempo necessario a ristabilire l'equilibrio del processo. L'accumulo di idrogeno gassoso nel biogas è un sintomo analogo all'aumento della percentuale di anidride carbonica, in quanto è un metabolita prodotto in fase acidogena e trasformato dai batteri metanogeni

idrogenoclasti in metano ed è un gas inibente per i batteri acetogeni. Tuttavia, spesso gli analizzatori gas presenti negli impianti non misurano la concentrazione di idrogeno nel biogas.

L'ossigeno è un forte inibitore dei processi di digestione anaerobica, in particolare è un ossidante dei cofattori presenti negli enzimi delle vie metaboliche di produzione del metano nei batteri metanogeni, la sua concentrazione deve pertanto mantenersi in tracce su valori prossimi allo zero. Una piccola percentuale di ossigeno viene comunque mantenuta con pompe desolforatrici per favorire la formazione di un biofilm di batteri desolforatori che crescerà nello spazio di testa dei digestori. Valori ottimali di ossigeno sono compresi tra lo 0,2% e lo 0,8%, da mettere in relazione con la concentrazione di H_2S , il quale per la manutenzione del motore deve essere contenuto entro i 200-250 ppm; valori di concentrazione minori sono ovviamente preferibili. Con l'utilizzo di liquami in fase di avviamento, o con substrati ricchi in proteine, la frazione organica in cui si ha una alta percentuale di zolfo, l' H_2S solitamente raggiunge picchi nell'ordine dello 0,1% in volume, per poi decrescere con la stabilizzazione del processo e la crescita della microflora desolforante.

La quantità di biogas prodotta è un veloce indice per valutare l'andamento complessivo dell'impianto. Escludendo l'ipotesi di perdite di biogas con conseguente diminuzione della portata in ingresso ai sistemi di trattamento (co-generatori o purificazione di biometano), la produzione giornaliera di biogas deve corrispondere con buona approssimazione alla quantità attesa in base alla qualità e alla quantità di biomassa alimentata in impianto. Sebbene le biomasse siano caratterizzate da una certa variabilità, esistono strumenti di previsione trattati nel corso della dissertazione (calcolo potenziale metanigeno, test di BMP, modelli matematici di simulazione di processo) in grado di effettuare dei bilanci di massa con diversi gradi di precisione per verificare se la produzione attesa corrisponde a quella misurata in impianto. Basse produzioni di biogas sono associabili a scarsa qualità delle biomasse in ingresso o a processi biologici di DA disequilibrati.

1.4.3.2 pH, capacità tampone ed acidità totale

Negli ultimi anni sono state messe a punto delle metodiche per valutare la concentrazione di acidi organici e alcalinità e studiati degli indici che tengono conto dei singoli valori di questi parametri, il loro rapporto, insieme al pH tal quale presente nel digestore. Come per la composizione del gas sono stati individuati dei valori medi oltre i quali si può pensare ad una possibile instabilità del processo; è altresì vero che è stato verificato sperimentalmente che ci sono impianti di DA che si attestano su valori considerati anomali ma in cui si riscontra una buona stabilità del processo e

produttività ottimali. Questo dipende dal tipo di microbioma che si viene ad instaurare nell'impianto e che riesce ad autoregolarsi in funzione dei parametri chimici, fisici e biochimici del materiale in ingresso.

Il pH tal quale, gli acidi grassi volatili (VFA in inglese, *Volatile Fatty Acids*, o FOS in tedesco, *Flüchtigen Organischen Säuren*) e l'alcalinità (ALK in inglese, *Alkalinity*, o TAC in tedesco, *Totales Anorganisches Carbonat*) vengono misurati con titolatori semiautomatici o automatici direttamente negli impianti industriali di DA. I titolatori automatici rispetto ai semiautomatici sono caratterizzati da costi superiori ma da una maggiore ripetibilità delle analisi effettuate.

Il pH ottimale per i processi di digestione anaerobica dipende dalla tipologia impiantistica. Se vengono separate le fasi di idrolisi e di metanogenesi, i valori tipici della prima fase sono compresi tra 4,5 e 5,5, mentre la seconda fase tra 7,5 e 8,5. Nei reattori in cui tutte le reazioni avvengono in un unico digestore, il pH si attesta tra 7,3 e 7,8. In generale, un pH in decremento relativamente rapido può essere sintomo di un processo sbilanciato verso la fase di idrolisi in un digestato con scarso potere tampone, un pH in aumento può essere sintomo di un accumulo di sostanze basiche quali l'azoto ammoniacale.

Solitamente durante il decorso del processo di digestione anaerobica si notano variazioni di pH significative solo in un secondo momento rispetto a variazioni del FOS/TAC o VFA/ALK, parametro che viene utilizzato in modo diffuso negli impianti di biogas per monitorare l'equilibrio dei processi microbiologici nei digestori. Singolarmente, il valore di alcalinità è invece indice del potere tampone del digestato. I valori riscontrati sono nell'ordine di 7000-10000 mg CaCO₃ eq./l nei digestori primari, 8000-12000 mg CaCO₃ eq./l nei digestori secondari.

Composto	Unità	Concentrazione
Acido acetico	mg/kg	564
Acido propionico	mg/kg	60
Acido isobutirrico	mg/kg	<50
Acido butirrico	mg/kg	<50
Acido isovalerico	mg/kg	64
Acido valerico	mg/kg	<50
Acido isocapronico	mg/kg	<50
Acido capronico	mg/kg	<50

Tabella 1.14 – Analisi dettagliata degli acidi grassi volatili in un digestato

Il valore di acidità è indice della concentrazione di acidi grassi volatili che si accumulano tra le fasi di idrolisi e di metanogenesi. Valori medi sono nell'ordine di 1000-2000 mg HAc eq./l nei digestori primari, 200-500 mg HAc eq./l nei digestori secondari. Un eccessivo accumulo di acidi organici è indice di processi di idrolisi più veloci dei processi metanogeni. Analisi più dettagliate della

concentrazione dei principali acidi grassi tipici dei metabolismi di acidogenesi in anaerobiosi rivelano maggiori informazioni riguardo il processo di digestione. Un esempio di analisi tramite gascromatografia è riportato in tabella (Tab. 1.14). In un processo stabile si nota principalmente acido acetico; altri acidi, in base al tipo di substrato fornito all'impianto, si formano in percentuali minori del 10% sull'acidità totale, valori maggiori sono indice di cinetiche di inibizione nei passaggi metabolici a monte .

Sul lungo periodo un accumulo eccessivo di acidità può portare ad un abbassamento di pH che inibisce i processi di metanogenesi, che non consumando più acidi grassi volatili contribuiscono all'ulteriore diminuzione della concentrazione idrogenionica in soluzione. Un abbassamento del pH sposta inoltre l'equilibrio del tampone carbonato/bicarbonato verso la forma protonata, con conseguente volatilizzazione di CO₂. Un valore relativamente alto di acidi grassi può essere però sopportato dai batteri metanogeni in presenza di un digestato dotato di un buon potere tampone, che mantiene il pH a livelli stabili, il rapporto FOS/TAC risulta quindi essere un indice efficace nel monitoraggio di impianto. Il metodo di titolazione più diffuso, caratterizzato da una buona affidabilità, una buona ripetibilità, relativamente economico e facile da utilizzare anche da utenti non esperti in analisi chimiche è il metodo FOS/TAC (basato sul metodo di Nordmann). Il metodo si basa sulla teoria degli equilibri acido-base e dei sistemi tampone.

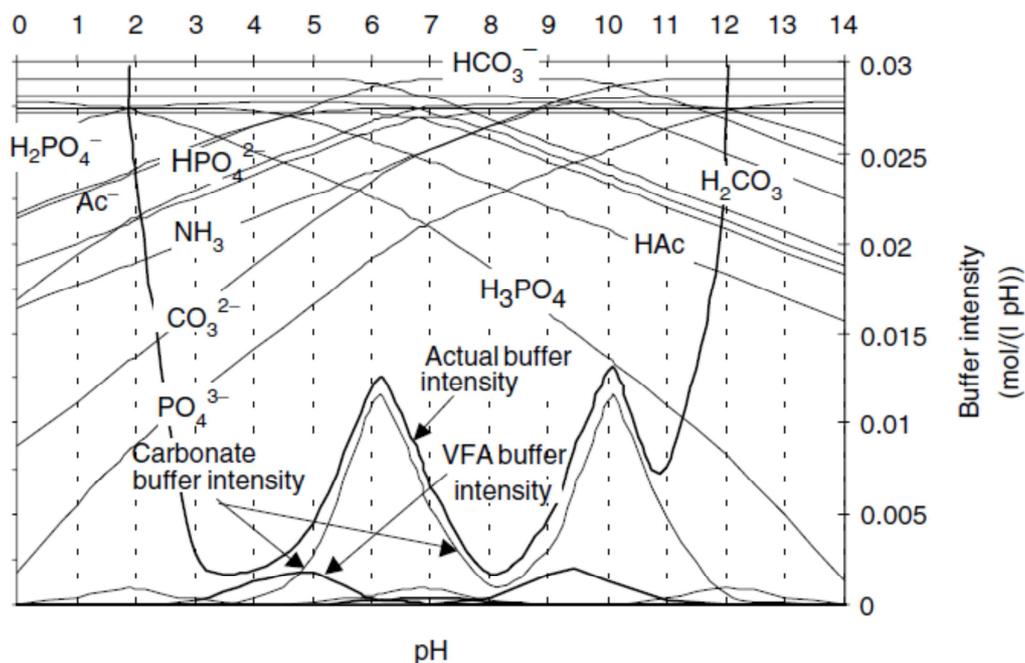


Figura 1.5 - Intensità del buffer in presenza dei diversi sistemi tampone presenti in un digestato (Amani et al., 2011)

I tamponi sono soluzioni in cui sono contemporaneamente presenti un acido e la sua base coniugata e tendono a mantenere il pH costante se si aggiungono acidi o basi alla soluzione. Maggiore è la concentrazione del tampone, maggiore è l'intensità del buffer β , definita come il rapporto tra la quantità di acido (dM_A) o base forte (dM_B) necessaria per generare una variazione di pH (dpH). Un'altra caratteristica dei tamponi è che la capacità del buffer β è tanto più alta quanto più ci si avvicina alla pK del tampone, il valore di pH al quale la concentrazione dell'acido è uguale a quella della base coniugata. In un sistema in cui sono presenti più specie chimiche dotate di un potere tampone, β è direttamente proporzionale alla concentrazione dei singoli tamponi, dipende dalla pK degli stessi, dalla temperatura e dal pH (Fig. 1.5).

I composti che in soluzione contribuiscono al pH e al potere tampone di un digestato sono principalmente i carbonati, che sono solitamente presenti in concentrazioni di un ordine di grandezza maggiore rispetto alle altre specie chimiche, l'ammonio, i fosfati, i solfuri e gli acidi grassi volatili (solitamente raggruppati come un unico composto in quanto caratterizzati da pK_A molto simili). I metodi di titolazione si basano sullo studio dell'interazione dei diversi tamponi per ottenere una misura rapida e attendibile di acidi grassi volatili e alcalinità, in particolare si basano sul volume di acido da aggiungere per abbassare il pH fino a valori noti, prossimi a valori di pK che rendono la lettura più stabile. Questi metodi tuttavia trascurano possibili fattori di interferenza come la volatilizzazione di specie protonate (H_2CO_3 , H_2S) durante la titolazione, la concentrazione salina o la presenza di macromolecole (es. lignina) che possono contribuire agli equilibri acido-base della soluzione.

Il sistema FOS/TAC si basa sull'assunzione che l'alcalinità può essere determinata titolando la quantità di acido forte necessario ad abbassare il pH dal valore di partenza fino ad un valore di 5. A questo valore di pH anche gli acidi grassi cominciano ad esercitare un potere tampone che è però ritenuto trascurabile. La concentrazione di acidi grassi volatili (FOS) è poi calcolata sulla base del volume di acido aggiunto per abbassare ulteriormente il valore del pH da 5 a 4,4, pH al quale si ritiene che il potere tampone dei VFA sia esaurito. È un sistema sufficientemente robusto per la verifica dei parametri di processo direttamente negli impianti, è rapido, economico e totalmente automatizzabile, come dimostrato dalle diverse apparecchiature commercializzate dalle aziende di chimica-analitica che lavorano nel settore del biogas. Valori medi di FOS/TAC in un processo di digestione anaerobica equilibrato sono compresi tra 0,3 e 0,4. Rapporti FOS/TAC maggiori di 0,4 indicano una possibile "indigestione", cioè un accumulo di acidi grassi volatili a scapito di una

diminuzione dell'alcalinità, valori minori di 0,3 indicano che il digestore è capace di sopportare un carico organico volumetrico maggiore.

1.4.3.3 Rapporto C/N e ammoniacale

L'azoto è un componente fondamentale per la crescita microbica e ne va pertanto monitorata la concentrazione. Rapporti ottimali tra carbonio e azoto nelle matrici in ingresso sono compresi tra 15 e 30 (Appels *et al.*, 2011), mentre nel materiale in digestione questo rapporto diminuisce a valori compresi tra 5 e 10, a causa dei flussi di carbonio che escono in fase gas sotto forma di metano e anidride carbonica. La principale forma di azoto inorganico presente in ambiente anaerobico è l'azoto ammoniacale, derivato dall'idrolisi delle proteine. Basse concentrazioni di azoto ammoniacale possono essere limitanti per la crescita microbica di tutti i batteri coinvolti nel processo di digestione anaerobica (Amani *et al.*, 2010), mentre concentrazioni eccessive di azoto ammoniacale inibiscono i processi di digestione anaerobica, in particolare limitando la crescita dei metanogeni acetoclasti. Il meccanismo proposto di inibizione si basa sulla formazione di ammoniaca libera in equilibrio con gli ioni ammonio; l'ammoniaca è in grado di permeare attraverso la membrana plasmatica dei microorganismi causando squilibri nello scambio cationico (Chen *et al.*, 2008). L'inibizione di ammoniaca dipende da (i) la concentrazione di azoto ammoniacale, sono considerati inibenti valori di 1,7-14 g/L a seconda di altri fattori e dalla tolleranza delle diverse specie microbiche, (ii) temperatura, l'equilibrio di reazione si sposta verso l'ammoniaca libera all'aumentare della temperatura, (iii) pH, la formazione di ammoniaca è favorita a pH basici, (iv) presenza di altri ioni, come ad esempio il sodio che funge da antagonista.

1.4.3.4 Micronutrienti

I microorganismi coinvolti nei processi di digestione anaerobica necessitano di concentrazioni minime di metalli coinvolti nelle reazioni biologiche. Ad esempio cobalto, nichel e selenio sono co-fattori fondamentali degli enzimi idrolitici e di ossido-riduzione, carenze in questi elementi possono portare in misura minore ad un rallentamento del processo biologico inficiandone l'efficienza produttiva, in casi più gravi alcuni dei microrganismi sintrofici non riescono a sostenere tassi di crescita sufficienti per il corretto equilibrio delle diverse fasi della digestione anaerobica causando accumulo di acidi grassi volatili e abbassamento del pH con conseguenti cali di

produzione. Nella tabella 1.15 sono riportati alcuni valori minimi di concentrazione riportati in letteratura.

Micro-elemento	Seyfried (1990)	Preißler (2009)	Bischoff (2009)	FNR (2012)
Co	0,003-0,06	0,003-10	0,06	0,12
Ni	0,005-0,5	0,005-15	0,006	0,015
Se	0,08	0,08-0,2	0,008	0,018
Mo	0,005-0,05	0,005-0,2	0,5	0,15
Mn	ND	0,005-50	0,005-50	ND
Fe	1-10	0,1-10	1-10	ND

Tab. 1.15 – Limiti minimi di concentrazione per alcuni microelementi coinvolti nei processi di DA (mg/L).

1.4.4 Descrizione impianti industriali Sebigas

In questo capitolo viene descritto un impianto da 999 kW della Sebigas S.p.A., in particolare verrà descritto nel dettaglio il funzionamento delle singoli unità operative, approfondendo gli aspetti pratici, le possibili problematiche riguardanti la gestione e la sicurezza. Lo standard impiantistico Sebigas (Fig. 1.6) per un impianto da 999 kW si basa su 2 digestori ($\Phi = 22-26$ m, $h = 6-8$ m), di cui un fermentatore primario con soletta, un post-fermentatore con cupola gasometrica.



Figura 1.6 - Schema impiantistico Sebigas: digestore primario solettato (sinistra), post-digestore con cupola gasometrica (destra), sala pompaggio in posizione centrale.

Le biomasse solide o con elevato tenore di sostanza secca vengono introdotte nel digestore primario con un caricatore per dosaggio di solidi. Le biomasse liquide o con basso tenore di sostanza secca vengono invece raccolte in una prevasca e introdotte con l'ausilio di una pompa volumetrica. Il digestato in uscita viene separato in due frazioni: la parte solida viene accumulata in un piazzale, quella liquida in una vasca finale. Il biogas, dopo aver attraversato un sistema di filtrazione, viene deumidificato, pressurizzato e bruciato in un co-generatore CHP (*Combined Heat and Power*) per la produzione di energia elettrica.

1.4.4.1 Digestore primario

Il digestore primario è costituito da una fondazione, una parete verticale cilindrica, una copertura solettata, coibentazione, un sistema di riscaldamento/raffreddamento e agitazione, alloggiamenti per tubazioni e sistemi di miscelazione.



Figura 1.7 - Agitatore fisso ad asse verticale

La fondazione è solitamente interrata di 40 cm, salvo restrizioni valutate in fase autorizzativa per impatto visivo che ne costringono l'interramento parziale. La parete verticale è edificata in gettate di calcestruzzo armato con cemento classe XA1, verificato per ritiro o fessurazioni. Per la messa in opera vengono utilizzati casseri di 2 m fino a raggiungere l'altezza desiderata. Nella gettata sono previsti i fori per il collegamento del sistema di condutture gas, liquido e sistema di riscaldamento. Al centro della costruzione è presente un pilone cilindrico che ha lo scopo di sorreggere il tetto del digestore. La copertura solettata è una delle caratteristiche che contraddistinguono gli impianti Sebigas che permette l'utilizzo di sistemi di miscelazione ad asse verticale. La coibentazione ricopre l'intera struttura per uno spessore di 10

cm circa (in Pianura Padana); essa si posiziona all'esterno della parete verticale e al di sopra della solettatura, sotto lo strato di catramatura impermeabile. La parete di calcestruzzo interna esposta a diretto contatto con il biogas è trattata con apposito rivestimento per abbattere fenomeni di corrosione.

La corretta omogeneizzazione del digestante è garantita da un agitatore verticale a pale, con motore esterno da 13 kW posizionato sul tetto (Fig. 1.7), e 2 agitatori ad asse orizzontale da 10 kW (Fig. 1.8) con carter incorporato nella gettata di calcestruzzo armato. La presenza di gonnelle permette l'estrazione completa in caso di guasti o manutenzioni. L'agitatore verticale permette lo sviluppo di una fluidodinamica che porta il materiale superficiale verso il fondo del reattore lungo l'asse dell'agitatore, flusso bilanciato dalla risalita di materiale in corrispondenza delle pareti (Montante e Paglianti, 2015).



Figura 1.8 - Mixer sommergibile ATEX ad asse orizzontale

I due agitatori ausiliari prevengono la formazione di cappelli di materiale galleggiante in superficie e depositi di materiale denso sul fondo del digestore. Questo sistema di miscelazione permette un'efficace omogeneizzazione di un materiale in digestione con elevato contenuto di sostanza secca (fino a 10%) e viscosità, tipici dei digestori primari ad alto carico organico; le potenze installate per unità di volume sono contenute e gli interventi di manutenzione sono semplificati (essendo tutte le principali componenti esterne o estraibili) e si possono effettuare in tempi brevi senza compromettere la produttività dell'impianto.

Il riscaldamento del digestore primario è garantito da due file di serpentine orizzontali sul lato interno della parete verticale, direttamente a contatto con il digestante, alimentate da una pompa dedicata controllata in remoto dal sensore di temperatura presente nel digestore stesso. Il fluido del circuito di riscaldamento è costituito dall'acqua di raffreddamento del cogeneratore, mentre in fase di avviamento si necessita di una caldaia ausiliaria.

La desolforazione del biogas prodotto è garantita da una pompa di desolforazione. Quest'ultima inietta aria nello spazio di testa del digestore, lungo il lato interno del tetto del digestore, garantendo una concentrazione di O₂ minima sufficiente per la formazione e il mantenimento di una flora di batteri desolforanti in grado di abbattere concentrazioni modeste di H₂S.

Nel digestore primario sono presenti sonde di controllo per il livello e la temperatura. Il livello è controllato da un pressostato, calibrato in base al peso della colonna di digestato presente nel digestore; è inoltre installata una peretta nell'oblò di ispezione collocata sul tetto che in caso di livello massimo si posiziona orizzontalmente, bloccando ogni sistema di caricamento in attesa che il livello rientri entro i parametri di sicurezza.

L'aspirazione dal digestore è posizionata sul fondo, in un apposito pozzetto di raccolta posto 25-30 cm al di sotto del livello della pavimento. La mandata nel digestore è posizionata all'incirca a 2/3 dell'altezza, mentre ad 1/3 dell'altezza si colloca l'aspirazione del tubo di troppo-pieno che garantisce un livello massimo oltre il quale il materiale in digestione defluisce nel post-digestore. Nell'oblò di ispezione posizionato sul tetto è infine collocato il tubo di aspirazione del biogas che permette il passaggio del biogas nello spazio di testa del post-digestore o, in caso di necessità, direttamente al sistema di filtrazione, eludendo il secondo digestore. Su queste tubazioni sono presenti guardie idrauliche in grado di scaricare l'eventuale sovrappressione che si formi nello spazio di testa; ulteriori guardie idrauliche impostate a pressioni maggiori sono presenti sugli apparecchi di miscelazione. Sulla parete verticale del digestore primario sono presenti due prese campione a due altezze diverse alla portata dell'operatore, con apposito pozzetto di raccolta, che permettono il prelievo di campioni utili al monitoraggio di parametri di processo.

1.4.4.2 Post-digestore

Il digestore secondario (Fig. 1.9) rispecchia il digestore primario in termini di materiali e dimensioni, tipo di fondazioni, parete verticale, coibentazione, sistema di desolforazione e di riscaldamento, sensori di controllo, prese campione.



Figura 1.9 - Post-digestore con cupola gasometrica

La ripetizione dello schema di costruzione dei due digestori permette di contenere i costi e facilitare la disposizione dei sistemi di tubazioni tra le due strutture. Il post-digestore si differenzia dal digestore primario per la presenza della cupola gasometrica e da un differente sistema di miscelazione. La cupola gasometrica (o pallone) ha un volume di 1200-2000 m³, in modo di garantire un'autonomia di almeno 3 ore al co-generatore. La cupola gasometrica vera e propria è protetta da una cupola secondaria che previene urti ed esposizione alle intemperie ed è mantenuta in tensione da una pompa soffiante. Un sensore a molla collega le due cupole sul punto di colmo, permettendo di misurare il volume di biogas a disposizione. Se il livello del pallone si avvicina alla portata massima, in presenza di motore attivo a piena potenza, si attiva una torcia che brucia il biogas in eccesso. In caso questo non bastasse, guardie idrauliche equivalenti a quelle presenti nel digestore primario assicurano che la pressione non superi il valore limite.

Il sistema di miscelazione, considerando la minor percentuale di sostanza secca presente nel digestore secondario, prevede la presenza di un agitatore di potenza inferiore ad asse inclinato con pale semicircolari. Anche il motore in questo caso è esterno per facilitarne la manutenzione. L'agitatore inclinato è coadiuvato da un miscelatore ad asse orizzontale regolabile in altezza, simile ai due del digestore primario, con il compito di rompere eventuali strati galleggianti.

La presenza del pallone non permette la completa calpestabilità della superficie del digestore. In questo caso viene garantita la possibilità di ispezionare il mixer ad agitazione orizzontale tramite un balcone (Fig. 1.10) dal quale si può effettuare la manutenzione ordinaria e straordinaria del mixer, del pallone e del sistema di pompaggio dell'aria che mantiene il pallone esterno in



Figura 1.10 - Terrazzo e "mini-gonna" del mixer sommersibile nel post-digestore

pressione, nonché ispezionare l'interno del digestore tramite un primo oblò. Un secondo oblò è posizionato su una piattaforma in prossimità dell'agitatore inclinato, dalla quale si può accedere al motore e alle componenti interessate da controlli periodici.

1.4.4.3 Dosaggio frazione solida

Il dosaggio delle biomasse con percentuali di sostanza secca alta (>18-20%), o comunque che risultano essere palabili, vengano introdotte all'interno del digestore primario attraverso un caricatore di solidi (Fig. 1.11).



Figura 1.11 - Caricatore di solidi con relativa rampa di carico

Il caricatore è composto da un cassone appoggiato su celle di carico ed è dotato di coperchio. La presenza del coperchio permette di prevenire fluttuazioni stagionali eccessive nel peso del materiale dosato perché evita l'assorbimento di acqua piovana da parte della biomassa durante la stagione umida e l'eccessivo essiccamento nella stagione secca. Il fondo mobile muove il materiale verso un lato del cassone grazie a degli spintori oleodinamici. Su questo lato sono posizionate 1 rullo e 3 coclee. Il rullo presenta delle lame che sfaldano il fronte del materiale da caricare permettendone la caduta all'interno della prima coclea orizzontale. La coclea orizzontale spinge il materiale in una seconda coclea verticale che innalza il materiale fino a circa 7 metri, dove viene introdotto da una terza coclea inclinata all'interno del digestore al di sotto del pelo libero del liquido, prevenendo fuoriuscite di biogas nell'alloggiamento della coclea nel digestore.

Il caricatore ha una sensibilità di 0,01 t e una portata di 50-60 t; il numero di cicli di caricamento impostabili varia da 1 a 48, mantenendo come dosaggio minimo 100 kg/ciclo. Il caricatore di solidi è un sistema di dosaggio generalmente affidabile che garantisce l'immissione di biomasse solide nell'impianto nei tempi e nei dosaggi impostati. Il rivestimento interno del caricatore, del fondo mobile e le coclee sono in acciaio inossidabile o materiali plastici che resistono bene all'usura e alla corrosione. La manutenzione è facilitata dalla comodità nell'accesso e la possibilità di sostituzione dei singoli componenti in tempi contenuti. Questo sistema è stato preferito a sistemi che presentano nastri trasportatori per una buona affidabilità e manutenzione contenuta nei costi e nei tempi.

Il caricatore può subire danni nel caso di introduzione accidentale di teli, corde o qualsiasi materiale che si possa incastrare nelle coclee e bloccarne la rotazione. I caricatori, in base al tipo di coclee montate, hanno in genere difficoltà a dosare materiale che tende ad impaccarsi e assumere un densità elevata. Alcuni esempi possono essere mais trinciato troppo finemente, trinciati molto bagnati, materiali farinosi. La sicurezza dell'operatore è garantita a diversi livelli. In presenza di coperchio aperto, verosimilmente nei momenti in cui l'operatore carica il materiale nel cassone e si può quindi entrare all'interno del caricatore, ogni componente si blocca in automatico.

1.4.4.4 Prevasca

La prevasca (Fig. 1.12) è una vasca di dimensioni ridotte rispetto ai digestori ($\Phi = 6-10$ m, $h = 2-5$ m), costruita con schema e materiali equivalenti ai digestori. La struttura è completamente fuori terra con pavimento in cemento armato. La prevasca ha lo scopo di introdurre biomasse liquide e pompabili (liquami, siero di latte), garantendo un volume sufficiente allo stoccaggio della quantità giornaliera in ingresso all'impianto.

La prevasca può essere altresì utilizzata per stoccare momentaneamente il separato liquido in attesa di essere ricircolato, per alimentare biomasse solide opportunamente diluite in assenza di funzionamento del caricatore o in generale come un ulteriore volume di lavoro utilizzabile secondo necessità. La versatilità delle componenti di un impianto a biogas ne aumenta l'efficienza e permette di sopperire a guasti o manutenzioni evitando di interferire con la produttività dello stesso.

La corretta miscelazione del materiale in prevasca è garantita da un agitatore ad asse orizzontale dello stesso modello presente nei digestori e in vasca finale. Questa accortezza facilita le

operazioni di manutenzione rendendo interscambiabili gli apparecchi. L'agitatore è regolabile in direzione ed altezza per sopperire alle esigenze di miscelazione di materiali potenzialmente diversi in composizione, densità e quantità.



Fig. 1.12 – Prevasca per lo stoccaggio ed il caricamento di liquidi

Il livello della prevasca è monitorato da una sonda di livello e da un galleggiante che blocca il pompaggio da e verso la prevasca in caso di livello rispettivamente troppo basso o troppo alto. Il tetto della prevasca è completamente calpestabile; su di esso sono presenti, oltre al quadro con relativo interruttore di manutenzione del mixer, un portellone di ispezione e 3 portelloni di caricamento raggiungibile con mezzi meccanici dal piazzale antistante. I portelloni sono protetti da un parapetto in cemento armato e l'intero perimetro da ringhiere di acciaio per evitare cadute accidentali.

Il punto di prelievo dalla prevasca è posizionato in un pozzetto posizionato sul fondo, mentre le tubazioni di mandata sono posizionate a $\frac{3}{4}$ dell'altezza. Nella prevasca conferiscono, oltre alla frazione liquida del digestato ed eventualmente il materiale presente nei digestori, tutte le acque nere di raccolta dei pozzetti presenti nei diversi punti dell'impianto, in particolare il sistema di raccolta del percolato delle trincee. In prossimità della prevasca è presente un pozzetto interrato ispezionabile attraverso un botola quadrato di 1,20 m di lato in cui le acque nere vengono raccolte e trasferite da una pompa volumetrica ad immersione in prevasca, dove vengono recuperata ed alimentate in impianto.

1.4.4.5 Serbatoio integratori

Il serbatoio (Fig. 1.13) è un ulteriore sistema di caricamento/stoccaggio adatto a sostanze pompabili, ma a differenza della prevasca permette il dosaggio di biomasse con elevata viscosità (es. glicerina), che necessitano di essere mantenute ad una certa temperatura o addirittura pastorizzate, in quanto il collegamento col circuito di riscaldamento e la possibile chiusura ermetica del serbatoio ne permette il trattamento. E' inoltre un volume di stoccaggio minore (20-60 m³) adatto per biomasse ad alta densità energetica che vengono introdotte nell'impianto con dosaggi nell'ordine del m³/giorno.

La biomassa è caricata attraverso un portellone posizionato sulla sommità del serbatoio o con tubi



con apposita raccorderia. Le serpentine sono posizionate sul fondo del serbatoio, in modo da poter essere accese anche con un volume minimo di materiale. Sul fondo conico del serbatoio è posizionata una pompa a vite in grado di pompare liquidi anche viscosi nel collettore di mandata della sala pompe, dal quale possono essere diretti ai due digestori. Questa scelta permette anche il lavaggio di parte della linea dopo l'utilizzo di biomasse viscosi come la glicerina, che tendono a depositare sulle tubazioni, in particolare in presenza di bassa temperatura.

Livello e temperatura nel serbatoio sono monitorati da due sensori elettronici; è presente inoltre un piattello che permette la lettura manuale del livello. È presente un

Figura 1.13 - Serbatoio per lo stoccaggio e il carico di biomasse pompabili ad alta densità energetica

troppo pieno e il serbatoio è circondato da un muretto di cemento armato dotato di pozzetto di raccolta.

1.4.4.6 Trincee

Le trincee (Fig. 1.14) sono il principale sistema di stoccaggio di biomasse agricole tramite insilamento. Si possono insilare la maggior parte dei cereali, ma anche prodotti di scarto di produzioni agroindustriali che abbiano una percentuale di secco tra il 20% e il 45% circa. Le

trincee sono dei muri di cemento armato alti circa 3-5 m di lunghezza variabile con un fondo concavo percorso da canaline o con dei pozzetti di raccolta delle acqua di percolazione. La larghezza media delle trincee per un impianto da 999 kW è 20 metri, un valore ottimale per contenere la lunghezza delle stesse, operare con macchine per la movimentazione e avere un fronte relativamente piccolo che venga consumato giornalmente. Il dimensionamento delle trincee è calcolato sulla quantità di matrice da stoccare annualmente e il volume delle trincee deve garantire un approvvigionamento sufficiente per contenerle e arrivare quindi alla successiva campagna di raccolta. L'insilamento è una tecnica che permette la conservazione efficace di biomasse per periodi fino a 36 mesi. Nelle prime settimane si avrà una produzione di percolato che viene recuperato nei pozzetti di raccolta e portato in prevasca. La pulizia delle trincee e l'accumulo di percolato previene la formazione di cattivi odori indesiderati.



Figura 1.14 - Trincee per lo stoccaggio di insilati

1.4.4.7 Stazione di pompaggio

La stazione di pompaggio provvede al trasferimento del materiale da una qualsiasi vasca o digestore ad un altro/a. La stazione è posizionata centralmente, tra i digestori e la prevasca, in modo da ridurre la superficie dell'impianto e ridurre la lunghezza delle tubazioni. Le componenti principali della stazione di pompaggio sono: pompa volumetrica, trituratore, pompa a vite, pompe

del circuito di riscaldamento, collettori e compressore. Le singole componenti sono opportunamente collegate da tubazioni in acciaio inossidabile o tubi in plastica per il circuito dell'aria compressa.

A monte della pompa volumetrica è presente un collettore di aspirazione collegato a prevasca e digestori dal quale la pompa aspira il materiale per pomparlo a sua volta nel collettore di mandata che permette di trasferire il materiale alla prevasca, ai digestori o alla vasca finale. Il flusso nella corretta direzione è garantito da una serie di valvole automatiche azionate ad aria compressa e in caso di necessità da valvole manuali. Tutte le valvole sono valvole a saracinesca alimentate con una pressione di 10 bar in grado di chiudere la tubazione garantendo l'assenza di perdite. La pompa volumetrica è il principale strumento di pompaggio dell'impianto. Essa è costituita da una camera a volume noto in cui girano lobi di gomma che garantiscono una portata definita direttamente proporzionale al numero di giri, che in condizioni ottimali raggiunge gli 80 m³/h. I lobi hanno senso di rotazione reversibile che garantisce un'estrema versatilità al sistema di pompaggio, sono autoadescenti, insensibili al funzionamento a secco e a corpi estranei. I lobi in gomma sono resistenti ad acidi, sostanze abrasive, liquidi con densità elevata. La manutenzione è semplificata dalla presenza di un portello frontale estraibile dal quale si può accedere ai lobi per le operazioni di pulizia di sostituzione. Tutto il corpo della pompa è in acciaio inossidabile per evitare corrosioni. A monte e a valle sono presenti due tubi per lo spurgo in caso di intasamento e due pressostati che bloccano il funzionamento della pompa in caso di depressioni o sovrappressioni eccessive.

A monte della pompa è montato il trituratore. Esso ha lo scopo di prevenire l'arrivo di materiale grossolano e/o abrasivo alla pompa. Nella parte bassa del trituratore è presente uno spurgo per il materiale pesante (metalli, sassi, oggetti di dimensioni maggiori di 5-6 cm). Il resto del liquido deve passare attraverso una griglia di acciaio inossidabile con una maglia di 30 mm. Ad una distanza regolabile dalla maglia gira un set di lame che ha il compito di sminuzzare il materiale organico più leggero per evitare stress ai lobi della pompa e aumentarne inoltre la biodegradabilità.

La pompa a vite viene invece azionata quando il livello del post-digestore raggiunge un valore impostato. La pompa ripristina il livello trasferendo materiale al separatore o alla vasca finale. La portata in condizioni ottimali è di 30 m³/h, sufficiente a garantire un corretto mantenimento del livello e limitando gli autoconsumi.

Un ulteriore circuito presente in sala pompaggio è quello del riscaldamento. I tubi contenenti acqua fredda vanno al cogeneratore dove l'acqua viene riscaldata fino a 70-80°C scambiando

calore con l'acqua di raffreddamento e ritornano alla stazione di pompaggio. Qui troviamo 2 collettori (aspirazione e mandata) dedicati al circuito di riscaldamento. Dal collettore di aspirazione, 3 pompe (primario, post-digestore e serbatoio) pompano acqua calda nelle serpentine posizionate all'interno dei digestori e del serbatoio controllate in remoto dai rispettivi sensori di temperatura. A valle delle pompe sono inoltre presenti dei sensori di temperatura per l'acqua in ogni singolo circuito, regolabile grazie a valvole a 3 vie, per evitare differenze di temperatura eccessiva tra il digestante e le serpentine. Le tubazioni di questo circuito sono coibentate e dotati di valvole jolly per sfiatare la presenza di eventuali bolle d'aria o di vapore nel circuito.

In questo locale è posizionato l'analizzatore gas. Lo strumento analizza in automatico una volta all'ora la composizione del gas presente in uscita dal digestore primario e dal post tenendo come riferimento la qualità dell'aria. I sensori presenti nell'analizzatore sono CH₄ (% v/v), CO₂ (% v/v), H₂S (ppm) e O₂ (% v/v). Il campionamento può essere effettuato grazie a tubicini in plastica che collegano l'analizzatore alle tubazioni del biogas.

L'unità di co-generazione, comprensiva di trattamento gas, in un impianto da 999 kW è responsabile di un autoconsumo pari a medio del 2% annuo.

1.4.4.8 Stoccaggio digestato

Il digestato viene pompato dal post-digestore attraverso la pompa a vite verso le vasche di stoccaggio finale. In caso di rottura della pompa a vite è previsto un bypass nel sistema di pompaggio che può trasferire con la pompa volumetrica in direzione della vasca finale. Il digestato tal quale viene trattato per dividere la frazione liquida da quella solida. Nel nostro caso il digestato con circa un 5-8% di sostanza secca entra in un separatore a filtro tangenziale: il separatore attraverso una vite senza fine preme contro un diaframma, creando una pressione sul liquido verso un vaglio tangenziale con maglia di 3-5 mm che separa la frazione solida (circa 25% di sostanza secca), accumulata in un piazzale sottostante. La frazione liquida del digestato (circa 4% di sostanza secca) defluisce verso un vaschino di raccolta situato all'interno della vasca finale. Nel fondo di questa zona dello stoccaggio finale si ha un pozzetto di recupero dotato di pompa volumetrica dedicata che trasferisce a richiesta il materiale in prevasca in caso di necessità di diluizioni o ricircoli. Il vaschino ha pareti più basse della vasca finale, quando il livello lo permette il liquido tracima nella vasca principale. La vasca finale è dotato di un agitatore ad asse orizzontale

identico a quelli presenti in prevasca e digestori che garantisce una miscelazione sufficiente ad evitare il deposito della frazione solida nei mesi di stoccaggio che precorrono lo spandimento in campo. Sia il vaschino che la vasca principale sono dotati di sensori che avvertono l'operatore nel caso il livello sia troppo basso per pompare digestato liquido in prevasca o se la vasca finale ha raggiunto il livello di guardia.

1.4.4.9 Trattamento gas e cogeneratore

Il biogas accumulato nel pallone viene trasferito all'unità cogenerativa per la produzione di energia. A monte di questo sono presenti delle unità di processo volte alla filtrazione, essiccazione e compressione del gas.



Fig. 1.15 – Unità di co-generazione

La filtrazione avviene tramite un filtro a ghiaia, un cilindro riempito con materiale plastico ad elevato rapporto superficie/volume che permette l'esclusione di eventuale particolato e la cattura

della condensa già presente nel biogas umido in uscita dal pallone. Il filtro a ghiaia ha inoltre il compito di preservare le apparecchiature a valle in caso di una consistente formazione di schiuma tale da far tracimare parte del liquido nelle tubazioni del gas.

A valle del filtro è posizionata una macchina frigorifera o *chiller*, l'unità che abbassa la temperatura del biogas a 4-5°C abbattendo ulteriormente il tenore di umidità raccogliendo ed eliminando la condensa. Il biogas essiccato viene quindi mandato in pressione da una soffiante. Il cogeneratore (Fig. 1.15) è un motore che ha lo scopo fondamentale di convertire l'energia potenziale del metano presente nel biogas in corrente elettrica.

Il motore necessita di 500 m³/h di biogas con una qualità di metano del 50% per lavorare ad una potenza di 999 kW. Il motore, in assenza di una portata sufficiente di biogas, può modulare la sua potenza fino ad un minimo del 50% (circa 250 m³/h). Al di sotto di questa potenza avviene lo spegnimento del motore in attesa che la produzione di gas aumenti. L'eventuale riavvio avviene in automatico. Uno dei prerequisiti necessari per il biogas in ingresso al motore è una concentrazione di H₂S non superiore ai 200-250 ppm, in quanto in presenza di ossigeno si verifica la formazione di solfati che aggrediscono chimicamente le pareti delle camere di scoppio e formano incrostazioni. In caso di fermo motore la soffiante convoglia il biogas ad una torcia emergenza che lo brucia in presenza di aria ad una temperatura di circa 600-750°C, per evitare la dispersione in ambiente del CH₄, gas serra 25 volte più pericoloso della CO₂. La torcia necessita di una percentuale di metano nel biogas di almeno il 30% per innescare la combustione.

1.4.4.10 Stazione di controllo

La stazione di controllo permette il monitoraggio dell'intero impianto attraverso il quadro elettrico e il PLC. Nel quadro elettrico sono presenti tutti i circuiti che controllano i singoli componenti elettrici dell'impianto, in particolare nel quadro si trovano gli interruttori termici che scattano in caso il componente stia assorbendo una corrente di amperaggio maggiore a quello di sicurezza, provocandone il surriscaldamento e la rottura. Se per esempio un mixer non riesce a girare perché un inerte ne impedisce la rotazione, esso tende ad assorbire più corrente per cercare di vincerne la resistenza. Nel caso la corrente assorbita superi un valore prestabilito, l'interruttore termico ne interrompe l'alimentazione prima che si danneggi l'apparecchio.

Nel quadro alcuni dispositivi sono sotto il controllo di un inverter. L'inverter permette al dispositivo di assorbire la quantità minima di energia per svolgere in modo efficace il suo lavoro

(es. numero di giri della pompa volumetrica minimo per avere una portata di 80 m³/h). Gli inverter hanno il duplice vantaggio di preservare la durata delle apparecchiature, nonché di ridurre notevolmente gli autoconsumi dell'impianto.

Nella stazione di controllo è posizionata la postazione dell'operatore dotata di PLC, il software che gestisce l'accensione e lo spegnimento, in automatico o in manuale da remoto di ogni singolo apparecchio presente nell'impianto. Dal PLC si possono monitorare tutti i singoli parametri di processo (livelli, temperature, portate, qualità del gas), impostare i cicli di carico, pompaggio e miscelazione. Nel PLC è anche impostata, attraverso una connessione internet, la messaggistica di allarme che in caso di blocco di una delle apparecchiature o valori irregolari dei parametri di processo avvisa l'operatore con un SMS. Questo sistema permette di avere un livello di sicurezza aggiuntivo anche in assenza dell'operatore sull'impianto; consente inoltre di intervenire in maniera tempestiva per salvaguardare la produttività dell'impianto.

Un'ulteriore possibilità di controllo dell'impianto è l'accesso in remoto al PLC da postazioni situate al di fuori dell'impianto (es. tablet o portatili). Il controllo in remoto permette all'operatore o a terzi (manutentori, programmatori) in tempi rapidi di verificare la situazione dell'impianto o modificare parametri di processo a distanza. Tutte le operazioni effettuate in questo modo vanno comunque verificate e controllate da una persona presente sull'impianto: il rischio di azionare macchinari (pompe, agitatori) senza una conferma visiva del luogo di lavoro è un'operazione da evitare per motivi di sicurezza.

1.5 CRITERI E STRUMENTI DI PROGETTAZIONE

La progettazione di un impianto industriale di digestione anaerobica è un procedimento complesso che tiene conto di una grande quantità di variabili tecniche ed economiche che vanno a formare in fase finale uno studio di fattibilità del progetto. Un punto chiave da definire, una volta scelta la tipologia impiantistica (Par. 1.4.2) più adatta a trattare le biomasse a disposizione (Par. 1.4.1), è il dimensionamento delle unità operative. I criteri di dimensionamento e i metodi utilizzati sono il principale oggetto di questo paragrafo. Le principali unità oggetto di dimensionamento in fase di progettazione sono lo stoccaggio delle biomasse, del digestato e i fermentatori.

1.5.1 Stoccaggio delle biomasse

Le superfici e i costi di investimento destinati agli stoccaggi delle biomasse non sono trascurabili in impianti industriali di biogas. Lo stoccaggio delle biomasse deve garantire un volume sufficiente alla continua alimentazione dell'impianto e la corretta conservazione delle biomasse stesse. Sostanze liquide ad elevato contenuto energetico sono conservate in serbatoi verticali in acciaio di volumi dell'ordine delle decine di m³. Sul mercato sono presenti soluzioni commerciali adatte a substrati come melassi e glicerine, che garantiscono la possibilità di ricircolare il materiale evitandone la sedimentazione, sono dotati di sistemi di serpentine per il riscaldamento e di pompe di dosaggio per l'alimentazione all'impianto. Liquidi a basso tenore energetico (es. liquami) sono raccolti in vasche di calcestruzzo armato o in dei lagoni che fungono da riserva temporanea (giorni) in attesa che il materiale venga alimentato in impianto. Le colture dedicate o i sottoprodotti adatti all'insilamento (Par. 1.4.1.1) sono invece immagazzinate nelle trincee. Il dimensionamento di queste strutture dipende dal fabbisogno annuo di biomassa. Ad esempio, per un impianto da 999 kW alimentato unicamente ad insilato di mais si necessita di circa 18000 ton/anno. Il volume di stoccaggio viene calcolato con la seguente formula:

$$V_{stoccaggio} = \frac{q_{biomassa}}{365 * \rho * (1 - p)}$$

con $q_{biomassa}$ si indica la quantità annua in alimentazione all'impianto (ton/anno), ρ è la densità del materiale insilato (ton/m³) e p la percentuale di perdita di potenziale metanigeno durante l'insilamento. Per insilati di colture dedicate la densità del materiale varia da 0,75 a 0,90 ton/m³, mentre le perdite in trincea variano da valori minimi del 5-7% (considerate inevitabili) fino al 30-40% se il procedimento di insilamento non è svolto in modo corretto (Tab. 1.16).

Causa	Stima	Perdita (%)
Respirazione	Inevitabile	1-2
Fermentazione	Inevitabile	4-10
Percolamenti	In funzione del tipo di substrato	0-7
Fermentazione anomala	Evitabile	0-10
Condizioni aerobie in silo	Evitabile	0-10
Condizioni aerobie al desilamento	Evitabile	0-40
Perdite totali		5-40

Tab. 1.16 – Cause di perdita di solidi volatili durante l'insilamento (Honig, 1991)

Il volume di stoccaggio dovrà tenere conto inoltre di una variabilità nella qualità della biomassa del 10-15%. Calcolato il volume delle trincee, tenendo conto dell'altezza massima dei muri che per grandi quantitativi arriva fino a 5 metri, si decide il numero di baie necessarie: maggiore è il numero di baie più facile sarà il riempimento e la gestione, mentre aumenteranno i costi di investimento. Solitamente per un impianto da 999 kW alimentato ad insilati si costruiscono 3 o 4 baie con un fronte da 20 m, aperte su entrambi i lati per favorire le operazioni di insilamento e desilamento.

1.5.2 Stoccaggio del digestato

Le strutture di immagazzinamento del materiale digerito in uscita sono fondamentali nella gestione di impianto per la corretta gestione ambientale e quindi un accorto utilizzo agronomico di un sottoprodotto le cui caratteristiche, dimensioni e modalità di utilizzo sono regolate da precise normative nazionali (es. D.Lgs. 152/99; D.M. 7 aprile 2006). Lo stoccaggio si rivela indispensabile a causa dell'impossibilità in alcuni periodi dell'anno di spandere il digestato per diversi motivi:

- impraticabilità dei terreni o presenza di piogge che dilavano i nutrienti presenti nel digestato (N, P, K)
- presenza di colture, che hanno precise esigenze di concimazione
- assenza di colture che utilizzino i nutrienti

In funzione della sostanza secca del digestato si utilizzano sistemi di separazione per produrre una frazione solida palabile e una frazione liquida.

La frazione solida viene raccolta in concimaie, ovvero piazzali pavimentati con recupero dei percolati e delle acque di scolo. La frazione liquida viene accumulata in vasche interrate o fuori terra. Le vasche devono avere determinati rapporti superficie/altezza in modo da reggere le pressioni idrostatiche, nonché essere ricoperte con teli impermeabili nel caso delle vasche interrate per evitare percolamenti.

La quantità prodotta di digestato viene considerata pari al totale della biomassa immessa sottratta della massa di biogas prodotta stimata. Le indicazioni date dai fornitori dei sistemi di separazione o in letteratura (Fabbri *et al.*, 2012) ci indicano le quantità e le caratteristiche dei due separati.

I tempi minimi di stoccaggio per i letami e liquami bovini sono riportati nella Tabella 1 del D.Lgs. 7 aprile 2006 (Tab. 1.17). Nella tabella sono distinte le zone ordinarie, con limiti di spandimento di

340 kg N/ha/anno, e zone vulnerabili all'azoto, con limiti di 170 kg N/ha/anno. Si considerano zone vulnerabili le zone di territorio che scaricano direttamente o indirettamente composti azotati in acque già inquinate o che potrebbero esserlo in conseguenza di tali di scarichi. Tali acque sono individuate per la presenza di nitrati o la loro possibile presenza ad una concentrazione superiore a 50 mg/L (espressi come NO₃) nelle acque dolci superficiali o sotterranee o per la presenza di eutrofizzazione (D. Lgs. 152 11/5/99).

Tipo di effluente	Assimilazione	Zone Ordinarie (ZO)	Zone Vulnerabili (ZVN)	Zone Ord. (ZO)	Zone Vulnerabili (ZVN)
		Autonomia di stoccaggio (giorni)		Possibilità di portare direttamente in campo evitando lo stoccaggio in azienda	
Letami	letame	90	90	SI	< 90 giorni con stocc. ≥ 90 giorni
Frazioni palabili risultanti da trattamenti	letame	90	90	NO	
Letami, liquami e/o materiali ad essi assimilati sottoposti a trattamento di disidratazione e/o compostaggio	letame	90	90	NO	
Liquami bovini da latte	liquame	90 con presenza di prati e cereali a.v. 120 in assenza	120 con presenza di prati e cereali a.v. 180 in assenza	NO	
Liquami bovini da carne	liquame	120	180	NO	
Liquidi di sgrondo da stoccaggio di letami e materiali separati	liquame	come i liquami	come i liquami	NO	

Tab. 1.17 – Quadro riassuntivo degli obblighi di stoccaggio (S.O. G.U. n. 109)

Considerando la possibilità di incontrare periodi piovosi che non permettono lo spandimento dei digestati, oltre i vincoli normativi, vengono solitamente garantiti 4-5 mesi di stoccaggio in via precauzionale.

1.5.3 Fermentatori

La produzione di metano ottenibile da un impianto di DA è funzione della degradabilità delle biomasse alimentate e del dimensionamento dell'impianto. L'efficienza di trasformazione del processo è il rapporto tra la produzione ottenuta e la massima producibile in condizioni ottimali stimata in test di BMP (Par. 1.3.1.4). Il dimensionamento dei fermentatori deve quindi tendere a massimizzare tale efficienza in funzione dei costi sostenuti. A monte dei procedimenti di dimensionamento vanno effettuate scelte preliminari sulla temperatura di esercizio e il numero di stadi.

Per quanto riguarda la temperatura di esercizio, in termofilia sono da considerare le seguenti indicazioni:

- i processi biologici sono più veloci, in particolare l'idrolisi è accelerata e i carichi alimentati nell'unità di tempo possono essere maggiori, con conseguenti riduzione del tempo di ritenzione idraulica necessario alla digestione; per contro instabilità biologiche possono portare più velocemente a perdite di produzione
- si misurano sperimentalmente cinetiche di raggiungimento del potenziale massimo di produzione di metano più veloci, sebbene il BMP non vari sensibilmente tra mesofilia e termofilia (LfU, 2007)
- si ha un maggior effetto inibente da parte dell'ammoniaca
- si ha una minore solubilità di CO₂ e H₂S, con variazioni nel potere tampone del digestato e nella composizione del biogas
- il digestato è meno viscoso, facilitandone la miscelazione e la separazione solido/liquido
- si verifica un maggior abbattimento della carica patogena
- maggiori costi di coibentazione e riscaldamento

Nel caso del numero di stadi, è opportuno valutare la separazione della fase di acidogenica e acetogenica dalla fase metanogenica in caso di substrati complessi (scarti di macellazione) la cui idrolisi è favorita a pH acidi ottenibili solamente in reattori dedicati o in presenza di substrati caratterizzati da una elevata variabilità in cui la fase idrolitica funge anche da buffer per lo stadio successivo.

I principali metodi di dimensionamento dei fermentatori per massimizzare l'efficienza di trasformazione sono il metodo parametrico e i metodi cinetici.

1.5.3.1 Metodo parametrico

Il metodo parametrico si basa su 2 principali fattori: il carico organico volumetrico (COV) e il tempo di ritenzione idraulica (HRT). Questo tipo di criterio è ampiamente diffuso per la sua semplicità, sia per la quantità di dati empirici maturata nel settore.

Data la portata volumetrica da alimentare al digestore (\dot{V} , m^3_{biomassa}/d) e il tempo di ritenzione (HRT, d) che si è scelto di garantire all'interno del fermentatore per la corretta digestione del materiale, il volume V' (m^3) è dato dall'equazione:

$$(1) V' = \dot{V} * HRT$$

Considerando invece il carico organico scelto per il processo (COV, $kg_{SV}/m^3/d$) e la portata in ingresso di solidi volatili \dot{m}_{SV} (kg_{SV}/d), il volume V'' è dato dall'equazione:

$$(2) V'' = \dot{m}_{SV}/COV$$

Il maggiore di questi 2 volumi calcolati è il volume di dimensionamento. La portata volumetrica \dot{V} e la portata in ingresso di solidi volatili \dot{m}_{SV} sono legati dalla concentrazione di solidi volatili nella biomassa X_{SV} ($kg_{SV}/m^3_{\text{biomassa}}$) dalla relazione:

$$(3) \dot{m}_{SV} = X_{SV} * \dot{V}$$

Sostituendo l'equazione 3 nella 1 e ponendo il volume V' pari al V'' si ottiene:

$$(4) HRT = X_{SV} / COV$$

Esiste quindi una relazione di proporzionalità inversa tra le due principali grandezze prese in esame. Individuato il parametro vincolante (COV o HRT), l'altro ne dipende direttamente in funzione della concentrazione della biomassa in alimentazione. Solitamente risulta vincolante il tempo di ritenzione per biomasse con lente cinetiche di degradazione, mentre il carico organico per matrici rapidamente biodegradabili. Si noti che se il parametro vincolante è l'HRT si può valutare se concentrare la biomassa per diminuire i volumi in gioco, compatibilmente con la tecnologia impiantistica scelta.

In fase gestionale risulta quindi difficile effettuare variazioni nella ricetta di alimentazione che portano all'abbassamento della concentrazione del substrato (es. da insilati a sottoprodotti ortofrutticoli): questa modifica porta ad una diminuzione della produzione specifica di biogas per unità di volume del digestore determinando quindi minori produzioni o maggiori costi di investimento iniziali.

Al pari dei vantaggi illustrati (semplicità di applicazione ed esperienza), il dimensionamento parametrico ci permette difficilmente di:

- correlare il dimensionamento all'efficienza di degradazione richiesta
- prevedere le caratteristiche biochimiche di operazione e la composizione del materiale in digestione
- considerare l'effetto delle condizioni operative (es. T), né di fattori inibenti
- garantire un dimensionamento ottimale
- prevedere la risposta biologica nelle fasi transitorie (avviamento, manutenzioni, cambi di alimentazione)

1.5.3.2 Metodi cinetici

I limiti del metodo parametrico possono essere superati dall'utilizzo di metodi cinetici basati sulla valutazione ed il calcolo della velocità dei vari processi chimico-fisici e biochimici che avvengono nei fermentatori. Esistono metodi di diversa complessità: i più semplici simulano le reazioni al solo stato stazionario senza distinguere la composizione del materiale in ingresso (COD totale), descrivendo l'intero processo con una sola reazione cinetica (primo ordine o Monod) che dipende dalle condizioni operative e con la quale si può dimensionare il volume del fermentatore. Questa tipologia di modello (Mata-Alvarez *et al.*, 2003) è utilmente applicabile per digestori alimentati con un solo substrato di cui si conosce la velocità massima di processo in condizioni non limitanti e per i quali è trascurabile la descrizione delle fasi transitorie.

I modelli più complessi descrivono tutte le fasi del processo descritte nel paragrafo 1.2. Il substrato è caratterizzato per la sua composizione chimica e tutte le reazioni fisiche, chimiche e biochimiche sono descritte da relazioni matematiche. Si ha la necessità quindi di stimare una grande quantità di parametri, in particolare le costanti cinetiche di reazione, ottenendo per contro informazioni dettagliate nello spazio e nel tempo sul processo di digestione anaerobica, garantendo la possibilità di ottimizzare il dimensionamento dell'impianto.

A partire dai lavori pionieri di Andrews (1969) si sono susseguiti nel tempo vari modelli basati sulle conoscenze disponibili nel momento di teorizzazione. Questa grande varietà di modelli sono però stati sviluppati per substrati o applicazioni particolari, ostacolandone l'utilizzo generalizzato. Nel 2002 è stato quindi sviluppato l'*Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1)*, un modello condiviso dalla comunità scientifica che descrive in modo completo le principali reazioni chimico-fisiche del processo di DA ma nel contempo è uno strumento facilmente adattabile a diverse applicazioni (IWA Anaerobic Digestion Modelling Task Group, formato nel 1997 all'8° *Congresso Mondiale sulla*

Digestione Anaerobica a Sendai, Giappone). L'ADM1 deriva dai processi di digestione anaerobica a bassi carichi organici del trattamento di acque reflue e possiede un elevato numero di variabili e parametri. È stato tuttavia dimostrato come questo modello possa essere applicato con successo per la descrizione di processi di DA ad alti carichi organici (Parker *et al.*, 2005) alimentati con substrati di diversa natura: in studi scientifici l'ADM1 è stato adottato con successo per descrivere impianti alimentati in co-digestione di insilati e liquami (Lubken *et al.*, 2007), in mono-digestione con insilati di erba (Wichern *et al.*, 2009; Koch *et al.*, 2010) e scarti alimentari (Curry *et al.*, 2011). L'ADM1 è stato anche proposto in letteratura come strumento efficace di controllo e gestione di impianti in scala pilota (Zhou *et al.*, 2011; Batstone *et al.*, 2010) ed è stato utilizzato come base per lo sviluppo di software di gestione di impianti industriali di digestione anaerobica di trattamento acque e produzione di biogas (IFAK, 2005).

È importante inoltre sottolineare che solo un numero limitato di parametri deve essere ottimizzato per descrivere correttamente i casi specifici, come ad esempio le costanti cinetiche di idrolisi della biomassa (Biernacki *et al.*, 2013a).

Un limite di questo modello, a differenza del modello parametrico, è la mancanza della verifica con dati sperimentali raccolti in impianti su scala industriale (Lubken, 2010).

1.6 ANAEROBIC DIGESTION MODEL 1 (ADM1)

L'*Anaerobic Digestion Model 1* (ADM1) è un modello strutturato che include le diverse fasi fisico-chimiche e biochimiche del processo di digestione anaerobica. Le fasi biochimiche trattate sono (i) la disintegrazione del materiale particolato omogeneo in ingresso in carboidrati, proteine e lipidi, (ii) l'idrolisi delle macromolecole che vengono idrolizzate da enzimi esocellulari rispettivamente in zuccheri, proteine e acidi grassi a catena lunga (LCFA, *Long Chain Fatty Acids*), (iii) l'acidogenesi di zuccheri e amminoacidi in acidi grassi volatili (VFA, *Volatile Fatty Acids*), (iv) l'acetogenesi dei LCFA e dei VFA in acido acetico, (v) la metanogenesi da acetato e (vi) la metanogenesi da idrogeno. Le reazioni biochimiche presenti nell'ADM1 sono riassunte nella Figura 1.16.

Le equazioni fisico-chimiche descrivono la dissociazione degli ioni e i trasferimenti tra fase liquida e fase gas. Ogni reattore o elemento di reazione è descritto da un set di 32 equazioni algebriche differenziali, 26 variabili di stato dinamiche e 8 implicite.

La fase di disintegrazione produce, oltre alle macromolecole biodegradabili, una quota parte di material inerte solubile e una parte di material inerte insolubile. Questo passaggio è stato incluso

principalmente per facilitare la modellazione di processi di digestione di fanghi attivi, dove il processo di disintegrazione precede i successivi passaggi idrolitici.

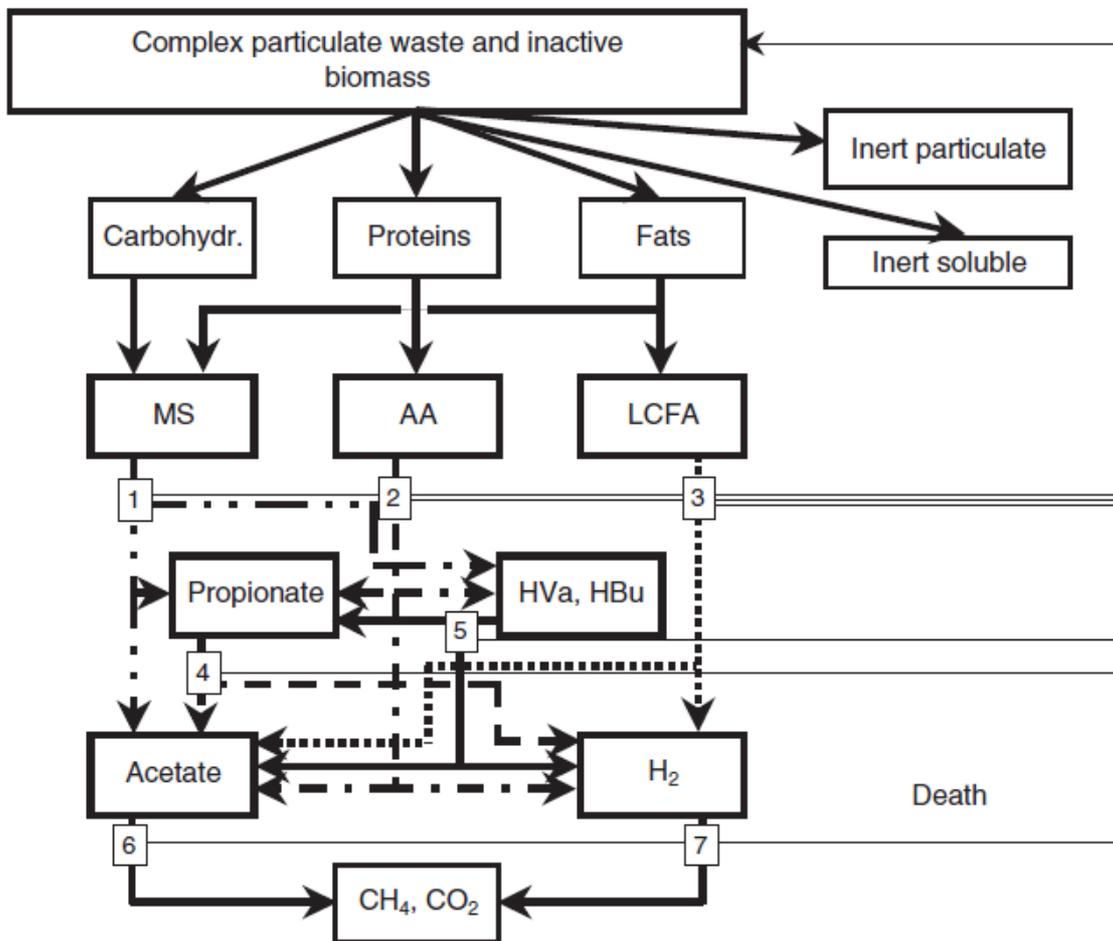


Fig. 1.16 – Rappresentazione schematica dei processi presenti nel modello ADM1 (Batstone, 2002). (1) acidogenesi dagli zuccheri, (2) acidogenesi dagli aminoacidi, (3) acetogenesi da LCFA, (4) acetogenesi da propionato, (5) acetogenesi da butirrato e valerato, (6) metanogenesi acetoclastica e (7) metanogenesi idrogenotrofa.

Questa fase potrebbe includere pretrattamenti fisico-chimici come la separazione di fase. Le reazioni di idrolisi enzimatica eso-cellulari sono considerati come reazioni di primo ordine, in quanto somma di effetti cumulativi di processi paralleli eterogenei. Le reazioni biochimiche a valle dell'idrolisi (processi 1-7 della Figura 1.16) sono catalizzate da gruppi distinti di microrganismi, le cui cinetiche di utilizzo dei rispettivi substrati sono considerate di tipo Monod e la crescita cellulare è implicita nel processo di utilizzo del substrato. Ogni classe di batteri presenta dei fattori di inibizione legati a specifici valori di pH e a concentrazioni limitanti di azoto; le cinetiche dei batteri acetogeni presentano inoltre dei fattori di inibizione per alte concentrazioni di idrogeno e i batteri metanogeni acetoclasti per alte concentrazioni di ammoniaca.

L'ADM1 nella scorsa decade è stato oggetto di studio da parte di gruppi di ricerca a livello internazionale che hanno proposto implementazioni del modello per casi più o meno specifici. Il più interessante e ampiamente condiviso è l'ADM1_Xp (Wett *et al.*, 2006). Nell'ADM1 i prodotti del decadimento cellulare tornano a formare materiale particolato, termine quindi che incorpora sia il materiale in ingresso sia il materiale di decadimento. Questo comporta errori consistenti nei bilanci dell'azoto, in particolare nei processi ad alti carichi organici. Nell'ADM1_Xp viene proposto quindi un termine di accumulo secondario del materiale di decadimento (X_p) che garantisce la corretta previsione delle concentrazioni di azoto totale e ammoniacale in processi di digestione anaerobica (Koch *et al.*, 2010).

Altre modifiche proposte in letteratura sono (i) l'implementazione del modello ADM1 per descrivere reattori bi-stadio in cui la fase di idrolisi è disaccoppiata dalla fase metanogenica (Blumensaat *et al.*, 2005), (ii) l'implementazione dei bilanci del fosforo e dello zolfo, quest'ultimo in particolare è di importanza applicativa per la predizione della concentrazione di H_2S , uno dei principali sottoprodotti della DA presente in fase gas che crea problemi nel trattamento del biogas (Galì *et al.*, 2009), (iii) il calcolo di parametri operativi come il FOS/TAC e l'ACN, utili per la predizione della stabilità del processo di DA (Schoen *et al.*, 2009).

La lista dei parametri e delle equazioni previste nel modello ADM1 e successive modifiche sono raccolti nelle Appendici A e B.

1.7 RISOLUZIONE SISTEMI NON LINEARI COMPLESSI: PRINCIPI

Il sistema di equazioni che governano l'andamento delle varie specie chimiche presenti nei reattori anaerobici sono per loro natura fortemente non lineari in quanto le velocità di reazione, incognite da calcolare, dipendono dalla frazione molare dei vari reagenti coinvolti.

A differenza dei sistemi lineari quelli non lineari si contraddistinguono per non avere una soluzione unica, tale peculiarità rende la loro risoluzione particolarmente difficile e fortemente dipendente dai valori iniziali ipotizzati all'inizio del processo iterativo. Se ad esempio immaginiamo di utilizzare una soluzione iniziale vicina ad una soluzione matematicamente corretta ma fisicamente errata, qualsiasi risolutore convergerà verso questo valore ottenendo una soluzione praticamente inutile. In questa tesi viene proposta una strategia che permetta di far convergere la risoluzione verso l'unica soluzione fisicamente adeguata.

Per esemplificare quanto appena descritto possiamo pensare ad un sistema semplificato di equazioni ed analizzare il comportamento della soluzione a seconda del suo ordine.

Consideriamo un sistema formato da una sola equazione del tipo $x - 1 = 0$. A prescindere dal valore iniziale qualsiasi metodo numerico iterativo troverà come unica soluzione $x = 1$.

Se consideriamo invece un sistema del tipo $x * (x - 1) = 0$, a seconda del valore iniziale otterremo $x = 0$ oppure $x = 1$, questo perché non esiste un metodo numerico diretto per la risoluzione di sistemi non lineari. Bisogna quindi risolvere un sistema lineare associato fortemente dipendente dalla soluzione di primo tentativo.

Un generico sistema è composto da N equazioni e può essere scritto come

$$F_i(x_1, \dots, x_N) \quad i = 1 \dots N$$

Indichiamo con x il vettore delle soluzioni e con F il sistema di equazioni.

In un intorno della generica soluzione x_0 il sistema può essere espanso in serie di Taylor come:

$$F(x + \delta x) = F(x) + J\delta x + O(x^2)$$

dove J indica lo Jacobiano associato al problema definito come:

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j}$$

Trascurando i termini di ordine maggiore e scegliendo un sistema omogeneo dove $F(x + \delta x) = 0$ il problema si semplifica e diventa:

$$J\delta x = -F(1.1)$$

Che rappresenta un sistema di equazioni lineari associate al problema iniziale.

La risoluzione di 1.1 permette iterativamente di trovare la soluzione del sistema non lineare iniziale aggiornando la soluzione attraverso la formula

$$x_{new} = x_{old} + \delta x.$$

Quello appena descritto è il metodo di Newton per la risoluzione di sistemi non lineari e la sua convergenza dipende dal valore iniziale ipotizzato nell' algoritmo. Se ad esempio viene utilizzata una soluzione di primo tentativo troppo distante dalla soluzione corretta del sistema i δx calcolati ad ogni step iterativo subiranno delle grandi oscillazioni compromettendo la stabilità della risoluzione.

1.bis SCOPO DELLA TESI

Partendo dai presupposti introdotti, la collaborazione triennale con la Sebigas S.p.A., Gruppo Industriale Maccaferri, si è focalizzata sui seguenti obiettivi:

- creare dei database affidabili sul potere metanigeno delle biomasse utilizzabili negli impianti industriali di biogas, tramite analisi chimico-fisiche e l'allestimento di un laboratorio sperimentale per la misura in test batch di BMP, e sui parametri tecnici di processo e gestionali, da utilizzare come base per lo sviluppo successivo di modelli del processo di digestione anaerobica
- implementazione del modello ADM1 in fogli di calcolo e/o creazione di un programma in software di analisi numerica per la risoluzione del sistema non lineare che descrive il processo biochimico di digestione anaerobica
- verifica del modello con un *benchmark* di letteratura
- verifica del modello con dati sperimentali selezionati nel database creato
- valutazione del conto economico di un impianto caso studio e verifica dell'ottimo economico in funzione dei principali parametri gestionali
- studio di biomasse innovative in test batch di laboratorio
- applicazione del modello ADM1 per la simulazione predittiva di un impianto industriale alimentato con tali biomasse per la produzione di energia elettrica e/o biometano

2. MATERIALI E METODI

2.1 ANALISI CHIMICHE SU DIGESTATI, BIOGAS E BIOMASSE

I campioni del materiale in digestione sono stati analizzati su una serie di parametri di controllo del processo di digestione anaerobica. I campioni sono stati prelevati tramite tubi da 2" con relativo rubinetto; prima di prelevare il campione è stata fatta defluire una quantità di liquido in fermentazione pari a 30-40 litri. I seguenti parametri sono stati misurati in loco, previa filtrazione con maglia di acciaio di 3-5 mm per trattenere materiale grossolano sospeso: pH, FOS (*Flüchtigen Organischen Säuren*, acidi organici volatili), TAC (*Totales Anorganisches Carbonat*, carbonato inorganico totale equivalente), FOS/TAC.

Il pH è stato misurato secondo la DIN 38404 C5; la titolazione FOS/TAC è stata effettuata su un campione diluito 1:10 di liquido tramite aggiunta di acido solforico 0,1 N portando il pH dal valore iniziale a pH 5,0 (P_0) e conseguentemente a 4,3 (P_1). Il volume di acido aggiunto nella prima parte dell'analisi viene denominato V_0 , il volume aggiunto nella seconda fase V_1 . Il valore di FOS e di TAC sono calcolati come segue:

$$FOS = (V_1 \times 1.66 - 0.15) \times 500$$

$$TAC = V_0 \times 250$$

Il FOS/TAC è il rapporto tra i due valori misurati.

Sia la misura del pH che la titolazione FOS/TAC sono state effettuate con lo strumento automatico della Hach Lange denominato "BIOGAS Titration Manager".

Altri parametri sono stati analizzati presso un laboratorio esterno certificato, Wessling Italia srl. La concentrazione di sostanza secca è stata misurata secondo la DIN EN12880A, mentre il contenuto di ceneri secondo la DIN EN12879A. La concentrazione di sostanza secca organica (o solidi volatili) è stata calcolata per differenza. La concentrazione di acidi grassi volatili è stata effettuata tramite cromatografia in fase gassosa secondo la metodica interna del laboratorio esterno Wessling Italia s.r.l. WES212A. La misura della conducibilità elettrica, indice della concentrazione di ioni, è stata effettuata seguendo le modalità descritte nella DIN EN27888. La concentrazione di azoto totale o TKN (*Total Kjeldhal Nitrogen*) è stata effettuata secondo la DIN EN25663, mentre la frazione ammoniacale dell'azoto seguendo le linee guida della DIN 38406-5. Il contenuto di carbonio

organico totale (TOC, *Total Organic Carbon*) è misurato secondo la DIN EN1484. La concentrazione dei metalli (macro- e micro-elementi) è stata analizzata seguendo le linee guida della UNI EN ISO 11885.

La temperatura del materiale in fermentazione è misurato in continuo tramite sonda PTM 100. La concentrazione delle componenti del biogas (CO₂, H₂, H₂S, CH₄, O₂) è stata misurata in impianto con analizzatori gas Biobasic della Fresenius, dotati di sensori NDIR (*Non Dispersive Infrared Sensor*) per metano e anidride carbonica ed EC (*Electric conductivity*) per idrogeno, solfuro di idrogeno e ossigeno.

Le biomasse oggetto di studio sono state analizzate nella loro composizione chimica. Il contenuto in acqua è stato calcolato per differenza misurando la percentuale di sostanza secca contenuta secondo le modalità della UNI EN14346:2007-03 MET-A. La sostanza secca organica è calcolata per differenza dal contenuto in ceneri (APHA, 2012). Il contenuto in proteine grezze, grassi e fibre grezze è misurato seguendo le linee guida del REG CE 152/2009

27/01/2009 GU CE, L54 26/02/09 ALL III, MET C. Le analisi di NDF (*Neutral Detergent Fiber*), ADF (*Acid Detergent Fiber*) e ADL (*Acid Detergent Lignin*) sono state effettuate secondo le metodiche di Weender.

2.2 BASERGA: CALCOLO DEL POTENZIALE DI PRODUZIONE DEL METANO DA ANALISI CHIMICHE DELLE BIOMASSE

La stima di produzione di metano a partire dalla composizione chimica è stata effettuata basandosi sul metodo Baserga (Baserga, 1998). La biomassa è analizzata secondo le frazioni riportate in tabella 2.1, ovvero acqua (W), ceneri (A) e solidi volatili (SV). I solidi volatili sono composti da proteine (PG), grassi (EE) e da carboidrati fibrosi e non fibrosi. A seconda della natura della biomassa si sceglie di analizzare i carboidrati fibrosi secondo la metodica della fibra grezza (FG) o della *neutral detergent fibres* (NDF) (Van Soest *et al.*, 1967). I carboidrati non fibrosi sono rispettivamente denominati come estrattivi inazotati (EI) o *not-fibrous carbohydrates* (NFC); queste due ultime due frazioni sono calcolate come segue:

$$EI = ST - A - PG - EE - FG$$
$$NFC = ST - A - PG - EE - NDF$$

Ogni frazione organica è moltiplicata per dei coefficienti (colonne B e D) che tiene conto dello stato di ossidazione medio del carbonio presente in ciascuna di esse. La colonna C riporta la percentuale di metano presente nel biogas prodotta da ciascuna frazione organica.

A		B	C	D	
Acqua (W)		0	ND	0	
SOSTANZA SECCA (ST)	Ceneri (A)	0	ND	0	
	SOLIDI VOLATILI (SV)	Proteine (PG)	700	71%	497
		Grassi (EE)	1250	68%	850
		Carboidrati fibrosi (FG o NDF)	790	50%	395
		Carboidrati non fibrosi (EI o NFC)	790	50%	395

Tab. 2.1 – A, frazioni che compongono le biomasse; B, biogas prodotto da ciascuna frazione (Nm^3 biogas/ton); C, percentuale di metano nel biogas; D, metano prodotto da ciascuna frazione (Nm^3CH_4 /ton)

La quantità di metano o di biogas prodotta da una biomassa è la sommatoria delle sue singole frazioni, moltiplicate per l'abbondanza relativa nella biomassa e per un fattore d_x di digeribilità compreso tra 0 e 1.

2.3 TEST IN BATCH DI BIOMETANAZIONE

I test di BMP (*Bio-methane potential test*) in batch sono stati effettuati secondo Badshah *et al.* (2012) e la ISO11734. Le prove sono state eseguite con lo strumento AMPTS-II[®] della Bioprocess Control: esso è costituito da un bagno termostatico che contiene 15 bottiglie da 500 ml munite di un tappo ermetico in cui è innestato un miscelatore verticale. Nel tappo sono altresì presenti 2 uscite che sono utilizzate per la fuoriuscita del biogas e per l'aggiunta di eventuali additivi alla prova (vedi Fig. 2.1).

Il biogas prodotto da ogni bottiglia passa rispettivamente attraverso una delle 15 bottiglie da 100 ml contenente 50 ml di idrossido di sodio (NaOH) in soluzione 3N in acqua distillata. La soluzione blocca completamente l'anidride carbonica presente nel biogas permettendo di misurare a valle la portata oraria e giornaliera di metano.



Fig. 2.1 – Sistema commerciale di analisi BMP, AMPTS-II[®], Bioprocess Control. A, bagno termostatico con fermentatori e sistema di miscelazione; B, bottiglie per depurazione del metano dal biogas; C, unità acquisizione dati con contatori volumetrici e scheda di memoria.

Questo è possibile attraverso l'unità di acquisizione dati, composta da 15 contatori volumetrici (sensibilità 10 Nml) collegati ad una scheda di acquisizione dati operabile da remoto, che controlla anche la frequenza di miscelazione degli agitatori sopra menzionati. Le prove di biometanazione sono state effettuate utilizzando un inoculo proveniente da impianti industriali di digestione anaerobica filtrato con filtri da 2 mm. In ogni prova è stato preparato un controllo negativo (350 ml di inoculo), un controllo positivo (350 ml di inoculo addizionato con cellulosa pura e maizena) e 13 campioni di prova. Il rapporto I/S ovvero:

$$\frac{g\ SV\ inoculo}{g\ SV\ substrato}$$

è stato scelto in modo da garantire un flusso di metano sufficientemente alto all'unità di raccolta dati, mantenendolo pari o maggiore di 4 in modo da ridurre il rischio di fenomeni di inibizione (da substrato o da composti esterni quali antibiotici), garantire la corretta miscelazione all'interno di ogni singola bottiglia e terminare la prova in tempi relativamente brevi. Ogni prova si è ritenuta conclusa quando la produzione giornaliera di metano risultava essere minore dell'1% della produzione totale ottenuta; ogni prova è stata comunque monitorata per un tempo minimo di 28

giorni in modo da evitare errori di valutazione dovuti da un rallentamento della fase idrolitica del substrato da parte dell'inoculo.

La quantità di solidi totali del substrato e dell'inoculo sono state misurate in triplicato tramite Termobilancia DLT 100-3 a temperature comprese tra 105°C e 130°C, impostando come limite temporale dell'analisi una variazione minore di 0,1% in peso residuo in 10 secondi. La quantità di solidi totali è espressa in %ST/tq. La quantità di ceneri presenti è stata invece misurata in triplicato portando a 600°C i campioni in un forno muffola Nabertherm LE 1-11 per 3 h in crogioli di porcellana e misurata la differenza tra il peso finale e quello iniziale. I solidi volatili sono stati calcolati come segue:

$$\% \frac{SV}{SS} = 1 - \frac{\% \frac{ceneri}{tq}}{\% \frac{ST}{tq}}$$

Tutte le prove sono state eseguite ad una temperatura costante di 45°C.

2.4 RACCOLTA DATI IN IMPIANTI INDUSTRIALI

I dati di gestione sono raccolti quotidianamente in un foglio di calcolo che immagazzina in automatico i principali parametri di controllo:

- Biogas prodotto
- Energia lorda prodotta
- Autoconsumi impianto
- Autoconsumi co-generatore
- Ore motore
- Solidi caricati (totali e per digestore)
- Liquidi caricati (totali e per digestore)
- Integratori energetici (totali e per digestore)

La portata di biogas prodotto è misurata tramite contatori volumetrici a turbina radiale EQZ-TRZ della Riels. I dati di consumo elettrico sono registrati in automatico nel quadro elettrico. I solidi caricati vengono misurati per differenza tra il peso iniziale e il peso finale registrato dalle celle di carico installate al di sotto del cassone dei sistemi di caricamento. I liquidi caricati vengono stimati

in base al numero di giri delle pompe volumetriche installate in impianto. Dati addizionali, come le anomalie o l'aggiunta di additivi, viene registrata nel foglio di calcolo in manuale dall'operatore di impianto.

2.5 IMPLEMENTAZIONE DELL'ADM1 IN FOGLI DI CALCOLO E SOFTWARE DI ANALISI NUMERICA

L'ADM1 si basa su un sistema di equazioni differenziali di primo grado che descrivono i bilanci di materia delle variabili chiave del modello, alle quali si aggiunge una serie di equazioni per il calcolo degli equilibri acido-base, della solubilità di gas e delle portate. La risoluzione dei sistemi non lineari affrontati è stata esaminata in fogli di calcolo e con software di analisi numerica.

In fogli di calcolo Microsoft Excel[®] sono state riportate le equazioni e i parametri del modello ADM1 (Batstone, 2002) riportati nelle appendici A e B per la risoluzione di un *benchmark* pubblicato in letteratura. Per la risoluzione è stato utilizzato il componente aggiuntivo "Risolutore", basato sul metodo di Newton, il quale fa convergere le celle obiettivo al valore desiderato al variare delle celle dichiarate modificabili. Le equazioni delle singole variabili sono state elevate al quadrato e sommate, creando una funzione obiettivo. E' stato poi assegnato un valore casuale alle variabili di output e posto come scopo del Risolutore di portare a 0 la funzione obiettivo modificando i valori di output. Si è quindi tentato di scomporre la funzione obiettivo in 2, 3 o 4 sotto-funzioni, procedendo alla progressiva risoluzione del sistema ponendo a 0 le diverse funzioni variando i valori di output relativi ai bilanci collegati alle stesse.

Come secondo approccio per la risoluzione di sistemi di equazioni è stato scelto come strumento un software di analisi numerica, Octave, utilizzando la funzione *fsolve* che si basa sul metodo di Newton per la risoluzione di sistemi non lineari.

```
[x, fval, jac, info] = fsolve (@f, guess);
```

La funzione ha come argomenti *@f*, in cui è stato inserito il sistema di equazioni presente in tabella C2, e *guess*, un vettore di *n* valori di tentativo iniziale, con *n* uguale a 41, ovvero al numero di variabili del sistema da risolvere. Tutte le equazioni inserite nella tabella C2 sono state formulate in modo tale che la $y(i)$ sia pari a 0 nel caso in cui il software di calcolo sia in grado di trovare una soluzione numerica al sistema. Mentre i bilanci di materia sono già verificati per $y(i)$

che tende a 0, dato che il sistema è allo stato stazionario, le altre equazioni sono state modificate in modo che la variabile di output compaia al secondo membro dell'equazione, mentre al primo membro rimane la $y(i)$. La funzione *fsolve* modifica i valori $x(i)$ di output a partire dal guess iniziale in modo che le $y(i)$ tendano a 0. La funzione è stata inserita in un ciclo *while* che reitera la funzione finchè:

- la soluzione delle equazioni non raggiunge il grado di precisione desiderato
- non si raggiunge un numero di cicli prestabilito

Come criterio di convergenza è stata considerata la norma del residuo di ogni step iterativo: quando questo valore raggiunge un valore inferiore a 10^{-6} la risoluzione viene interrotta.

Il primo valore di tentativo in questa sede viene ipotizzato con dei valori casuali per testare la stabilità dell'algorithm rispetto alla condizione iniziale: qualora il risolutore voglia essere utilizzato per ottenere dei dati quantitativi è logico utilizzare una soluzione iniziale più ragionevole anche se questo non assicura l'ottenimento della soluzione corretta.

Durante il processo iterativo dopo un certo numero di step la soluzione corrente viene controllata ed i valori fisicamente impossibili vengono inizializzati nuovamente. In questo modo la soluzione viene sgrossata ed avvicinata ad un valore che permette di trovare una soluzione fisicamente corretta.

Nel ciclo *while* sono stati inseriti dei controlli in modo da far convergere il sistema su valori che non perdano significato dal punto di vista chimico-fisico e biochimico. Nella tabella 2.2 sono elencati i punti di controllo introdotti per la risoluzione del sistema.

Innanzitutto tutte le variabili devono avere valori maggiori o uguali a 0 per avere senso chimico-fisico o biochimico, è stato impostato quindi un controllo che riporta a 0,1 il valore delle variabili che presentano alla fine di ogni reiterazione valori minori di 0. Le variabili dalla 5 alla 17, la 19 e dalla 21 alla 25 rappresentano le concentrazioni di microrganismi idrolitici e metanogeni e la concentrazione di molecole solubili che hanno ordini di grandezza caratteristici pari all'unità; si è deciso quindi di imporre nella soluzione numerica dei controlli che limitano il valore di queste variabili ad un massimo di $10 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3$, valore che viene altrimenti re-impostato a $0,1 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3$ nel ciclo successivo. Le variabili 18, 28 e 33 sono legate all'idrogeno, che sia sotto forma di molecola o di ione è presente in quantità relativamente piccole rispetto alle altre specie nei processi di digestione anaerobica, in quanto un loro accumulo è evitato dalla loro elevata reattività.

Un aumento di idrogeno molecolare (H_2) inibisce i microrganismi idrolitici (inibizione da prodotto), mentre un aumento della concentrazione di ioni H^+ con conseguente aumento del pH inibisce

progressivamente la crescita dei microrganismi, con cinetiche diverse a seconda delle specie batteriche.

VARIABILE ADM1	VARIABILE ASSEGNATA	CONTROLLO	AZIONE
Tutte	x(i)	$x(i) < 0$	$x(i) = 0,1$
S_su	x(5)	$x(5) > 10$	$x(5) = 0,1$
X_su	x(6)	$x(6) > 10$	$x(6) = 0,1$
S_aa	x(7)	$x(7) > 10$	$x(7) = 0,1$
X_aa	x(8)	$x(8) > 10$	$x(8) = 0,1$
S_fa	x(9)	$x(9) > 10$	$x(9) = 0,1$
X_fa	x(10)	$x(10) > 10$	$x(10) = 0,1$
S_va	x(11)	$x(11) > 10$	$x(11) = 0,1$
S_bu	x(12)	$x(12) > 10$	$x(12) = 0,1$
X_c4	x(13)	$x(13) > 10$	$x(13) = 0,1$
S_pro	x(14)	$x(14) > 10$	$x(14) = 0,1$
X_pro	x(15)	$x(15) > 10$	$x(15) = 0,1$
S_ac	x(16)	$x(16) > 10$	$x(16) = 0,1$
X_ac	x(17)	$x(17) > 10$	$x(17) = 0,1$
S_h2	x(18)	$x(18) > 0,0001$	$x(18) = 0,00001$
X_h2	x(19)	$x(19) > 10$	$x(19) = 0,1$
S_va_dis	x(21)	$x(21) > 10$	$x(21) = 0,1$
S_bu_dis	x(22)	$x(22) > 10$	$x(22) = 0,1$
S_pro_dis	x(23)	$x(23) > 10$	$x(23) = 0,1$
S_ac_dis	x(24)	$x(24) > 10$	$x(24) = 0,1$
S_hco3	x(25)	$x(25) > 10$	$x(25) = 0,1$
S_Hpiu	x(28)	$x(28) > 0,0001$	$x(28) = 0,00001$
p_gas_co2	x(30)	$x(30) > 1$	$x(28) = 0,5$
p_gas_ch4	x(32)	$x(30) > 1$	$x(28) = 0,5$
pH	x(33)	$x(33) > 0,00001$	$x(33) = 0,0000001$
q_gas	x(37)	$x(37) < 100$	$x(37) = 1000$

Tab. 2.2 – Punti di controllo inseriti nella risoluzione reiterativa con software di analisi numerica

Valori maggiori di 0,0001 per S_h2 e S_Hpiu, fisiologicamente maggiori delle soglie di inibizione biochimica, vengono re-impostati a 0,00001, così come valori di pH minori di 5 vengono reimpostati a 7. Per quanto riguarda la composizione del gas in uscita, mediamente il biogas è composto per circa il 45-60% da metano e 35-50% da anidride carbonica. Considerando che la pressione di esercizio degli impianti industriali di digestione anaerobica è di circa 4-10 mbar di sovrappressione rispetto alla pressione atmosferica e che quindi la pressione parziale di metano e anidride carbonica è compresa tra 0,4 e 0,6 bar, se il risultato della simulazione della pressione parziale di questi gas supera quindi 1,0 bar esso viene re-impostato a 0,5 bar. Infine, la portata di

biogas negli impianti industriali di digestione anaerobica è nell'ordine delle migliaia di m³/d, è stato quindi impostato un controllo che re-imposta a 1000 m³/d la produzione di biogas se il valore scende al di sotto di 100 m³/d.

2.6 INDICI ECONOMICI VERIFICA IMPIANTO: CONTO ECONOMICO E PARAMETRI DI REDDITIVITA'

Il conto economico di un impianto di biogas è stato strutturato come segue:

- Entrate: flussi di cassa positivi generati dalla cessione in rete di energia elettrica secondo la tariffa incentivante omnicomprensiva;
- Costi operativi: flussi di cassa negativi generati dalla gestione di impianto;
- EBITDA (*Earnings Before Interest, Taxes, Depreciation and Amortization*): margine operativo lordo, calcolato come differenza annuale delle entrate meno i costi operativi;
- EBIT (*Earnings Before Interests and Taxes*): risultato ante oneri finanziari, calcolato sottraendo all'EBITDA l'accantonamento e gli ammortamenti;
- EBT(*Earnings Before Taxes*): entrate prima delle imposte, calcolato sottraendo all'EBIT gli oneri finanziari;
- Utile: calcolato sottraendo all'EBT le tasse.

Le entrate sono considerate fisse nei 15 anni di incentivazione, mentre i costi operativi aumentano con un tasso di inflazione fissato all'1%.

I parametri di redditività scelti per lo studio dell'impianto di biogas sono i seguenti:

- Tempo di rientro dell'investimento (*Payback time*): è definito come l'anno operativo in cui la somma dei flussi di cassa diventano positivi
- Indice di redditività o ROI (*Return of investment*): risultato operativo al netto degli oneri finanziari, definito come il rapporto tra il risultato al termine nei 15 anni diviso il capitale iniziale investito
- Tasso interno di rendimento o IRR (*Internal Rate of Return*): rappresenta il valore del tasso attualizzato che rende il VAN (Valore Attuale Netto) dei flussi di cassa pari a 0.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 VALUTAZIONE DELLA PRODUZIONE DI METANO DA BIOMASSE

Nel corso del periodo di Dottorato sono state analizzate le seguenti categorie di biomasse con almeno una delle due metodiche sopra citate creando un database di informazioni sul potenziale di metanazione:

- Insilati di cereali e proteaginose
- Sottoprodotti della lavorazione dei cereali
- Sottoprodotti della lavorazione delle olive
- Sottoprodotti della lavorazione dell'uva
- Sottoprodotti della lavorazione dei pomodori
- Sottoprodotti della lavorazione della patata
- Sottoprodotti della lavorazione del cacao
- Sottoprodotti della lavorazione del caffè
- Sottoprodotti della lavorazione della barbabietola da zucchero
- Sottoprodotti della lavorazione della canna da zucchero
- Sottoprodotti della lavorazione dei semi oleosi
- Prodotti orticoli di scarto
- Reflui zootecnici
- Scarti di macellazione
- Fanghi di depurazione
- Frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU)

Di seguito sono state approfondite biomasse di particolare interesse per il settore del biogas industriale: insilato di mais, insilato di triticale, insilato di miglio perlato, insilato di Napier (*Pennisetum purpureum*), vinacce.

3.1.1 STIMA DA ANALISI CHIMICHE

Nella tabella 3.1 sono riportate le analisi delle principali componenti chimiche di alcune biomasse selezionate all'interno del database creato. L'insilato di mais, l'insilato di triticale e l'insilato di

miglio sono stati prelevati presso impianti di digestione anaerobica presenti in Emilia Romagna. Le vinacce sono state campionate in cantine vinicole dell'Emilia Romagna. L'insilato di Napier Grass è stato prelevato presso un impianto di digestione anaerobica nel nord della Thailandia.

SUBSTRATO		Insilato di mais	Insilato di triticale	Vinacce	Insilato di Napier	Insilato di miglio
SS	%tq	34,2%	26,3%	55,4%	24,4%	20,0%
SV	%SS	95,4%	93,1%	94,2%	91,1%	94,1%
FG	%SS	20,6%	ND	27,2%	46,6%	ND
NfE	%SS	63,3%	ND	45,8%	39,9%	ND
PG	%SS	9,2%	11,7%	10,7%	5,9%	8,0%
EE	%SS	2,3%	1,9%	10,5%	0,0%	2,3%
NDF	%SS	40,1%	65,1%	55,2%	78,7%	62,9%
ADF	%SS	23,8%	38,3%	46,3%	57,8%	33,8%
ADL	%SS	2,9%	1,1%	32,5%	10,6%	4,2%
NFC	%SS	43,8%	14,4%	17,8%	7,8%	21,0%
Ceneri	%SS	4,6%	6,9%	5,8%	7,6%	5,9%
Digeribilità media SV	%	72%	67%	35%	56%	69%
d_NDF	%	63,9%	55,0%	15,0%	52,0%	68,5%
d_PG	%	90,0%	90,0%	18,4%	64,0%	68,5%
d_EE	%	90,0%	90,0%	77,8%	90,0%	68,5%
d_NFC	%	100,0%	100,0%	70,0%	90,0%	68,5%
d_FG	%	70,0%	ND	8,5%	35,0%	ND
d_NFE	%	86,0%	ND	40,9%	79,0%	ND
BMP calcolato	m ³ CH ₄ /ton SV	349	285	171	228	284
	m ³ CH ₄ /ton tq	114	70	89	51	54

Tab. 3.1 – Analisi di composizione chimica, digeribilità (Meschy et al., 2010, Fulkerson et al., 2008, Baumgartel et al., 2007, Rego et al., 2010, Gowda et al., 2004, Grant et al., 1974 e dati aziendali) e stima del potenziale metanigeno.

Si può notare innanzitutto l'importanza del contenuto in sostanza secca e solidi volatili: maggiore è la quantità di sostanza organica presente per tonnellata di materiale e tendenzialmente maggiore è la produzione attesa di metano. Sebbene la percentuale in SV/SS sia pressochè simile (90-95%), Napier e miglio che hanno un contenuto in sostanza secca del 20-22% presentano produzioni pari al 40-60% rispetto alle altre biomasse.

Il contenuto in ceneri va considerato in particolare per biomasse residue ricche in inerti (es. deiezioni avicole o FORSU) perché possono creare problemi di deposito e di usura degli organi meccanici. Il contenuto in proteine nelle biomasse vegetali è calcolato dal loro contenuto in azoto totale (par. 2.1). Le proteine hanno un elevato potenziale metanigeno (497 Nm³CH₄/ton) ma

devono essere presenti in maniera bilanciata nel materiale in ingresso, altrimenti si rischia di avere un rapporto C/N sbilanciato con conseguenti carenze di N per lo sviluppo dei consorzi microbici o inibizione da ammoniacale nel processo di digestione anaerobica. Nelle 5 biomasse prese in considerazione risalta l'insilato di Napier che ha un contenuto in proteine di circa la metà rispetto alle altre. Il contenuto in grassi o oli è tendenzialmente basso nelle biomasse vegetali. Gli insilati di colture dedicate presentano un contenuto in estratto etereo minore del 3%, con un minimo del Napier il cui valore è al di sotto dei limiti di rilevazione analitici. Questa differenza può essere dovuta alla differente morfologia della pianta che non presenta, a differenza di mais, triticale e miglio, tessuti di accumulo di energia nei propri semi particolarmente sviluppati, a causa di un clima caldo-umido che inibisce lo stoccaggio di amidi e grassi, a meno che la pianta stessa non si trovi in condizioni di stress (Gunaseelan *et al.*, 2007). Il contenuto lipidico è di 3 ordini di grandezza superiore nella vinacce, questo è dovuto principalmente a cere presenti nella scorza dell'acino dell'uva, materiale con digeribilità pressochè assente che non contribuisce alla produzione di metano, e agli oli presenti nei vinaccioli.

La parte preponderante delle biomasse vegetali esaminate (>80%) è costituita da carboidrati. Si nota però una differente distribuzione nelle biomasse tra carboidrati fibrosi e non fibrosi. Il silomais presenta una quota di NFC superiore al 40%: la presenza di amidi e zuccheri semplici, con un indice di digeribilità che si avvicina al 100% (Koch *et al.*, 2010), fa sì che superi un potenziale metanigeno di $110 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/\text{ton}$, il più alto tra le biomasse prese in considerazione. La composizione chimica del silomais, pianta la cui spiga ricca in carboidrati non fibrosi può arrivare a contribuire al 35% del peso secco alla raccolta, lo rende particolarmente adatto alla produzione industriale di biogas: è infatti la coltura dedicata più ampiamente utilizzata in Europa per la produzione di metano da fonti rinnovabili. Gli altri campioni di colture dedicate presentano un contenuto in NDF compreso tra il 55% e il 65%, dovuto ad un minor rapporto in peso tra spiga e fusto. All'interno della fibra si può notare un'ulteriore differenza basata sulla presenza di fibra non digeribile (lignina, ADL). Si va dall'1% del triticale al 10% del Napier grass, è da considerare che tale frazione fibrosa rimane tendenzialmente intatta nei processi di digestione anaerobica andando a contribuire di fatto alla frazione inerte della biomassa. Le vinacce hanno un contenuto in lignina che superano il 30% sulla sostanza secca. Questo si riflette in una bassa digeribilità, 35%, contro i valori delle altre biomasse superiori al 55%, e ad un potenziale di produzione di metano relativamente basso, sebbene le vinacce posseggano la sostanza secca più alta tra i substrati analizzati.

3.1.2 TEST DI BMP (*Bio-Methane Potential test*)

Il laboratorio della Sebigas S.p.A. è stato allestito e attrezzato per eseguire prove di BMP in batch. I substrati analizzati chimicamente sono stati fatti fermentare come descritto nel par. 2.3. Si è scelto un rapporto I/S pari a 4, con quantità di inoculo comprese tra 13,4 gSV e 32 gSV, con un volume approssimativo di liquido pari a 400 ml. Le prove sperimentali sono state svolte in triplicato, l'errore tra le prove è trascurabile.

Il volume di metano prodotto dal controllo negativo è stato sottratto al volume registrato in ogni singola prova. In particolare il volume di metano prodotto nella prova sperimentale è risultato essere sempre almeno il doppio di quello prodotto dal controllo negativo. Il BMP calcolato dal volume di metano prodotto dal controllo positivo, composto da carboidrati, è sempre risultato compreso nel range $400 \pm 10\%$ $\text{Nm}^3\text{CH}_4/\text{g SV}$. Le prove del controllo positivo sono state svolte con rapporto I/S pari a 8.

In figura 3.1 e figura 3.2 sono riportati gli andamenti della produzione per unità di solido volatile e per unità di massa tal quale nel tempo.

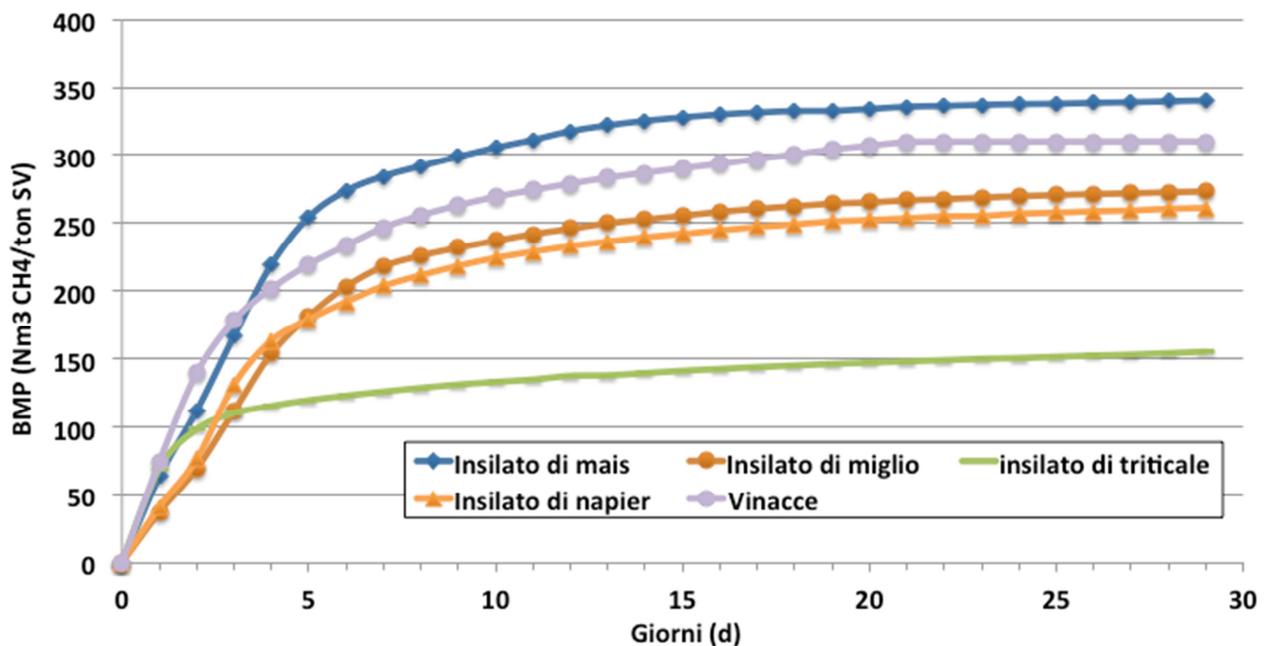


Fig. 3.1 – Produzione di metano per unità di solidi volatili in funzione del tempo

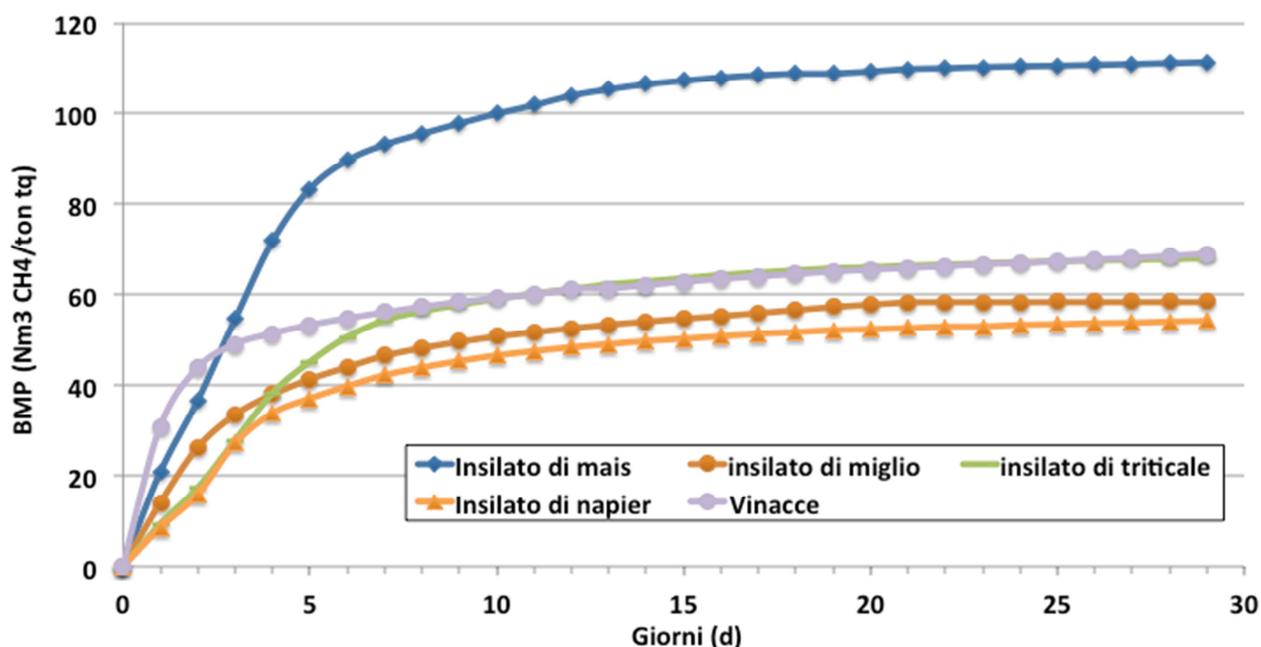


Fig. 3.2 – Produzione di metano per unità di massa tal quale in funzione del tempo

Nelle figure si può notare come la produzione di metano abbia una velocità diversa secondo le biomasse. Il 95% della produzione totale viene raggiunto dopo soli 13 giorni per l'insilato di mais, a differenza dei 16-17 degli altri insilati e dei 20 giorni per le vinacce. La minore digeribilità del contenuto organico si riflette quindi non solo sul potenziale massimo di produzione di metano, ma anche sulla stessa cinetica.

In tabella 3.2 sono riportati i dati finali di BMP confrontati con i valori calcolati in tabella 3.1, paragrafo 3.1.1.

SUBSTRATO		Insilato di mais	Insilato di triticale	Vinacce	Insilato di Napier	Insilato di miglio
Quantità inoculo	gSV	16,9	32,1	13,4	30,8	14,4
Quantità substrato	gSV	5,36	8,02	3,34	7,70	3,60
Rapporto I/S	-	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Durata prova	d	34	36	32	42	35
BMP calcolato	m ³ CH ₄ /ton SV	349	285	171	225	284
	m ³ CH ₄ /ton tq	114	70	89	45	54
BMP sperimentale	m ³ CH ₄ /ton SV	341	278	157	265	310
	m ³ CH ₄ /ton tq	112	69	70	54	58

Tab. 3.2 – Parametri utilizzati nell'esecuzione dei test di BMP e risultati sperimentali

L'ordine di grandezza dei risultati ottenuti con le due diverse metodiche coincide. La differenza percentuale tra il valore calcolato e lo sperimentale è inferiore al 3% per gli insilati di mais e

triticale. Questo è principalmente dovuto alla grande quantità di dati sperimentali presenti in letteratura riguardo queste due colture, ampiamente utilizzate per la produzione industriale di biogas. I coefficienti di digeribilità a disposizione risultano pertanto affidabili e garantiscono una stima teorica pressochè corretta, tenendo conto della variabilità sperimentale dovuta alla natura biologica dei test di BMP. L'errore aumenta al 9% per gli insilati di Napier e miglio, fino al 15% delle vinacce. Considerando la metodica di calcolo, mentre nel Napier si ha una sottostima della produzione di metano, nelle vinacce si ha una sovrastima della stessa: i coefficienti di digeribilità utilizzati non ci permettono di predire correttamente i dati ottenuti sperimentalmente. Un fattore importante che viene trascurato in queste stime, che matematicamente viene inglobato nel fattore di digeribilità, è la resa in termini di biomassa batterica prodotta. Questo potrebbe incidere in maniera non trascurabile nelle stime effettuate.

3.2 DATABASE DATI SPERIMENTALI

La collaborazione con la Sebigas S.p.A. si è estesa in oltre 30 impianti industriali di gestione anaerobica sul territorio italiano (Fig. 3.3) e thailandese.



Fig. 3.3 – Mappa degli impianti industriali di biogas costruiti dalla Sebigas S.p.A. in Italia aggiornata al 31/01/2015.

In ognuno di essi è stato raccolto un ampio database di dati di processo fisici, chimici, biologici e tecnici. E' stato messo a punto in collaborazione con la SADAM Engineering S.p.A. un giornale lavori (*operation journal*) che ogni giorno riporta in automatico in un foglio di calcolo i principali parametri di processo (Tab. 3.3), lasciando a disposizione delle colonne per la compilazione manuale di alcuni parametri da parte dell'operatore (Fig. 3.4).

2	Data	DIGESTORE PRIMARIO										POST - DIGESTORE									
		T	CH4	CO2	O2	H2S	H2	pH tq	FOS	TAC	FOS / TAC	T	CH4	CO2	O2	H2S	H2	pH tq	FOS	TAC	FOS / TAC
3		(°C)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(mg/L)	(mg/L)		(°C)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(mg/L)	(mg/L)			
296	19/10/2013	49,6	49,9	44,9	0,3	100		8,01	2.703	13.248	0,20	45,2	49,2	43,7	0,5	75		8,01	2.653	14.293	0,19
297	20/10/2013	49,7	49,6	44,6	0,3	98		8,00	2.904	13.625	0,21	45,2	49,0	43,3	0,6	68		8,00	2.576	14.108	0,18
298	21/10/2013	49,7	49,7	45,3	0,3	103		8,01	2.883	13.516	0,21	45,2	49,1	44,4	0,5	70		7,99	2.755	14.622	0,19
299	22/10/2013	49,7	49,6	44,9	0,3	103		8,01	2.794	13.346	0,21	45,2	49,0	43,8	0,6	72		7,99	2.570	14.332	0,18
300	23/10/2013	49,8	49,8	44,3	0,2	99		8,01	2.843	13.063	0,22	45,2	49,1	43,3	0,6	68		7,99	2.675	14.354	0,19
301	24/10/2013	49,7	49,6	44,4	0,3	109		8,01	2.782	12.981	0,21	45,1	49,0	43,4	0,6	69		8,00	2.738	14.423	0,19
302	25/10/2013	49,7	49,4	45,5	0,3	116		8,02	2.967	13.995	0,21	45,2	48,7	44,3	0,5	77		8,00	2.696	14.385	0,19
303	26/10/2013	49,8	49,5	44,3	0,3	108		8,01	3.082	13.696	0,23	45,2	49,0	43,4	0,5	74		7,98	2.813	14.641	0,19
304	27/10/2013	49,7	49,7	44,0	0,2	102		7,98	2.876	13.299	0,22	45,2	49,1	42,8	0,5	72		7,97	2.705	13.869	0,20
305	28/10/2013	49,7	49,7	43,6	0,2	108		8,02	2.814	13.234	0,21	45,2	49,1	42,9	0,5	74		7,96	2.697	13.975	0,19
306	29/10/2013	49,8	49,6	43,9	0,2	108		8,11	2.951	13.607	0,22	45,2	49,0	43,1	0,5	77		7,98	2.747	14.424	0,19
307	30/10/2013	49,8	49,8	44,1	0,2	118		8,08	3.049	13.781	0,22	45,3	49,2	43,2	0,5	85		7,99	2.859	15.021	0,19
308	31/10/2013	49,7	49,5	44,9	0,2	114		7,99	2.926	13.272	0,22	45,3	48,9	43,9	0,5	81		7,98	2.804	14.278	0,20
309	01/11/2013	49,7	49,8	45,9	0,3	110						45,3	49,1	45,2	0,5	84					
310	02/11/2013	49,7	49,4	45,0	0,2	110		7,98	2.930	13.198	0,22	45,3	48,8	43,8	0,5	81		7,98	2.841	14.136	0,20
311	03/11/2013	49,7	49,8	44,8	0,2	103						45,3	49,0	44,0	0,6	84					
312	04/11/2013	49,7	49,8	44,7	0,2	102		7,99	3.015	13.468	0,22	45,3	49,0	44,0	0,5	82		7,97	2.807	14.055	0,20
313	05/11/2013	49,6	49,8	45,7	0,2	157		8,01	2.813	12.870	0,22	45,3	48,8	45,2	0,5	131		7,98	2.791	13.906	0,20
314	06/11/2013	49,4	49,7	46,2	0,2	140		8,00	2.946	13.368	0,22	45,5	49,1	45,0	0,5	114		8,01	2.769	13.902	0,20
315	07/11/2013	49,4	49,6	45,4	0,2	129		8,17	2.396	10.882	0,22	45,5	49,0	43,7	0,5	107		8,01	2.746	13.927	0,20
316	08/11/2013	49,4	49,6	44,4	0,3	129		8,05	2.877	13.302	0,22	45,4	49,0	43,6	0,5	100		8,03	2.681	13.928	0,19
317	09/11/2013	49,5	49,6	45,2	0,3	130		8,04	2.918	13.551	0,22	45,4	48,9	44,0	0,6	97		8,03	2.703	13.821	0,20

Fig.3.4 – Esempio di dati raccolti in automatico (caselle con fondo bianco) e compilate dall'operatore di impianto nell'operation journal.

Nella sezione "Generale" vengono riportati i dati legati alla produzione di biogas, quindi le portate in uscita, l'energia prodotta e l'energia consumata. In assenza di manutenzioni ordinarie o straordinarie, se il processo biologico è stabile e la quantità di biomassa alimentata è sufficiente, una corretta gestione permette di raggiungere ogni giorno la massima produzione (23,98 MWh/g per un impianto da 999kW). Gli autoconsumi medi di un impianto di biogas da 999kW sono circa il 6-7% dell'energia totale immessa in rete, con variazioni dovute alla temperatura esterna e alla gestione di impianto. La reportistica di impianto è fondamentale tuttavia per catalogare la ricorrenza e la gravità delle anomalie in modo da prevenire e organizzare la gestione delle problematiche.

Nella sezione "Alimentazione" è registrata giornalmente il tipo e la quantità delle singole biomasse in ingresso. Questa sezione è fondamentale per verificare:

- se l'impianto produce secondo i potenziali metanigeni attesi
- contabilizzare le rimanenze di magazzino
- verificare le perdite in trincea

SEZIONE	PARAMETRI	UNITA' DI MISURA
Generale	Biogas prodotto Energia lorda prodotta Autoconsumi impianto Autoconsumi co-generatore Ore motore Anomalie	Nm ³ /d MWh/d MWh/d MWh/d h/d -
Alimentazione	Solidi caricati (totali e per digestore) Liquidi caricati (totali e per digestore) Integratori energetici (totali e per digestore) Additivi	t/d m ³ /d m ³ /d kg/d
Analisi	T media giornaliera (per ogni digestore) Biogas (per ogni digestore): - CH ₄ - CO ₂ - O ₂ - H ₂ - H ₂ S Materiale in digestione (per ogni digestore) - pH - FOS - TAC - FOS/TAC	°C % % % ppm ppm - mg _{ac. acetico eq./l} mg _{CaCO3 eq./l} -

Tab.3.3 – Parametri di processo riportati nell'operation journal

Mediamente gli impianti presi in esame alimentano dalle 60 alle 90 ton/giorno di biomasse, comprensive di una quota parte di digestato separato liquido ricircolato in impianto per diluire il materiale in digestione, qualora la sostanza secca in ingresso sia elevata, in modo da garantire una corretta miscelazione all'interno dei digestori.

In questa sezione vengono anche registrati eventuali prodotti che vanno aggiunti al processo di DA per equilibrarlo.

Nella sezione "Analisi" vengono riportati, per ogni digestore, i parametri fisici e chimici misurabili in impianto, ovvero la temperatura, la qualità del biogas e le analisi FOS/TAC. Gli impianti presi in esame lavorano con temperature comprese tra i 40°C (mesofilia) e 55°C termofilia. Il metano è presente solitamente in percentuali maggiori al 50%; un abbassamento di questo parametro è associato ad un disequilibrio tra la fase acidogenica e la fase metanogenica della digestione anaerobica, in particolare la velocità di produzione di acidi grassi volatili e di anidride carbonica è maggiore dell'utilizzo da parte delle due classi di metanogeni acetogeni e idrogenotrofi.

L'abbassamento della concentrazione di metano si accompagna ad un aumento della concentrazione di idrogeno molecolare, che solitamente presenta valori di 300-600 ppm.

L'ossigeno viene mantenuto tra 0,2 e 0,8% per favorire l'ossidazione dell'acido solfidrico a zolfo metallico. La concentrazione di H₂S varia a seconda del contenuto in zolfo delle biomasse in ingresso e deve essere controllato a seconda delle specifiche tecniche dei sistemi di trasformazione del biogas in energia elettrica o bio-metano, per evitare fenomeni di corrosione. Valori tipici riscontrati sono nell'ordine di 100 ppm.

Le analisi chimiche che comunemente sono svolte in impianto sono il pH e il FOS/TAC. Il primo parametro presenta valori basici, compresi tra 7,2 e 8,0. I valori di FOS riscontrati in impianti che presentano un processo di DA equilibrato sono compresi tra 1500 e 4000 mg_{ac.acetico eq./l}, per il TAC sono compresi tra 9000 e 18000 mg_{CaCO₃ eq./l}. Nel materiale in digestione il rapporto FOS/TAC è di 0,20-0,40, con massimi di 0,8-1,0 in concomitanza con stati transitori dovuti a manutenzioni, avviamento, scarsa qualità delle biomasse o presenza di inibitori (es. antibiotici). Il vantaggio di queste analisi chimiche è la velocità con cui possono essere eseguite e valori di risposta di facile comprensione per il gestore di impianto.

Con cadenza periodica il materiale in digestione è stato analizzato presso laboratori accreditati per la valutazione dei parametri riportati in tabella 3.4.

PARAMETRO	UNITA' DI MISURA	SENSIBILITA'
Acido acetico	mg/kg	20
Acido propionico	mg/kg	20
Acido butirrico	mg/kg	20
Acido iso-butirrico	mg/kg	20
Acido valerico	mg/kg	20
Acido iso-valerico	mg/kg	20
Acidità totale equivalente	mg/kg	-
pH	-	0,1
Sostanza secca (SS)	%tq	0,1
Sostanza organica (SV)	%SS	0,1
Azoto totale	g/kg	0,1
Azoto ammoniacale	mg/kg	10
Carbonio organico totale	g/kg	0,1
Conducibilità elettrica	mS/cm	0,1
Macro- e micro-elementi	mg/kg	*

Tab. 3.4 – Parametri misurati nel materiale in digestione. *, la sensibilità dell'analisi dipende dal metallo in esame

A differenza dell'analisi FOS/TAC, la concentrazione dei singoli acidi organici fornisce informazioni riguardo le cinetiche metaboliche nel processo di digestione anaerobica. Se il processo è equilibrato mediamente si hanno concentrazioni di acido acetico nell'ordine di centinaia di mg/kg e acidi a catena più lunga inferiori ai limiti di rilevazione. L'aumento di acido acetico è indice del fatto che i batteri metanogeni acetoclasti non riescano a trasformare il loro substrato in metano. Questo può essere dovuto a un carico organico troppo elevato per la concentrazione di metanogeni presenti, alla presenza d'inibitori (es. ammoniaca), oppure alla carenza di microelementi necessari alla proliferazione batterica. L'aumento degli acidi grassi secondari può essere legato a fenomeni di inibizione da ammoniaca, alte pressione parziali di H₂, carenza di microelementi.

La sostanza secca è un parametro fondamentale per il controllo della densità del materiale in digestione. I digestori industriali della Sebigas S.p.A., grazie alla disposizione e al profilo della pale dei miscelatori utilizzati, sono progettati per miscelare soluzioni con una sostanza secca fino al 10%; mediamente la sostanza secca viene mantenuta tra il 7% e il 9%. La sostanza secca organica è un indice della conversione dei solidi volatili in metano, così come il COD: maggiore è la sostanza organica in uscita e minore è l'efficienza di trasformazione. Mediamente i solidi volatili sono compresi tra il 70% e l'80% della sostanza secca. La concentrazione di azoto misurata varia dallo 0,3 allo 0,6% p/p. L'azoto ammoniacale rappresenta tra il 40% e il 60% dell'azoto totale. Un eccesso di azoto ammoniacale, come già citato, può progressivamente inibire la velocità di crescita dei batteri metanogeni acetoclasti, mentre una carenza di azoto inibisce la velocità di crescita di tutte le specie batteriche.

3.3 STUDIO DELL'ADM1 E LETTERATURA PER RIPRODURRE IL BENCHMARK IN FOGLI DI CALCOLO: RISULTATI OTTENUTI E LIMITI

Il modello *Anaerobic Digestion Model 1* (ADM1) è stato scelto come modello per la descrizione del processo industriale di digestione anaerobica di biomasse e sottoprodotti agroalimentari e zootecnici. Le tabelle di Patterson fornite nel modello (Batstone, 2002) sono state trascritte in:

- bilanci di massa dei singoli composti e microorganismi coinvolti (Tab.B1),
- velocità di reazione (Tab.B2),
- equazioni di inibizione dei processi biologici (Tab.B3),
- equazioni di trasporto fase liquida – fase gas (Tab.B4),

- equazioni di fase gas (Tab.B5)
- coefficienti del bilancio del carbonio (Tab.B6)
- equazioni di calcolo del pH (Tab.B7)

I parametri considerati nelle equazioni del modello sono stati classificati in:

- parametri stechiometrici (Tab.B8)
- parametri biochimici (Tab.B9)
- parametri chimico-fisici (Tab.B10)
- parametri fisici (Tab.B11)

VARIABILE DI INPUT	VALORE	UNITA' DI MISURA
S_su_in	0,01	kg _{COD} /m ³
S_aa_in	0,001	kg _{COD} /m ³
S_fa_in	0,001	kg _{COD} /m ³
S_va_in	0,001	kg _{COD} /m ³
S_bu_in	0,001	kg _{COD} /m ³
S_pro_in	0,001	kg _{COD} /m ³
S_ac_in	0,001	kg _{COD} /m ³
S_h2_in	1*10 ^{^(-8)}	kg _{COD} /m ³
S_ch4_in	1*10 ^{^(-5)}	kg _{COD} /m ³
S_IC_in	0,04	kmole C/m ³
S_IN_in	0,01	kmole N/m ³
S_I_in	0,02	kg _{COD} /m ³
W_xc_in	2,0	kg _{COD} /m ³
W_ch_in	5,0	kg _{COD} /m ³
W_pr_in	20,0	kg _{COD} /m ³
W_li_in	5,0	kg _{COD} /m ³
X_su_in	0	kg _{COD} /m ³
X_aa_in	0,01	kg _{COD} /m ³
X_fa_in	0,01	kg _{COD} /m ³
X_c4_in	0,01	kg _{COD} /m ³
X_pro_in	0,01	kg _{COD} /m ³
X_ac_in	0,01	kg _{COD} /m ³
X_h2_in	0,01	kg _{COD} /m ³
W_I_in	25,0	kg _{COD} /m ³
S_cat_in	0,04	kmole/m ³
S_an_in	0,02	kmole/m ³
q_in	170,0	m ³ /d
T_op	35,0	°C

Tab. 3.5 – Variabili di input per la verifica dell'implementazione del modello (benchmark, Rosen et al., 2006)

Tutti i parametri sono previsti come costanti, ad eccezione di alcuni che sono stati considerati funzione della temperatura operativa.

E' stato scelto un *benchmark* di riferimento, ovvero una serie di valori di *input* e relativi *output* che permettono la verifica della corretta implementazione di un modello matematico (Rosen *et al.*, 2006), riportati in tabella 3.5 e tabella 3.6. Il *benchmark* è un esempio di simulazione allo stato stazionario, quindi tutti i bilanci di materia sono considerati pari a 0. I valori di input sono tutti diversi da 0, per evitare errori formali e rendere attive tutte le equazioni.

VARIABILE DI OUTPUT	VALORE	UNITA' DI MISURA
S_su	0,0119548297170	kg _{COD} /m ³
S_aa	0,0053147401716	kg _{COD} /m ³
S_fa	0,0986214009308	kg _{COD} /m ³
S_va	0,0116250064639	kg _{COD} /m ³
S_bu	0,0132507296663	kg _{COD} /m ³
S_pro	0,0157836662845	kg _{COD} /m ³
S_ac	0,1976297169375	kg _{COD} /m ³
S_h2	0,0000002359451	kg _{COD} /m ³
S_ch4	0,0550887764460	kg _{COD} /m ³
S_IC	0,1526778706263	kmole C/m ³
S_IN	0,1302298158037	kmole N/m ³
S_I	0,3286976637215	kg _{COD} /m ³
W_xc	0,3086976637215	kg _{COD} /m ³
W_ch	0,0279472404350	kg _{COD} /m ³
W_pr	0,1025741061067	kg _{COD} /m ³
W_li	0,0294830497073	kg _{COD} /m ³
X_su	0,4201659824546	kg _{COD} /m ³
X_aa	1,1791717989237	kg _{COD} /m ³
X_fa	0,2430353447194	kg _{COD} /m ³
X_c4	0,4319211056360	kg _{COD} /m ³
X_pro	0,1373059089340	kg _{COD} /m ³
X_ac	0,7605626583132	kg _{COD} /m ³
X_h2	0,3170229533613	kg _{COD} /m ³
W_I	25,617395327443	kg _{COD} /m ³
S_cat	0,0400000000000	kmole/m ³
S_an	0,0200000000000	kmole/m ³
q_out	170,00000000000	m ³ /d
T_op	35,00000000000	°C
pH	7,4655377698929	ad
S_Hpiu	0,0000000342344	kmole H ⁺ /m ³
S_va_dis	0,0115962470726	kg _{COD} /m ³
S_bu_dis	0,0132208262485	kg _{COD} /m ³
S_pro_dis	0,0157427831916	kg _{COD} /m ³
S_ac_dis	0,1972411554365	kg _{COD} /m ³

VARIABILE DI OUTPUT	VALORE	UNITA' DI MISURA
S_hco3	0,1427774793921	kmole C/m ³
S_co2	0,0099003912343	kmole C/m ³
S_nh3	0,0040909284584	kmole N/m ³
S_nh4	0,1261388873453	kmole N/m ³
S_gas_h2	0,0000102410356	kg _{COD} /m ³
S_gas_ch4	1,6256072099814	kg _{COD} /m ³
S_gas_co2	0,0141505346784	kmole C/m ³
p_gas_h2	0,0000163991826	bar
p_gas_ch4	0,6507796328232	bar
p_gas_co2	0,3625527133282	bar
p_gas	1,0690164904089	bar
q_gas	2955,7034541938	Nm ³ /d

Tab. 3.6 – Variabili di output per la verifica dell'implementazione del modello (benchmark, Rosen et al., 2006)

E' stata creata una lista di equazioni per la risoluzione del benchmark (Tab.C2, equazioni 1-41) che comprende:

- le equazioni di bilancio di massa del materiale particolato in ingresso (W_i), dei microrganismi (X_i), dei composti solubili (S_i);
- le equazioni per il calcolo degli equilibri acido-base;
- le equazioni per il calcolo della pressione parziale dei gas e della portata di gas in uscita (q_{gas})

Le equazioni sono state trascritte in foglio di calcolo Microsoft Excel[®]. Nello stesso foglio di calcolo sono stati trascritti tutti i valori dei parametri di default dell'ADM1 (Tab.B8-B11). In questa prima fase i valori di output in tabella 3.6 sono stati considerati come costanti del modello ed è stato calcolato il bilancio di materia relativo ad ogni singola variabile del modello: tutti i bilanci calcolati hanno valori prossimi allo zero, con assenza di cifre significative entro la terza cifra decimale. A ulteriore verifica della corretta trascrizione, ad ogni variabile con il suo relativo bilancio di massa o equazione di calcolo è stata associata una formula di errore. Le formule di errore sono elencate in tabella 3.7.

Le formule di errore sono state formulate dividendo l'accumulo della concentrazione della variabile nel tempo, ovvero il risultato del bilancio di materia del singolo componente, per:

- il termine convettivo entrante sottratto del termine convettivo uscente, nel caso del materiale composito, della concentrazione dei microrganismi, del carbonio inorganico, dell'azoto inorganico, della concentrazione di cationi e anioni

VARIABILE MODELLO	FORMULA PER VERIFICA ERRORE SIMULAZIONE
W_xc	$(dW_{xc}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (W_{xc_in} - W_{xc}))$
W_ch	$(dW_{ch}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (W_{ch_in} - W_{ch}))$
W_pr	$(dW_{pr}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (W_{pr_in} - W_{pr}))$
W_li	$(dW_{li}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (W_{li_in} - W_{li}))$
S_su	$(dS_{su}/dt) / ro_5$
X_su	$(dX_{su}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (X_{su_in} - X_{su}))$
S_aa	$(dW_{ch}/dt) / ro_6$
X_aa	$(dX_{aa}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (X_{aa_in} - X_{aa}))$
S_fa	$(dS_{fa}/dt) / ro_7$
X_fa	$(dX_{fa}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (X_{fa_in} - X_{fa}))$
S_va	$(dS_{va}/dt) / ro_8$
S_bu	$(dS_{bu}/dt) / ro_9$
X_c4	$(dX_{c4}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (X_{c4_in} - X_{c4}))$
S_pro	$(dS_{pro}/dt) / ro_{10}$
X_pro	$(dX_{pro}/dt) / q_{in}/V_{liq} * (X_{pro_in} - X_{pro})$
S_ac	$(dS_{ac}/dt) / ro_{11}$
X_ac	$(dX_{ac}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (X_{ac_in} - X_{ac}))$
S_h2	$(dS_{h2}/dt) / ro_{12}$
X_h2	$(dX_{h2}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (X_{h2_in} - X_{h2}))$
S_ch4	$(dS_{ch4}/dt) / ro_{T_9}$
S_va_dis	$(dS_{va_dis}/dt) / S_{va_dis}$
S_bu_dis	$(dS_{bu_dis}/dt) / S_{bu_dis}$
S_pro_dis	$(dS_{pro_dis}/dt) / S_{pro_dis}$
S_ac_dis	$(dS_{ac_dis}/dt) / S_{ac_dis}$
S_hco3	$(dS_{hco3}/dt) / S_{hco3}$
S_IC	$(dS_{IC}/dt) / q_{in}/V_{liq} * (S_{IC_in} - S_{IC})$
S_gas_h2	$(dS_{gas_h2}/dt) / S_{gas_h2}$
p_gas_h2	$(-p_{gas_h2} + S_{gas_h2} * R_{gas} * T_{op}/16) / p_{gas_h2}$
S_gas_co2	$(dS_{gas_co2}/dt) / S_{gas_co2}$
p_gas_co2	$(-p_{gas_co2} + S_{gas_co2} * R_{gas} * T_{op}) / p_{gas_co2}$
S_gas_ch4	$(dS_{gas_ch4}/dt) / S_{gas_ch4}$
p_gas_ch4	$(-p_{gas_ch4} + S_{gas_ch4} * R_{gas} * T_{op}/64) / p_{gas_ch4}$
S_Hpiu	$(-x_{33} - teta/2 + 1/2 * RADQ(teta^2 + 4 * K_w)) / x_{33}$
S_IN	$(dS_{IN}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (S_{IN_in} - S_{IN}))$
S_nh3	$(dS_{nh3}/dt) / S_{nh3}$
S_nh4	$(dS_{nh4}/dt) / S_{nh4}$
q_gas	$(-q_{gas} + k_p * (P_{gas} - P_{atm}) * P_{gas}/P_{atm}) / q_{gas}$
S_I	$(dS_I/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (S_I_{in} - S_I))$
W_I	$(dW_I/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (W_I_{in} - W_I))$
S_cat	$(dS_{cat}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (S_{cat_in} - S_{cat}))$
S_an	$(dS_{an}/dt) / (q_{in}/V_{liq} * (S_{an_in} - S_{an}))$

Tab. 3.7 – Formule per la stima dell'errore relativo delle variabili di output dell'ADM1

- la velocità biochimica del processo, nel caso di tutti gli intermedi di reazione solubili
- il termine stesso, per tutte le variabili rimanenti.

E' stato scelto come valore massimo di errore accettabile il 5%. L'implementazione in excel dei bilanci del modello ADM1 restituisce in tutte le formule di errore valori inferiori al 3,09%.

L'implementazione eseguita in excel ci permette quindi di affermare che tutte le equazioni e tutti i valori dei parametri riportati sono corretti e forniscono una base di lavoro affidabile per la successiva simulazione dei valori di output dai valori di input. I valori evidenziati nei bilanci e nelle formule di errore possono essere dovuti al fatto che nel *benchmark* i dati riportati presentano da 6 a 14 cifre significative, ciò può introdurre errori percentuali relativamente piccoli ma trascurabili.

E' stata quindi testata la capacità del foglio di calcolo di risolvere il sistema di 41 equazioni attraverso la funzione "Risolutore" di Microsoft Excel[®]. Sono state create funzioni e/o sotto-funzioni obiettivo come descritto nel paragrafo 2.6. Le strategie di risoluzione adottate non hanno dato origine a risultati interessanti, in quanto la gran parte delle funzioni errore presentavano errori decisamente maggiori del 5% e i bilanci di materia in alcuni casi presentavano valori di stato stazionario diversi da 0 di diversi ordini di grandezza. L'elevato numero di equazioni di un sistema non lineare non permette la facile risoluzione del sistema con strumenti di calcolo semplici come quelli presenti in Microsoft Excel. E' da sottolineare inoltre che alcuni valori di output influenzano le cinetiche biochimiche di altri composti, come ad esempio la concentrazione di azoto inorganico (S_{IN}) è coinvolta nella velocità di crescita dei microrganismi che necessitano di azoto per la proliferazione: le equazioni non si risolvono quindi a cascata ma sono strettamente interconnesse. Infine è di non trascurabile importanza il valore di tentativo che viene assegnato alle variabili di output, in quanto valori molto distanti dalla soluzione possono far convergere il sistema su valori di output che non hanno senso chimico o biologico (es. concentrazioni negative).

3.4 RISOLUZIONE DEL BENCHMARK CON SOFTWARE DI ANALISI NUMERICA

Per risolvere il *benchmark* è stato scelto come strumento un software di analisi numerica, Octave, utilizzando la funzione *fsolve* come descritto nel paragrafo 2.6. In prima battuta è stato impostato come *guess* un vettore di 41 elementi tutti pari a 0,1. Il codice di programmazione è stato scritto in modo formalmente corretto in quanto dopo un certo numero di reiterazioni il programma esce dal ciclo *while* stampando a schermo i risultati del vettore x delle soluzioni. Le soluzioni ottenute, copiate in Excel, non sono soddisfacenti per i criteri di controllo precedentemente individuati:

alcuni bilanci di massa hanno valori sensibilmente diversi da 0 e le formule di errore presentano valori superiori al 5% per molte variabili.

Si è deciso quindi di scomporre il sistema in 2 parti per facilitare la soluzione da parte del programma. Come sistema semplificato sono state scelte le prime 20 equazioni del sistema, che descrivono la disintegrazione del materiale composito in ingresso nelle sue 3 componenti principali (carboidrati, proteine e grassi) e le successive reazioni idrolitiche che portano alla formazione di acidi grassi volatili, idrogeno e la produzione di metano. Le variabili che vengono risolte nelle successive 21 equazioni sono:

- la pressione parziale di idrogeno in fase gas (p_{gas_h2}),
- la pressione parziale di metano in fase gas (p_{gas_ch4}),
- la concentrazione di azoto inorganico (S_{IN})
- la concentrazione di ammoniaca (S_{nh3}).

Queste variabili sono presenti nelle funzioni I_i d'inibizione che completano le cinetiche di reazione di tutti gli intermedi solubili e sono state sostituite con 4 costanti (k_1, k_2, k_3, k_4) alle quali è stato assegnato un valore caratteristico del processo di digestione anaerobica (Tab. 3.8).

VARIABILE ADM1	VARIABILE CODICE	COSTANTE ASSEGNATA	VALORE
p_{gas_h2}	x(28)	k_1	0,00001
p_{gas_ch4}	x(32)	k_2	0,5
S_{IN}	x(34)	k_3	0,01
S_{nh3}	x(35)	k_4	0,0001

Tab. 3.8 – Costanti assegnate nel sistema semplificato alle variabili che sono calcolate in equazioni non presenti nello stesso

Come valore di guess iniziale è assegnato un vettore di 20 elementi con valore di 0,1. Il sistema semplificato restituisce un vettore di 20 valori al quale vengono aggiunti altri 21 elementi (0,1) per formare il guess del sistema completo con 41 elementi. Le soluzioni ottenute utilizzando questa strategia di risoluzione sono elencate nella Tabella 3.9, insieme al valore di *benchmark* (BENCHMARK), ai risultati dei relativi bilanci (BILANCI) e delle relative funzione di errore (%ERR).

I valori prodotti in Octave fanno sì che i bilanci siano tutti pressochè pari a 0, alcuni con assenza di cifre significative fino alla decima cifra dopo la virgola. Tutte le formule di errore presentano valori minori del 5% come prefissato, con valori massimi di 1,35%.

Octave, software di analisi numerica, si presta alla soluzione di sistemi non lineari con un elevato numero di equazioni indipendenti. Il *benchmark* proposto da Rosen *et al.* (2006) viene risolto con un numero di iterazioni minimo e di conseguenza un tempo macchina nell'ordine di pochi secondi.

COD.	VARIABILE	BENCHMARK	SIMULAZIONE	BILANCI	%ERR
x(1)	W_xc	0,3086976637215	0,3086995969220	0,00000000000	0,000%
x(2)	W_ch	0,0279472404350	0,0279472596709	0,00000000000	0,000%
x(3)	W_pr	0,1025741061067	0,1025741253425	0,00000000000	0,000%
x(4)	W_li	0,0294830497073	0,0294830785610	0,00000000000	0,000%
x(5)	S_su	0,0119548297170	0,0119547843753	0,00000000000	0,000%
x(6)	X_su	0,4201659824546	0,4201662811002	0,00000000000	0,000%
x(7)	S_aa	0,0053147401716	0,0053147201423	0,00000000000	0,000%
x(8)	X_aa	1,1791717989237	1,1791720199059	0,00000000000	0,000%
x(9)	S_fa	0,0986214009308	0,0984743353703	0,00020611392	0,075%
x(10)	X_fa	0,2430353447194	0,2430418824804	-0,00001236683	0,106%
x(11)	S_va	0,0116250064639	0,0116227991573	-0,00001132849	-0,005%
x(12)	S_bu	0,0132507296663	0,0132482043689	-0,00001460635	-0,005%
x(13)	X_c4	0,4319211056360	0,4319214041389	0,00000155609	-0,007%
x(14)	S_pro	0,0157836662845	0,0157643683181	0,00010349237	0,045%
x(15)	X_pro	0,1373059089340	0,1373065382939	-0,00000390968	0,000%
x(16)	S_ac	0,1976297169375	0,1965505993954	0,00000687773	0,001%
x(17)	X_ac	0,7605626583132	0,7606054567989	-0,00000908500	0,024%
x(18)	S_h2	0,0000002359451	0,0000002336143	0,00336151426	0,939%
x(19)	X_h2	0,3170229533613	0,3170253326392	-0,00020733858	1,351%
x(20)	S_ch4	0,0550887764460	0,0549648651753	-0,00342091943	-0,255%
x(21)	S_va_dis	0,0115962470726	0,0115940051248	-0,00110637526	0,019%
x(22)	S_bu_dis	0,0132208262485	0,0132182028285	-0,01068420525	0,020%
x(23)	S_pro_dis	0,0157427831916	0,0157235434738	0,00711751444	0,122%
x(24)	S_ac_dis	0,1972411554365	0,1961642180992	0,08536592135	0,546%
x(25)	S_hco3	0,1427774793921	0,1428149488351	0,02898986554	0,026%
x(26)	S_IC	0,1526778706263	0,1527231515567	0,00005377665	0,035%
x(27)	S_gas_h2	0,0000102410356	0,0000101351159	0,00000000003	0,000%
x(28)	p_gas_h2	0,0000163991826	0,0000162295712	0,00000000000	0,000%
x(29)	S_gas_co2	0,0141505346784	0,0141118090503	0,00000000192	0,000%
x(30)	p_gas_co2	0,3625527133282	0,3615605189084	0,00000000000	0,000%
x(31)	S_gas_ch4	1,6256072099814	1,6214337810091	-0,00000013082	0,000%
x(32)	p_gas_ch4	0,6507796328232	0,6491088832365	0,00000000000	0,000%
x(33)	S_Hpiu	0,0000000342344	0,0000000342727	0,00001471585	0,112%
x(34)	S_IN	0,1302298158037	0,1302294819731	0,00000132082	-0,022%
x(35)	S_nh3	0,0040909284584	0,0040854729835	-0,00035891182	0,133%
x(36)	S_nh4	0,1261388873453	0,1261440089896	0,00000000000	0,000%
x(37)	q_gas	2955,7034541937	2964,6745066398	0,00000080492	0,304%
x(38)	S_I	0,3286976637215	0,3286995969221	0,00000000000	0,000%
x(39)	W_I	25,617395327443	25,617399193844	0,00000000000	0,000%
x(40)	S_cat	0,0400000000000	0,0400000000000	0,00000000000	0,000%
x(41)	S_an	0,0200000000000	0,0200000000000	0,00000000000	0,000%

Tab. 3.9 – Risultati simulazione del benchmark in Octave

Sebbene non si riesca ad ottenere una soluzione soddisfacente con un primo tentativo di risoluzione sul sistema completo, si ottengono risultati molto precisi risolvendo in prima battuta

un sistema semplificato di 20 equazioni. E' importante sottolineare che i valori di tentativo forniti al programma sono tutti pari a 0,1, valori diversi anche di molti ordini di grandezza come nel caso delle variabili legate all' H_2 e al pH. E' probabile che fornendo valori di tentativo più accurati si riesca a risolvere anche il sistema completo al primo tentativo, l'approccio di scomporre il sistema permette tuttavia un'indipendenza maggiore della soluzione dall'arbitrarietà di scelta dei valori di guess.

Il codice approntato per la risoluzione del *benchmark* in Octave è stato considerato come la base migliore per lo studio dell'applicabilità del modello ADM1 a impianti industriali di digestione anaerobica per la produzione di biogas.

3.5 STIMA DEI PARAMETRI IN INGRESSO DELL'ADM1

Per procedere alla simulazione di impianti industriali di digestione anaerobica è di fondamentale importanza la stima dei parametri di input dell'ADM1 (Schoen *et al.*, 2009) . Essendo il modello derivato dal settore di depurazione acque, la gran parte delle variabili sono espresse in funzione del COD (*Carbon Oxygen Demand*), parametro di facile e veloce determinazione per acque reflue o biomasse con contenuti relativamente bassi di sostanza secca. Nel biogas industriale tuttavia hanno preso piede tuttavia biomassa a maggiore densità energetica e di conseguenza con maggiore contenuto in sostanza secca organica che non si prestano ad una analisi di COD, ma che vengono caratterizzate in base alla loro composizione chimica elementare, come descritto nel paragrafo 3.1.

I parametri fondamentali da stimare sulla qualità del materiale in ingresso sono:

- W_{xc_in} , la concentrazione del materiale composito in ingresso
- f_{ch_xc} , la frazione di carboidrati presente nel materiale composito in ingresso
- f_{pr_xc} , la frazione di proteine presente nel materiale composito in ingresso
- f_{li_xc} , la frazione di grassi presente nel materiale composito in ingresso
- f_{XI_xc} , la frazione di materiale inerte presente nel materiale composito in ingresso
- N_{xc} , la concentrazione di azoto nel materiale composito in ingresso
- C_{xc} , la concentrazione di carbonio nel materiale composito in ingresso

I calcoli per i parametri è stato effettuato sulla base di quanto indicato in Koch *et al.* (2010). Nella tabella 3.10 sono riportati valori di conversione utilizzati per il passaggio da unità di massa a unità di COD: ThOD sta ad indicare la domanda teorica di ossigeno (*Theoretical Oxygen Demand*) per la

completa ossidazione rispettivamente di proteine (ThOD-Pro), grassi (ThOD-Lip), carboidrati (ThOD-Car) e lignina (ThOD-Lig). In tabella è anche riportata la densità delle biomasse ($\rho_{\text{biom.}}$), che è stata considerata pari a $1,00 \text{ kg/m}^3$

PARAMETRO	UNITA'	VALORE
ThOD-Pro	$\text{kgO}_2/\text{kg}_{\text{SS}}$	1,42
ThOD-Lip	$\text{kgO}_2/\text{kg}_{\text{SS}}$	2,90
ThOD-Car	$\text{kgO}_2/\text{kg}_{\text{SS}}$	1,19
ThOD-Lig	$\text{kgO}_2/\text{kg}_{\text{SS}}$	1,56
$\rho_{\text{biom.}}$	kg/m^3	1,00

Tab. 3.10 – Domanda teorica ossigeno frazioni chimiche delle biomasse e densità

Nella tabella 3.11 sono elencate le formule per il calcolo dei parametri di input a partire dalla composizione chimica delle biomasse elencate in tabella 3.1, par. 3.1.1. A differenza di quanto proposto in Koch *et al.* (2010), dove la sola frazione fibrosa ha una digeribilità diversa dal 100%, ogni frazione in questo lavoro di tesi è stata moltiplicata per la sua relativa digeribilità. L'approssimazione che proteine, grassi e carboidrati non fibrosi siano completamente digeribili può portare ad errori non trascurabili in substrati ricchi in fibre in cui parte degli estrattivi inazotati o delle proteine rimangono strettamente legati alla fibra non digeribile, oppure in substrati in cui si ha una frazione di grassi non digeribili, come le cere presenti nelle vinacce.

PARAMETRO	FORMULA	UNITA'
W_{xc}	$\rho_{\text{biom.}} * \text{SS} * (\text{PG} * \text{ThOD-Pro} + \text{EE} * \text{ThOD-Lip} + (\text{NFC} + \text{NDF-ADL}) * \text{ThOD-Car} + \text{ADL} * \text{ThOD-Lig}) * 1000$	$\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3$
$f_{\text{pr_xc}}$	$\text{PG}/\text{SV} * (\text{d-RP})$	-
$f_{\text{li_xc}}$	$\text{EE}/\text{SV} * (\text{d-RL})$	-
$f_{\text{ch_xc}}$	$\text{NDF}/\text{SV} * (\text{d-NDF}) + \text{NFC}/\text{SV} * (\text{d-NFC})$	-
$f_{\text{xl_xc}}$	$1 - f_{\text{pr_xc}} - f_{\text{li_xc}} - f_{\text{ch_xc}}$	-
C_{xc}	$C_{\text{ch}} * f_{\text{ch_xc}} + C_{\text{pr}} * f_{\text{pr_xc}} + C_{\text{li}} * f_{\text{li_xc}} + C_{\text{xl}} * f_{\text{xl_xc}}$	$\text{kmole C}/\text{kg}_{\text{COD}}$
N_{xc}	$\text{PG} * \text{SS} / 6,25 / 14 * 1000 / (W_{\text{xc_in}})$	$\text{kmole N}/\text{kg}_{\text{COD}}$

Tab. 3.11 – Formule per il calcolo dei parametri di input legati alla composizione delle biomasse

Nel caso in cui non si abbiano dati sulla concentrazione di NDF e NFC nella biomassa analizzata, la $f_{\text{ch_xc}}$ viene calcolata a partire dalla concentrazione di FG e NFE. Nel calcolo di C_{xc} sono stati considerati i parametri di default indicati nell'ADM1 per la concentrazione di carbonio nei carboidrati (C_{ch}), nelle proteine (C_{pr}), nei lipidi (C_{li}) e nel materiale inerte (C_{xl}). Il parametro

N_{xc} è stato invece calcolato dividendo la quantità totale di azoto presente per W_{xc_in} , assumendo che tutto l'azoto provenga dalla frazione proteica della biomassa.

I risultati ottenuti per le biomasse prese in considerazione nel lavoro di tesi sono elencati nella tabella 3.12.

PARAMETRO	Insilato di mais	Insilato di triticale	Vinacce	Insilato di Napier	Insilato di miglio
W_{xc}	412,4	308,3	801,1	251,8	239,0
f_{pr_xc}	0,087	0,113	0,021	0,041	0,058
f_{li_xc}	0,022	0,019	0,087	0,000	0,016
f_{ch_xc}	0,728	0,539	0,220	0,519	0,611
f_{xl_xc}	0,164	0,329	0,672	0,440	0,315
C_{xc}	0,030950	0,030943	0,030112	0,031217	0,030797
N_{xc}	0,000872	0,001142	0,000842	0,000585	0,000763

Tab. 3.12 – Valori di input calcolati per le biomasse della tabella XXX

Si può notare come le diverse biomasse presentino una diversa ripartizione nelle diverse frazioni che rispecchia la composizione chimica, nonché una diversa quantità di materiale organico per unità di massa. Non si notano differenze sostanziali nel contenuto in carbonio C_{xc} per le biomasse analizzate, mentre alcune biomasse (es. Napier) hanno un contenuto in azoto per unità di COD di circa la metà rispetto ad altre (es. insilato di triticale), che si può riflette in uno sbilanciamento della concentrazione di azoto nel processo di digestione anaerobica.

Nel caso la biomassa in ingresso sia diluita per motivi legati alla gestione di impianto (sistemi di carico, densità del materiale in digestione) il valore viene moltiplicato per un opportuno fattore di diluizione. A livello di implementazione matematica non c'è differenza se il liquido venga introdotto in fase di carico per creare una miscela pompabile insieme alla biomassa oppure se venga pompato direttamente dentro il fermentatore. Il liquido solitamente utilizzato per eventuali diluizioni proviene dalla separazione solido/liquida del materiale digerito in uscita dall'impianto. Viene quindi opportunamente calcolata, in base alle analisi chimiche del liquido, la frazione di azoto inorganico S_{IN_in} e la quantità di inerti in sospensione W_{I_in} che vengono riciccolati in testa all'impianto. Anche in questo caso entrambi i valori vengono moltiplicati per il relativo fattore di diluizione. Altri parametri, come la concentrazione di microorganismi e di composti solubili riciccolati vengono considerati trascurabili.

Sebbene l'ADM1 distingua il materiale inerte in solubile (S_I) e sospeso (W_I) rifacendosi agli impianti di trattamento acque, data la preponderanza di materiale inerte sospeso sul solubile, S_I

è stato considerato trascurabile nell'implementazione in Octave per la descrizione degli impianti industriali di digestione anaerobica, così come non viene considerata una frazione f_{sl_xc} , come proposto in Rosen *et al.* (2006).

3.6 SIMULAZIONE IN STATO STAZIONARIO DI UN IMPIANTO INDUSTRIALE (CASO STUDIO 1)

Partendo dal codice scritto per la verifica del *benchmark* si è deciso di implementare il modello con le modifiche proposte da Wett *et al.* (2006), come suggerito in diverse pubblicazioni riguardanti lo studio dell'applicabilità dell'ADM1 a correnti in ingresso con elevato carico organico. Questa modifica dovrebbe permettere la corretta previsione con l'ADM1 dei flussi di azoto nella digestione anaerobica che in presenza di grandi quantità di carbonio organico in ingresso sottostima la concentrazione di azoto disponibile e di conseguenza la crescita cellulare e la produzione di biogas. Nel bilancio di W_{xc} , materiale composito in ingresso, scompare il termine di accumulo dovuto alla mortalità cellulare dei microrganismi che viene invece sommato ai singoli bilanci di carboidrati (W_{ch}), proteine (W_{pr}) e grassi (W_{li}) moltiplicato rispettivamente per le frazioni f_{ch_xb} , f_{pr_xb} e f_{li_xb} (Tab. B12). Le frazioni appena citate sono calcolate dalle frazioni di W_{xc} (f_{ch_xc} , f_{pr_xc} e f_{li_xc}), rispettando quindi la composizione del materiale in ingresso, moltiplicate per un fattore $(1-f_p)$, pari a 0,92. Le macromolecole generate dal decadimento cellulare vengono così parzialmente re-introdotte nella fase di idrolisi: è stato stimato quindi che solo il 92% del materiale di decadimento viene recuperato, mentre l'8% va ad accumularsi in un nuovo termine di materiale inerte, W_p , al quale si somma una frazione del materiale composito che non entra nelle vie metaboliche, pari al 10% del materiale in ingresso ($f_{xb_xc} = 0,1$). I bilanci del carbonio e dell'azoto vengono aggiornati in base alle modifiche sopra elencate e viene aggiunto il bilancio di W_p , equazione n°. 42 in tabella C3. A questa equazione è stata associata la seguente formula per il calcolo dell'errore:

$$Err_{W_p} = \frac{d \frac{W_p}{dt}}{q_{in}/V_{liq} * (W_{p_in}) - x_{43}/V_{liq} * W_p}$$

Il modello, finora utilizzato per la simulazione di impianti mono-stadio, è stato implementato per permettere la simulazione di impianti con digestori in serie, come quelli progettati dalla Sebigas S.p.A. per potenze superiori ai 300 kW, dato che la maggior parte degli impianti su cui è stata

effettuata la raccolta dati mostrata nel par. 3.2 sono di taglie superiori a 635 kW e presentano la configurazione presentata in Figura 3.5 I valori di output del digestore (portate e concentrazioni) vengono di fatto utilizzati come valori di input per la simulazione del post-digestore. Le portate di biogas generate dai singoli fermentatori sono sommate per dare la produzione totale dell'impianto, che viene valorizzata tramite un co-generatore per la produzione di energia elettrica e termica. Il materiale in uscita va incontro a una separazione tramite vaglio a tamburo per l'ottimizzazione dello stoccaggio. La frazione liquida può in parte essere ricircolata per esigenze gestionali (es. regolare la densità del materiale in digestione).

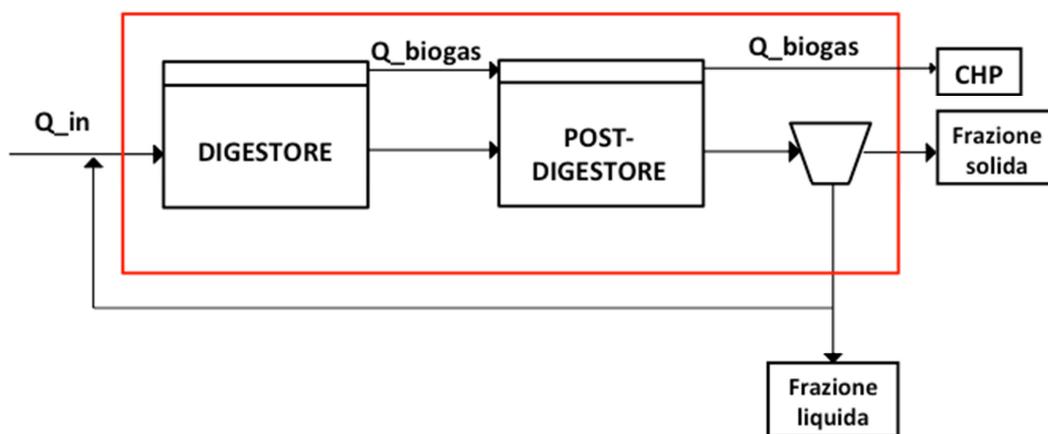


Fig. 3.5 – Schema di impianto della Sebigas S.p.A. utilizzato per potenze elettriche installate maggiori di 600 kW nel 2012.

In preparazione alle simulazioni che sono state effettuate in seguito, in Microsoft Excel® sono state aggiunte delle formule per il calcolo, a partire dei dati di output della simulazione in ADM1, dei parametri di processo misurati negli impianti industriali per il confronto tra i dati simulati e i dati sperimentali (Tab. C6). Le variabili che hanno come unità di misura $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3$ sono state convertite in kg/m^3 dividendo i valori per i rapporti di ossidazione riportati in tabella C5.

3.6.1 SIMULAZIONE IN STATO STAZIONARIO DI UN IMPIANTO DA 1 MWe

Le modifiche effettuate al modello e al programma in Octave sono state applicate ai dati sperimentali raccolti in un impianto da 1MWe, utilizzato come primo caso studio (CS1). L'impianto CS1 è composto da 2 digestori in serie, come mostrato in Fig. 3.5. L'impianto industriale è sito in Emilia-Romagna, è stato costruito ed è entrato in produzione nel quarto trimestre del 2012. L'impianto è composto di due digestori di 24 m di diametro e 8 di altezza, con un volume utile di 3300 m^3 nel digestore primario e 3165 m^3 nel post-digestore. Nel digestore primario si ha un

volume fisso di accumulo di gas 320 m³; nel post-digestore si ha una cupola gasometrica elastica a doppia membrana di capacità massima pari a 1800 m³ e una sovrappressione di esercizio di circa 5 mbar, il volume medio registrato nel periodo di monitoraggio è di circa 1260 m³. I dati raccolti sono i valori medi del periodo compreso tra il 20/12/2013 e il 10/02/2014, in cui l'impianto è stato alimentato regolarmente con 42 ton/d di insilato di mais e 8 ton/d di insilato di triticale (vedi analisi Tab. 3.1) e i processi chimico-fisici e biologici possono essere considerati allo stato stazionario. Nell'impianto è stato ricircolato separato liquido con una portata media di 40 m³/d, con una percentuale di sostanza secca pari al 4,5% e un contenuto in azoto ammoniacale di 2,35 kgN/ton. La temperatura media di esercizio registrata è pari a 45°C nel digestore primario e 40°C nel post-digestore. I dati di input per il modello ADM1 sono riassunti nella Tabella 3.13, calcolati dai dati sperimentali secondo i criteri del par. 3.5.

PARAMETRO	VALORE DIGESTORE PRIMARIO	VALORE POST-DIGESTORE
V_liq	3300	320
V_gas	3165	1260
f_sl_xc	0,000	0,000
f_xl_xc	0,167	0,167
f_ch_xc	0,708	0,708
f_pr_xc	0,101	0,101
f_li_xc	0,024	0,024
S_IN_in	0,082741871	*
W_xc_in	219,66	*
W_l_in	24,0	*
S_cat_in	0,07	*
S_an_in	0,04	*
q_in	90,0	*

Tab. 3.13 – Dati di input per l'ADM1 per le simulazioni di un impianto caso studio; *, valori di input del post-digestore dipendenti dal risultato della simulazione del digestore primario.

I principali risultati d'interesse gestionale sono presentati nelle tabelle 3.14 (digestore primario), 3.15 (post-digestore) e 3.16 (impianto nel suo complesso) nelle colonne EXP IN (dati sperimentali in ingresso) e EXP OUT (dati sperimentali in uscita). L'impianto ha prodotto circa 11600 Nm³ di biogas al giorno, con una concentrazione di metano del 51,6% v/v, di anidride carbonica del 48,0% e 322 ppm di H₂. Le corrispondenti portate in massa dei gas prodotto sono 3380 kg_{CH₄}/d, 8460 kg_{CO₂}/d e 0,500 kg_{H₂}/d. I valori di portata sono misurati sul biogas raffreddato a 5°C dal sistema di raffreddamento a monte del co-generatore (Par. 1.4.4.9), che viene così privato delle condense

che sono riciclate in impianto. Dall'impianto vengono pompate giornalmente verso il sistema di separazione solido/liquido in media circa 77 m³/d di digestato, con una portata di solidi in uscita di 6320 kg/d. Tutti i valori riportati nelle tabelle sono calcolati da misure sperimentali dirette, tranne la portata in uscita di biogas dei singoli digestori: il misuratore posto a valle del post-digestore misura la portata totale in uscita in fase gas. La produzione di biogas dei singoli fermentatori è stata stimata pari all'88% nel digestore primario e 12% nel post-digestori dai dati sperimentali raccolti in un impianto con layout identico al CS1 e alimentato con insilato di mais e triticale in cui è stata misurata per alcuni giorni la portata di biogas proveniente dal solo digestore primario. Non essendo disposti misuratori di portata del biogas sui singoli fermentatori, ma solo un misuratore della portata totale, tale dato è stato utilizzato per stimare la produzione dei singoli fermentatori dell'impianto CS1.

DIGESTORE PRIMARIO – CS1		EXP IN	EXP OUT	A	B	C	D	E	F	G	H
				ADM1 OUT	MOD Q out	MOD N_xc	MOD K_hyd	MOD C_xc	MOD f_xp_xc	MOD N_xl	MOD ks_h2
Q in	m ³ /d	90,0		90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Q out	m ³ /d		79,0	90,0	80,3	79,4	78,4	79,7	79,7	79,6	79,6
Q biogas	Nm ³ /d		10200	9121	9121	9864	10745	9921	9923	9983	9997
Produzione CH ₄	kg/d		2950	2525	2525	2695	2903	2925	2925	2930	2927
Produzione CO ₂	kg/d		7500	7193	7193	7892	8701	7348	7351	7432	7454
Produzione H ₂	kg/d		0,500	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,465
pH	-		7,5	7,6	7,6	7,5	7,5	7,5	7,5	7,4	7,4
Solidi totali	kg/d		6320	10297	9185	8979	8061	8321	6739	6707	6709
Acido acetico	kg/d		14,2	261	233	42	42	50	49	18	17
Acido propionico	kg/d		<1,58	0,54	0,48	0,47	0,47	0,48	0,48	0,48	0,46
Acido valerico	kg/d		<1,58	0,44	0,39	0,38	0,38	0,39	0,39	0,39	0,38
Acido butirrico	kg/d		<1,58	0,20	0,18	0,18	0,17	0,18	0,18	0,18	0,17
Altri acidi	kg/d		<1,58	1,23	1,10	1,08	1,08	1,11	1,11	1,11	5,75
C-tot in	kg/d	7370		6609	6609	6609	6609	7342	7342	7342	7342
C-ton out	kg/d		6487	8369	7822	8015	8015	8012	7300	7307	7311
N-tot	kg/d	371	371	1099	981	490	493	505	391	391	391
N-NH ₃	kg/d	120	171	566	505	212	212	211	211	171	171
N-org	kg/d	251	201	533	475	279	282	294	180	220	220

Tab. 3.14 – Risultati delle simulazioni in ADM1 dei dati sperimentali del digestore primario dell'impianto caso studio 1 (CS1). A: modello ADM1_Xp; B: modifica q_out; C: modifica N_xc; D: modifica costanti di idrolisi; E: modifica C_xc; F: modifica di f_xp_xc; G: modifica N_xl; H: modifica ks_h2.

Nelle tabelle 3.14, 3.15 e 3.16 in colore verde sono indicati i valori simulati che presentano una corrispondenza sufficiente con i dati sperimentali, in rosso i valori considerati sensibilmente diversi dai dati sperimentali.

In sfondo verde sono indicati i valori in corrispondenza della colonna in cui la modifica effettuata all'ADM1_Xp o ai parametri sperimentali ha permesso una buona approssimazione dei dati simulati ai dati sperimentali rispetto alla simulazione della colonna A, in sfondo giallo invece le colonne in cui si ha un miglioramento della simulazione ma ritenuto non sufficiente. In tutte le simulazioni effettuate sono stati rispettati i limiti di errore precedentemente descritti nel paragrafo 3.4.

POST-DIGESTORE – CS1		EXP IN	EXP OUT	H
				MOD ks_h2
Q in	m ³ /d	79,0		80
Q out	m ³ /d		77,0	78
Q biogas	Nm ³ /d		1400	1194
Produzione CH ₄	kg/d		430	379
Produzione CO ₂	kg/d		960	792
Produzione H ₂	kg/d		0,031	0,017
pH	-		7,8	7,6
Solidi totali	kg/d		5467	5491
Acido acetico	kg/d		8,5	2,15
Acido propionico	kg/d		<1,54	0,07
Acido valerico	kg/d		<1,54	0,07
Acido butirrico	kg/d		<1,54	0,04
Altri acidi	kg/d		<1,54	0,58
C-tot in	kg/d	3081		3086
C-ton out	kg/d		2642	3009
N-tot	kg/d	371	354	390
N-NH ₃	kg/d	171	181	228
N-org	kg/d	201	173	162

Tab. 3.15 – Risultati delle simulazioni in ADM1 dei dati sperimentali del post-digestore dell'impianto caso studio 1 (CS1); H: modello ADM1_Xp con modifica di q_{out} , N_{xc} , costanti di idrolisi, C_{xc} , f_{xp_xc} , N_{xl} e ks_{h2} .

IMPIANTO CS1		EXP IN	EXP OUT	H
				MOD ks_h2
Q in	m ³ /d	90,0		90,0
Q out	m ³ /d		77,0	78,5
Q biogas	Nm ³ /d		11600	11192
Produzione CH ₄	kg/d		3380	3306
Produzione CO ₂	kg/d		8460	8246
Produzione H ₂	kg/d		0,531	0,483
pH	-		7,5	7,4
Solidi totali	kg/d		5467	5491
Acido acetico	kg/d		8,47	2,15
Acido propionico	kg/d		<1,54	0,07
Acido valerico	kg/d		<1,54	0,07
Acido butirrico	kg/d		<1,54	0,04
Altri acidi	kg/d		<1,54	0,58
C-tot in	kg/d	7370		7342
C-ton out	kg/d		7342	7234
N-tot	kg/d	371	354	390
N-NH ₃	kg/d	120	181	228
N-org	kg/d	251	173	162

Tab. 3.16 – Risultati delle simulazioni in ADM1 dei dati sperimentali dell'impianto caso studio 1 (CS1); H: modello ADM1_Xp con modifica di q_{out} , N_{xc} , costanti di idrolisi, C_{xc} , f_{xp_xc} , N_{xl} e ks_{h2} .

Nella colonna A della tabella 3.14 sono riportati i risultati della simulazione ottenuta con i valori di input della tabella 3.13 e i parametri di default dell'ADM1_Xp per il digestore primario dell'impianto CS1.

Il pH in ADM1_Xp è calcolato come segue:

$$pH = -\text{Log}(S_{Hpiu})$$

$$S_{Hpiu} = -\frac{\theta}{2} + \frac{\sqrt{(\theta)^2 + 4 * K_w}}{2}$$

$$\theta = S_{cat} + S_{nh4} - S_{hco3} - \frac{S_{ac_dis}}{64} - \frac{S_{pro_dis}}{112} - \frac{S_{bu_dis}}{160} - \frac{S_{va_dis}}{208} - S_{an}$$

Il pH è il risultato dell'equilibrio della concentrazione dei principali ioni prodotti nella digestione anaerobica (ammonio, idrogeno carbonato, acidi grassi) insieme a cationi e anioni derivati dai sali derivati dalle biomasse in ingresso (metalli, fosfati, solfuri). Il valore di concentrazioni di ioni H⁺ e quindi di pH è simulato correttamente; questo indica che il modello prevede correttamente l'ordine di grandezza delle specie chimiche presenti.

La concentrazione di acidi grassi volatili secondari (acido propionico, acido butirrico, acido valerico e acidi a lunga catena) è misurata con una sensibilità di 0,020 kg/m³. Dato che la portata volumetrica in uscita è pari a 77 m³, le portate in uscita calcolate hanno un valore minore di 1,58 kg/d. Le portate in uscita simulate sono comprese tra 0,54 e 1,32, sono in accordo quindi con i dati sperimentali. L'acido acetico, principale acido grasso substrato per i batteri metanogeni acetoclasti, viene sovrastimato di 20 volte. Contemporaneamente, la concentrazione di azoto nel digestato è maggiore del dato sperimentale di quasi 3 volte, che corrisponde ad una netta sovrastima della portata in uscita di azoto totale e azoto ammoniacale. Nella cinetica di degradazione dell'acido acetico è presente il coefficiente d'inibizione I_{nh3} legato alla concentrazione di azoto ammoniacale:

$$I_{nh3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{nh3}}{K_{I_{nh3}}}}$$

La quota di ammoniaca libera (S_{nh3} in ADM1 o FAN, *Free ammonium nitrogen*) è calcolata come descritto in Calli *et al.* (2013):

$$FAN = \frac{TAN}{1 + 10^{0,09018 + \frac{2729,92}{T(K)} - pH}}$$

con TAN viene indicato l'azoto totale ammoniacale (*Total Ammonium Nitrogen*), indicato con S_{IN} in ADM1. Alle concentrazioni di azoto ammoniacale misurate mediamente negli impianti industriali di digestione anaerobica, il coefficiente di inibizione I_{nh3} è dell'ordine di grandezza di 0,1. Anche piccole variazioni nella concentrazione di azoto ammoniacale si riflettono quindi nelle

cinetiche di degradazione dell'acido acetico da parte dei batteri metanogeni acetoclasti (X_{ac}), alle concentrazioni simulate nella colonna A si ha quindi un accumulo di acido acetico maggiore rispetto ai dati sperimentali dovute alla sovrastima della variabile S_{nh3} .

La produzione volumetrica di biogas è sottostimata di circa il 10%, mentre la produzione in massa di metano del 15%. Sebbene errori relativi del 10-15% sulla produzione di biogas non influiscano in modo eccessivo sulla stabilità biologica del processo, questi parametri sono fondamentali per calcolare la redditività dell'impianto, poiché il metano è il prodotto finale che viene venduto sotto forma di bio-metano o energia elettrica e termica previa conversione in CHP (*Combined Heat and Power*). Per quanto riguarda il bilancio del carbonio, la portata sperimentale in ingresso è calcolata dalla composizione elementare delle biomasse nelle singole frazioni moltiplicata per il loro contenuto in carbonio, mentre la portata sperimentale in uscita è data dal carbonio presente nel biogas sommato al TOC (*Total Organic Carbon*) misurato nel digestato liquido per la portata volumetrica in uscita. Le portate in ingresso e in uscita differiscono per quasi 900 kg/d. Il volume di biogas prodotto è misurato tramite un misuratore di portata e il dato è confermato dal calcolo della produzione di energia elettrica in MWh a partire del rendimento elettrico del co-generatore, di conseguenza anche il contenuto in carbonio delle portate uscenti di metano e anidride carbonica hanno un errore relativo trascurabile; l'errore può essere ricondotto alla misura del contenuto in TOC del materiale in digestione. Nella simulazione la portata in massa di carbonio in ingresso è sottostimata del 10%, mentre la portata in uscita è sovrastimata di quasi il 30%, così come la portata di solidi totali in uscita. Questi due ultimi parametri sono legati alla concentrazione nel materiale in digestione e alla portata in uscita. Anche quest'ultima, con i parametri di default dell'ADM1_Xp è sovrastimata del 12%: mentre negli impianti di trattamento acque la portata volumetrica di liquido in uscita è circa uguale a quella in ingresso, negli impianti di biogas industriale si hanno elevate produzioni di biogas per unità di massa trattata, con una conseguente perdita di massa in fase gas sotto forma di metano e anidride carbonica che riduce considerevolmente la portata volumetrica del liquido in uscita. La portata in massa in fase gas è calcolata come segue:

$$\dot{m}_{gasout} = q_{gas} * \frac{\frac{p_{gasch4}}{p_{gas}}}{D_{molgas}} * \frac{PM_{ch4}}{1000} - q_{gas} * \frac{\frac{p_{gasco2}}{p_{gas}}}{D_{molgas}} * \frac{PM_{co2}}{1000}$$

Il modello è stato quindi implementato come descritto in Tab. C4, in particolare tutte le equazioni di bilancio sono state modificate introducendo un nuovo termine convettivo uscente come segue:

$$y(i) = q_{in}/V_{liq} * x(i)_{in} - x(43)/V_{liq} * (x(i)) + \dots$$

Nella colonna B della tabella 3.14 sono presentati i risultati della simulazione effettuata con la modifiche elencate in tabella C4. La portata volumetrica viene correttamente simulata, la formula implementata quindi permette una corretta stima della portata in massa che esce dal sistema in fase gas e la relativa diminuzione del volume in digestione. Si nota inoltre che le portate in uscita di acido acetico, solidi totali, carbonio totale e azoto totale diminuiscono rispetto alla colonna A, avvicinandosi ai dati sperimentali, sebbene ci siano ancora differenze fino ad un ordine di grandezza.

Per ovviare alla sovrastima della concentrazione di azoto, è stato sostituito il valore del modello ADM1_Xp della frazione di azoto presente nel materiale in ingresso. Mentre il valore di default derivato dal trattamento acque è pari a circa il 3,7% in peso della sostanza secca, nelle biomasse vegetali in alimentazione all'impianto CS1 il contenuto in azoto mediamente non supera l'1,3%. Il valore di N_{xc} è stato quindi cambiato da 0,00268571 kmole N/kg_{COD} a 0,00091409 kmole N/kg_{COD} (Tab. 3.13). Nella colonna C (Tab. 3.14), la simulazione effettuata determina valori di azoto totale in uscita dimezzati rispetto alla colonna B, riducendo la sovrastima a circa il 30% sui dati sperimentali. La corrispondente diminuzione nella concentrazione di azoto ammoniacale porta a una diminuzione del coefficiente d'inibizione I_{nh3}: la concentrazione di acido acetico, che sperimentalmente è pari a 0,180 g/L, diminuisce da 2,899 g/L a 0,534 g/L; nel contempo la produzione di metano, dovuta ad una maggiore cinetica di trasformazione di acido acetico, aumenta del 6,7%.

Diverse pubblicazioni scientifiche negli ultimi anni hanno studiato e adattato il modello ADM1_Xp per la simulazione di processi di digestione anaerobica in batch o in continuo su diversi substrati, biomasse dedicate o sottoprodotti, di interesse economico. L'ottimizzazione del modello per la corretta simulazione di dati sperimentali in alcuni lavori si è concentrata sulla stima delle costanti d'idrolisi del materiale composito in ingresso. L'idrolisi delle macromolecole viene compiuta ad opera degli enzimi esocellulari secreti dai batteri idrolitici. Nella Tabella 3.17 sono riportate alcune

delle principali modifiche alle costanti idrolitiche proposte in letteratura. Le costanti previste nel modello sono:

- k_{dis} , costante di dissociazione del materiale composito in proteine, grassi e carboidrati
- k_{hyd_ch} , costante di idrolisi dei carboidrati
- k_{hyd_pr} , costante di idrolisi dei proteine
- k_{hyd_li} , costante di idrolisi dei lipidi

SUBSTRATO	FONTE	k_{dis} (1/d)	k_{hyd_ch} (1/d)	k_{hyd_pr} (1/d)	k_{hyd_li} (1/d)
ADM1 for solids	Batstone, 2002	0,5	10	10	10
ADM1 for high rate	Batstone, 2002	0,4	0,25	0,2	0,1
Common values for AD of biomasses	Garcia-Heras, 2003		0,5 ÷ 2,0	0,25 ÷ 0,8	0,1 ÷ 0,7
Byproducts	Christ, 2000		0,025 ÷ 0,2	0,015 ÷ 0,075	0,005 ÷ 0,01
Grass silage	Wichern, 2009	1,0			
Grass silage	Wichern, 2009	0,26			
Grass silage	Veeken, 1999		0,266	0,266	0,266
Grass silage	Koch, 2009		0,6	0,6	0,6
Grass silage	Koch, 2010		0,14 ÷ 0,5	0,8	0,14 ÷ 0,5
Agro-Residues	Gali, 2009	0,15	10	10	10
Maize silage	Lubken, 2011		0,18 ÷ 0,70	0,3	
Corn Stover	Hu and Yu, 2005		0,94	0,94	0,94
Crops residues	Lehtomaki, 2005		0,009 ÷ 0,094	0,009 ÷ 0,094	0,009 ÷ 0,094
Industrial glycerine	Biernacki, 2013a	1,3236	1,2516	0,0018	0,0086
Grass silage	Biernacki, 2013a	1,7433	0,7366	0,0104	0,0149
Maize silage	Biernacki, 2013a	0,7705	0,6865	0,2446	0,1216
Green Weed silage	Biernacki, 2013a	0,8168	0,6659	0,0014	0,0513
Cattle manure	Schoen, 2009	0,1			

Tab. 3.17 – Modifiche proposte alle costanti di idrolisi in letteratura

Biernacki *et al.* (2013a) hanno ottimizzato le costanti di idrolisi per la digestione anaerobica di insilato di mais in test batch; i valori delle costanti determinano la velocità di reazione, e in processi allo stato stazionario, a parità di tempo di ritenzione, influiscono sul grado di completamento delle reazioni. Nella colonna D della Tabella 3.14, sono riportati i valori ottenuti dalla simulazione in cui i valori delle costanti di idrolisi sono stati sostituiti dai valori proposti in Biernacki *et al.* (2013a): la produzione totale di metano rispetto alla simulazione della colonna C

aumenta del 7,7%, con un valore pari al 98% del valore sperimentale. La concentrazione di solidi massima consigliata dal progettista e dai fornitori dei sistemi di miscelazione, ottimizzati per la digestione anaerobica, è del 10%. Dato il maggiore flusso di massa in fase gas, la concentrazione di solidi totali simulata diminuisce dall'11,3% della simulazione C al 10,3%, valore sensibilmente maggiore rispetto a quello sperimentale (8,0%).

Per permettere una corretta simulazione del bilancio del carbonio e della produzione di anidride carbonica, è stato modificato il valore della frazione di carbonio C_{xc} presente nel materiale composito in ingresso (colonna E, Tabella 3.14). Il valore di default 0,02786 kmole C/kg_{COD} è stato modificato con 0,03095 kmole C/kg_{COD}, calcolato dalla composizione chimica delle biomasse in ingresso (par. 3.5). La quantità di carbonio in ingresso aumenta da 6609 kg/d a 7342 kg/d, stimando in modo corretto il dato sperimentale (7370 kg/d). Aumentando la quantità di carbonio organico presente nella frazione W_{xc} , diminuisce la concentrazione di carbonio inorganico sotto forma di acido carbonico e anidride carbonica. Il biogas in uscita, a parità di metano prodotto, passa da una concentrazione simulata di 52,2% di CO₂ a 47,8% e una portata in massa di 7348 kg/d, con un errore trascurabile rispetto ai 7500 kg/d misurati sperimentalmente.

Nel modello ADM1_Xp di Wett *et al.* (2006) è stato introdotto il termine W_p , concentrazione del materiale particolato inerte dovuto al decadimento della biomassa batterica, generata dalle cinetiche di decadimento per un fattore f_p , e al decadimento di W_{xc} generata dalla cinetica di dissociazione del materiale composito per $f_{xp_{xc}}$.

COMPONENTE	VALORE	UNITA'	% SUL TOTALE
Biomassa batterica	556	kgC/d	7,7%
Decadimento biomassa batterica (W_p)	44	kgC/d	0,6%
Inerti (W_l)	1964	kgC/d	26,6%
Organico in sospensione (substrato indigerito)	497	kgC/d	6,8%
Organico solubile (metaboliti)	12,4	kgC/d	0,2%
Metano in fase gas	2195	kgC/d	30,2%
Metano disciolto	0,8	kgC/d	0,0%
Anidride carbonica in fase gas	2027	kgC/d	27,9%
Anidride carbonica disciolta	38	kgC/d	0,1%
Carbonio totale in uscita	7300	kgC/d	100%

Tab. 3.18 – Suddivisione del carbonio nei diversi flussi in massa in uscita dal digestore primario

Avendo già calcolato come inerte nel par.3.5 della biomassa in ingresso la frazione f_{xc_xl} ed essendo la somma delle frazioni f_{ch_xc} , f_{pr_xc} , f_{li_xc} e f_{xc_xl} pari a 1, la presenza di un ulteriore flusso in massa da W_{xc} a W_p comporta una sovrastima del carbonio, dell'azoto e dei solidi totali in uscita. Il coefficiente f_{xp_xc} viene quindi reso trascurabile diminuendo il valore da 0,1 a 0,0001M; nella colonna F della Tabella 3.14 sono riportati i dati della relativa simulazione in Octave. I solidi totali in uscita diminuiscono da 8321 kg/d a 6739 kg/d, avvicinandosi al valore sperimentale con un margine di errore del 6,6% e una sostanza secca del materiale in digestione di 8,4%, prevedendo correttamente il contenuto in solidi del materiale in fermentazione (dato medio rilevato 8,0%).

Per quanto riguarda il bilancio del carbonio, il modello sovrastima il dato sperimentale (6487 kg/d) che però non corrisponde al carbonio in ingresso (7370 kg/d); con la modifica di f_{xp_xc} il bilancio del carbonio viene perfettamente rispettato, in quanto il carbonio in uscita è il 99,4% rispetto alla portata in ingresso. In tabella 3.18 sono state riportate le percentuali di carbonio per le principali componenti in uscita dal digestore primario.

Anche il bilancio dell'azoto totale viene ora rispettato: la portata in massa di azoto in uscita è pari al 103,4% dell'azoto in ingresso, in particolare l'azoto ammoniacale rimane invariato mentre l'azoto organico diminuisce da 294 a 180 kg/d. Sebbene la concentrazione di TKN (4,9 gN/kg) stimi correttamente i dati sperimentali (4,7 gN/kg), viene sovrastimata la frazione di azoto ammoniacale a discapito dell'azoto organico: nei dati sperimentali il rapporto N-NH₃ è pari al 46%, mentre nella simulazione è il 54%. L'azoto organico nel materiale in idigestione è presente nelle cellule batteriche (N_{bac}), nei prodotti di decadimento (N_{xp}), negli inerti (N_{xl}) e nel substrato indigerito (N_{xc} , N_{aa}). Partendo dal presupposto che:

- N_{bac} e N_{xp} sono valori condivisi nella comunità scientifica che derivano dalla stima della frazione di azoto mediamente presente nelle cellule batteriche
- N_{aa} è il contenuto medio di azoto di amminoacidi e proteine, misurato sperimentalmente e condiviso nella comunità scientifica
- N_{xc} è stato determinato sperimentalmente

si è optato per la modifica di N_{xl} : siccome la frazione W_{xl} deriva dal materiale composito W_{xc} , è stato modificato il valore dell'ADM1_Xp pari al 6% in peso (0,004286 kmole N/kg_{COD}) ponendolo pari a N_{xc} (0,000914 kmole N/kg_{COD}), frazione di azoto del materiale composito. Nella colonna G della Tabella 3.14 sono riportati i risultati della relativa simulazione: i due principali risultati sono la

corretta stima del rapporto N-NH₃/TKN e la diminuzione della portata di acido acetico in uscita dovuta alla minore concentrazione di azoto ammoniacale, con una stima molto più accurata di entrambi i valori. L'azoto in uscita diviso nelle sue principali frazioni è riassunto nella tabella 3.19:

COMPONENTE	VALORE	UNITA'	% SUL TOTALE
N organico batterico	118	kgN/d	30,3%
N organico decadimento batterico (N _{xp})	7	kgN/d	1,8%
N organico inerti (N _{xl})	69	kgN/d	17,5%
N organico substrato indigerito	26	kgN/d	6,6%
N ammoniacale	171	kgN/d	43,7%
N totale in uscita	391	kgN/d	100%

Tab. 3.19 – *Suddivisione dell'azoto nei diversi flussi in massa in uscita dal digestore primario*

Nella colonna G rimane una netta sottostima della portata in idrogeno in uscita. Questo fenomeno era stato descritto anche in Wichern (2009), proponendo come possibile spiegazione una produzione di idrogeno variabile nel tempo legata al regime di alimentazione dell'impianto pilota non regolare (carico del substrato una volta al giorno) con conseguenti picchi di concentrazione di idrogeno legati all'idrolisi del substrato, fenomeno con tempi caratteristici più veloci rispetto al processo di digestione anaerobica nel suo complesso.

PARAMETRO	UNITA'	ADM1	Wichern 2009		Koch 2010	Schoen 2009
			Manual calibration	Genetic algorithm calibration		
k _{dis}	1/d	0,5	1	0,26		0,1
km _{pro}	1/d	13	11,5	13		
km _{ac}	1/d	8	8	8	4,4	30
km _{su}	1/d	30				8
ks _{h2}	kg/m ³	0,000007	0,00007	0,000042	0,000056	
KI _{h2_c4}	kg/m ³	0,00001	9*10 ⁻⁸	5,4*10 ⁻⁸	5*10 ⁻⁸	
KI _{h2_pro}	kg/m ³	0,0000035	9*10 ⁻⁸	4,8*10 ⁻⁸	4,6*10 ⁻⁸	
KI _{nh3}	kmol/m ³	0,0018	0,008	0,0084		
N _{xc}	kmolN/kgCOD	0,002	0,0011	0,0011	0,0013	0,0022
C _{xc}	kmolC/kgCOD	0,02786				0,0299

Tab. 3.20 – *Modifiche dei valori di alcuni parametri dell'ADM1_Xp proposte in letteratura*

I dati sperimentali raccolti in più di 15 impianti industriali dimostrano come la concentrazione di idrogeno molecolare nel biogas sia nell'ordine delle centinaia di ppm, con portate in massa

nell'ordine dei decimi di kg/d. Nell'impianto CS1 la concentrazione media di H₂ misurata è di 624 ppm, nelle simulazioni effettuate invece è di 2 ordini di grandezza più bassa (circa 6 ppm). Questo stima errata può essere dovuta a fenomeni di inibizione dei metanogeni idrogenotrofi che il modello non prevede oppure ad una costante di affinità dei metanogeni per il substrato (*ks_{h2}*) troppo alta. In tabella 3.20 sono riportate alcune modifiche ai parametri dell'ADM1_Xp proposte in letteratura.

Valutando la seconda ipotesi, è stata modificata la costante *ks_{h2}* aumentandola di due ordini di grandezza, da 0,000007 a 0,0007. Nella colonna H si può notare che la nuova simulazione stimi correttamente la portata di H₂ in uscita, si nota tuttavia un aumento della portata in uscita di acidi grassi a catena lunga, in quanto le cinetiche di degradazione di questi acidi presentano un coefficiente di inibizione da prodotto funzione della concentrazione in fase liquida di idrogeno molecolare:

$$I_{h2_fa} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{Ih2_fa}}}$$

Per la corretta stima della produzione di idrogeno molecolare andrebbe approfondito lo studio del processo in modo da valutare sperimentalmente la *ks_{h2}* (costante di affinità per il substrato dei metanogeni idrogenotrofi) e le costanti di inibizione da prodotto *K_{Ih2_fa}* (batteri idrolitici degli acidi grassi a lunga catena), *K_{Ih2_c4}* (batteri che utilizzano come fonte di carbonio butirrato e valerato) e *K_{Ih2_pro}* (batteri che utilizzano propionato come fonte di carbonio).

Nella Tabella 3.15 sono riportati i dati sperimentali raccolti nel post-digestore dell'impianto CS1: il secondo fermentatore produce circa il 12% della portata in uscita di biogas, ha una portata di liquido di circa 77 m³/d con un contenuto in solidi del 7% p/p e un rapporto N-NH₃/TKN del 51%. Le modifiche applicate al modello ADM1_Xp per la simulazione del digestore primario sono state utilizzate per la stima dei parametri del processo di digestione anaerobica nel post-digestore, utilizzando come dati di input i risultati ottenuti nella simulazioni della colonna H della tabella 3.14.

In tabella 3.16 sono invece riportati i dati complessivi, considerando l'impianto nel suo complesso come mostrato in Fig. 3.5. La portata di liquido in uscita (78 m³/d) stima correttamente il dato

sperimentale (77 m³/d), così come la portata volumetrica totale di biogas (11200 Nm³/d stimato, 11600 Nm³/d sperimentale).

COMPONENTE	VALORE	UNITA'	% SUL TOTALE
Biomassa batterica	324	kgC/d	7,7%
Decadimento biomassa batterica (W_p)	73	kgC/d	0,6%
Inerti (W_l)	2024	kgC/d	26,6%
Organico in sospensione (substrato indigerito)	34	kgC/d	6,8%
Organico solubile (metaboliti)	1,1	kgC/d	0,2%
Metano in fase gas	265	kgC/d	30,2%
Metano disciolto	0,5	kgC/d	0,0%
Anidride carbonica in fase gas	237	kgC/d	27,9%
Anidride carbonica disciolta	51	kgC/d	0,1%
Carbonio totale in uscita	3009	kgC/d	100%

Tab. 3.21 – Suddivisione del carbonio nei diversi flussi in massa in uscita dal post-digestore

La portata in massa di metano simulata è di 3306 kg/d, che corrispondono ad una potenza elettrica generata di 989 kWe: l'errore rispetto ai dati di progetto è minore dell'1%. La concentrazione calcolata di solidi totali nel digestato in uscita è del 7,0%, mentre dalle analisi di laboratorio risulta pari al 7,1%. La differenza tra la portata in massa in uscita di solidi totali sperimentale con quella simulata rientra quindi nella deviazione standard della misura. Il pH calcolato nel modello rispecchia il valore sperimentale rilevato nel post-digestore, così come le portate di acidi grassi volatili in uscita.

I bilanci del carbonio e dell'azoto sono rispettati, le portate in ingresso all'impianto corrispondono alle portate in uscita, con un errore relativo minore del 5%. Nella tabella 3.21 è riportata la distribuzione di carbonio in uscita dal post-fermentatore.

Considerando i flussi in uscita dal digestore primario (Tab. 3.18), solamente 3078 kgC/d vengono trasferiti nel post-digestore, mentre il restante carbonio esce in fase gas. Si può notare innanzitutto come ci sia una minore quantità di carbonio organico nella biomassa batterica: dato il minore carico organico in ingresso, abbattuto dalla digestione anaerobica nel digestore primario, la concentrazione di batteri idrolitici e archebatteri metanogeni presenti all'equilibrio diminuisce (Tab. 3.22).

CLASSI DI BATTERI	ADM1	CONCENTRAZIONE NEL DIGESTORE PRIMARIO	CONCENTRAZIONE NEL POST- DIGESTORE
Batteri idrolitici degli zuccheri	X_su	9,714	5,689
Batteri idrolitici degli amminoacidi	X_aa	1,098	0,691
Batteri idrolitici degli acidi grassi	X_fa	0,216	0,146
Batteri idrolitici di butirrato e valerato	X_c4	1,089	0,651
Batteri idrolitici del propionato	X_pro	1,079	0,631
Batteri metanogeni acetoclasti	X_ac	3,436	2,053
Batteri metanogeni idrogenotrofi	X_h2	1,952	1,154

Tab. 3.22 – Concentrazione delle diverse classi di batteri nei due fermentatori del CS1, espresse in kg_{COD}/m^3

Si nota una diminuzione della concentrazione di batteri per ogni classe dal 30% al 40%. Anche i flussi di carbonio legati al carbonio organico presente in sospensione e in soluzione diminuiscono, mentre aumenta il carbonio presente nelle frazioni di inerti provenienti dal materiale composito e dal decadimento cellulare. Nel complesso, data la frazione di carbonio che passa in fase gas sotto forma di metano e anidride carbonica, il carbonio totale in uscita viene abbattuto da 3009 kg/d a 2507 kg/d. Considerando i 7300 kg/d di carbonio in ingresso al digestore primario, il processo di digestione anaerobica, l'efficienza di abbattimento del carbonio organico misurata è del 66%.

A differenza del carbonio, l'azoto rimane prevalentemente in fase liquida; la specie chimica più volatile dell'azoto, l'ammoniaca (NH_3), presenta cinetiche di trasporto in fase gas trascurabili alle concentrazioni e alle condizioni operative dei processi di produzione di biogas industriali. Si ha tuttavia una variazione nello stato di ossidazione medio dell'azoto; il rapporto N- NH_3 /TKN aumenta nel post-digestore e quindi nel digestato in uscita: la frazione di azoto organico presente nella biomassa batterica, ad opera dei fenomeni di decadimento cellulare, viene parzialmente ridotto ad azoto ammoniacale, fenomeno correttamente predetto dall'ADM1 (Tab. 3.23).

COMPONENTE	VALORE	UNITA'	% SUL TOTALE
N organico batterico	69	kgN/d	30,3%
N organico decadimento batterico (N_xp)	12	kgN/d	1,8%
N organico inerti (N_xl)	69	kgN/d	17,5%
N organico substrato indigerito	3	kgN/d	6,6%
N ammoniacale	238	kgN/d	43,7%
N totale in uscita	391	kgN/d	100%

Tab. 3.23 – Suddivisione dell'azoto nei diversi flussi in massa in uscita dal digestore primario

Confrontando i dati con la Tab. 3.19, risulta evidente che l'azoto cellulare si dimezza, così come diminuisce l'azoto presente nel materiale composito indigerito; sebbene ci sia un aumento dell'azoto organico presente nei prodotti del decadimento cellulare, questi risultano trascurabili e l'effetto prevalente è un aumento dell'azoto ammoniacale da 171 kgN/d nel digestore primario a 238 kgN/d.

Infine, la portata in uscita dall'impianto di idrogeno simulata è pari al 91% del dato sperimentale. La modifica della $k_{s_H_2}$ proposta permette una buona approssimazione dell'ordine di grandezza dei fenomeni di produzione di idrogeno nel suo complesso, a discapito di un accumulo di acidi grassi volatili nel digestore primario che non si verifica nell'impianto oggetto di studio.

3.6.2 CONFRONTO CON MODELLO PARAMETRICO

I dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni dell'impianto CS1 sono stati confrontati con il modello parametrico basato sulla massima produzione, comunemente usato per la progettazione e il dimensionamento di impianti industriali di digestione anaerobica (Par. 1.3.5.1). Questo modello si basa sul principio che le biomasse alimentate al fermentatore producano una quantità di metano e biogas pari al loro potenziale biochimico (BMP, par. 3.1). Considerando i valori di BMP in tabella 3.2 (114 m³CH₄/ton tq per l'insilato di mais, 70 m³CH₄/ton tq per l'insilato di triticale) e i dati sperimentali in ingresso descritti nel par. 3.6.1 dell'impianto CS1, sono stati calcolati i valori dei parametri di processo riassunti in Tabella 3.24.

La produzione di biogas, metano e anidride carbonica è sottostimata, così come la risultante potenza elettrica del co-generatore.

Sottostimando la produzione di biogas, si sovrastima di conseguenza la concentrazione di solidi totali nel materiale in digestione, parametro importante per il dimensionamento dei digestori, di un'eventuale portata di ricircolo di separato liquido, nonché della potenza di miscelazione da installare. La produzione di idrogeno non viene simulata, non essendo presenti in questo tipo di modello nessun dettaglio sul processo biochimico; non si hanno quindi informazioni sul pH del materiale in digestione, sulla concentrazione di acidi grassi volatili e sulla frazione di azoto ammoniacale, parametri fondamentali per prevedere la stabilità biologica del processo di digestione anaerobica.

PARAMETRI	UNITA'	EXP	ADM1	PRESTAZIONE MASSIMA
Q in	m3/d	90	90	90
Q out	m3/d	77	78	78
Q biogas	Nm3/d	11600	11192	10082
Produzione CH4	kg/d	3380	3306	ND
Produzione CO2	kg/d	8460	8246	7439
Produzione H2	kg/d	0,531	0,483	ND
Prod. volumetrica media	kg CH4/m3	0,527	0,503	0,462
Potenza	kW	999	989	892
OLR Digestore primario	kgSV/m3/d	5,0	5,0	5,0
HRT	g	77	77	70
%ST digestore primario	%	8,0%	8,4%	8,8%
pH digestore primario	-	7,5	7,4	ND
Solidi totali in uscita	kg/d	5467	5491	6864
Acido acetico	kg/d	8,47	2,15	ND
Acido propionico	kg/d	<1,54	0,07	ND
Acido valerico	kg/d	<1,54	0,07	ND
Acido butirrico	kg/d	<1,54	0,04	ND
Altri acidi	kg/d	<1,54	0,58	ND
C-tot in	kg/d	7370	7342	7370
C-ton out	kg/d	7342	7234	ND
N-tot in	kg/d	371	378	370
N-tot out	kg/d	354	376	370
N-NH3 out	kg/d	181	214	ND
N-org out	kg/d	173	162	ND

Tab. 3.24 – Confronto dati sperimentali e simulazione ADM1 con modello parametrico.

L'ADM1 permette la simulazione dei parametri di processo con maggiore accuratezza rispetto ad un modello basato sulla prestazione massima. L'ADM1 inoltre fornisce un migliore dettaglio sul processo biochimico, permettendo di valutare eventuali problemi di stabilità del processo (capacità tampone, rapporto C/N, concentrazione di azoto ammoniacale, accumulo di intermedi inibenti, ecc).

Dai parametri implementati nell'ADM1 è possibile calcolare altri valori utili per la progettazione o per il monitoraggio di impianti industriali di digestione anaerobica. Schoen *et al.* (2009) propongono il calcolo dei seguenti parametri:

- FOS (o VOA), concentrazione di acidi grassi volatili (mg acetato eq./L): un aumento di questo valore è indice di un disequilibrio tra la fase idrolitica e la fase metanogenica del processo di digestione anaerobica
- TAC (o ALK), capacità tampone del digestante (mg CaCO₃ eq./L): una diminuzione di questo valore è indice di una scarsa capacità del materiale in digestione di tamponare l'acidità dovuta all'accumulo di metaboliti
- FOS/TAC: un aumento di questo rapporto indica un accumulo di acidità a discapito del potere tampone; operativamente un valore minore di 0,3-0,4 è indice di equilibrio del processo di digestione anaerobica
- ACN (*acetate capacity number*): rapporto tra la velocità massima di utilizzo dell'acetato e la velocità di produzione di acetato; valori minori di 1 sono indice di instabilità del processo.

L'analisi FOS/TAC è una titolazione acido base effettuata come descritto nel Par.2.1. Le formule proposte per il calcolo dei parametri elencati sono:

$$FOS = \left(\frac{S_{ac}}{64} + \frac{S_{pro}}{112} + \frac{S_{bu}}{160} + \frac{S_{va}}{208} \right) * 60 * 1000$$

$$TAC = \left(S_{an} + S_{cat} + S_{hco3} + \frac{S_{acdis}}{64} + \frac{S_{prodis}}{112} + \frac{S_{budis}}{160} + \frac{S_{vadis}}{208} \right) * 50 * 1000$$

$$ACN = \frac{ro_{11_max}}{\sum_{i=5}^{10} ro_i * (1 - Y_i) * f_{ac_i}}$$

$$ro_{11_max} = km_{ac} * X_{ac} * I_{11}$$

$$\sum_{i=5}^{10} ro_i * (1 - Y_i) * f_{ac_i}$$

$$= ro_5 * (1 - Y_{su}) * f_{ac_su} + ro_6 * (1 - Y_{aa}) * f_{ac_aa} + ro_7 * (1 - Y_{fa}) * f_{ac_fa} + ro_8 * (1 - Y_{va}) * f_{ac_va} + ro_9 * (1 - Y_{bu}) * f_{ac_bu} + ro_{10} * (1 - Y_{pro}) * f_{ac_pro}$$

i = 5-10 si riferiscono ai processi descritti nell'ADM1 (5 = su, 6 = aa, 7 = fa, 8 = va, 9 = bu, 10 = pro).

Il valore di FOS calcolato come proposto da Schoen *et al.* è pari a 236 mg acetato eq./L. il valore sperimentale è di 2700 mg acetato eq./L. Negli oltre 30 impianti monitorati, i valori di concentrazione di acidi grassi volatili misurati in GC sono mediamente di un ordine di grandezza

più bassi rispetto al valore di FOS. La formula proposta non risulta predire correttamente i dati sperimentali raccolti negli impianti industriali sotto esame.

Il valore di TAC calcolato è di 15100 mg CaCO₃ eq./L, 1,19 volte maggiore del dato misurato. Dato che il calcolo si basa sulla concentrazione di anioni e cationi di non facile stima, la stima può essere considerata soddisfacente. Tuttavia il rapporto FOS/TAC, a causa della sottostima del FOS, si discosta sensibilmente dai dati sperimentali e non può essere considerato come parametro predittivo di controllo della stabilità del processo.

Il rapporto ACN calcolato è pari a 8,3, indice di una velocità di consumo massima di acetato maggiore della velocità di produzione. Sebbene non si abbia la possibilità di misurare il dato sperimentale, il rapporto può essere facilmente calcolato in ADM1 e può essere utilizzato come parametro predittivo per verificare l'equilibrio tra la fase idrolitica della DA a la fase metanogenica.

L'ADM1 permette la stima di numerosi parametri legando le reazioni biochimiche fondamentali per lo studio della stabilità del processo biologico nel suo complesso con i parametri fisico-chimici macroscopici che servono alla corretta progettazione dei volumi e delle apparecchiature elettromeccaniche necessarie. L'ADM1 si presenta quindi come strumento efficace, semplice e completo per la descrizione di DA su scala industriale e può essere ulteriormente implementato per studiare casi specifici o per ampliare il numero di parametri calcolati (es. bilanci dello zolfo e del fosforo, Galì *et al.*, 2009)

3.7 VERIFICA DELLE MODIFICHE APPORTATE AL MODELLO IN STATO STAZIONARIO: SIMULAZIONE DI UN IMPIANTO ALIMENTATO A MAIS E POLPE SURPRESSATE DI BARBABIETOLA (CASO STUDIO 2)

I dati sperimentali raccolti in un secondo impianto caso studio (CS2) sono stati utilizzati per la verifica dell'ottimizzazione del modello ADM1_Xp per la simulazione di impianti su scala industriale. L'impianto CS2 presenta lo stesso layout di impianto del CS1, è composto da 2 digestori in serie, come mostrato in Fig. 3.5. L'impianto industriale è sito in Lombardia, è stato costruito ed è entrato in produzione nel primo trimestre del 2013. I volumi utili di digestione sono di 3300 m³ nel digestore primario e 3165 m³ nel post-digestore, i volumi di accumulo per il biogas sono rispettivamente 320 m³ e 1260 m³. I dati raccolti sono i valori medi del periodo compreso tra

il 1/9/2014 e il 31/10/2014, in cui l'impianto è stato alimentato regolarmente con 30 ton/d di insilato di mais e 25 ton/d di polpe surpressate di barbabietola parzialmente dezuccherate (vedi analisi Tab. 3.25).

POLPE SURPRESSATE DI BARBABIETOLA		Insilato di mais
SS	%tq	30,2%
SV	%SS	93,1%
FG	%SS	23,0%
NfE	%SS	54,8%
PG	%SS	9,9%
EE	%SS	1,2%
Ceneri	%SS	11,2%
Digeribilità media SV	%	83,7%
d_PG	%	67,3%
d_EE	%	50,0%
d_FG	%	83,3%
d_NFE	%	88,4%
BMP calcolato	m ³ CH ₄ /ton SV	328
	m ³ CH ₄ /ton tq	92

Tab. 3.25 – Composizione polpe surpressate di barbabietola

La temperatura media di esercizio registrata è pari a 45°C nel digestore primario e 40°C nel post-digestore. Non è stata registrata nel periodo in esame una portata di ricircolo di separato liquido in testa all'impianto. I dati di input per il modello ADM1 sono riassunti nella tabella 3.26, calcolati come descritto nel par. 3.5.

Nelle tabelle 3.27 e 3.28 sono riportati rispettivamente i dati sperimentali e i risultati delle simulazioni del digestore primario e dell'impianto CS2. La portata volumetrica in uscita viene simulata correttamente sia in nel digestore primario che nel post-digestore, la modifica della portata presentata nella tabella C4 prevede correttamente la portata in massa che esce in fase gas ed è quindi verificata anche nel secondo caso studio. La portata volumetrica di biogas e le portate in massa in fase gas di metano e anidride carbonica sono sovrastimate di un 2%, un errore relativo che rientra nell'errore sperimentale. In questo impianto non è stato possibile misurare la concentrazione di idrogeno nel biogas.

PARAMETRO	VALORE DIGESTORE PRIMARIO	VALORE POST-DIGESTORE
V_liq	3300	320
V_gas	3165	1260
f_sl_xc	0,000	0,000
f_xl_xc	0,190	0,190
f_ch_xc	0,724	0,724
f_pr_xc	0,070	0,070
f_li_xc	0,016	0,016
C_xc	0,03033740	0,03033740
N_xc	0.00083301	0.00083301
N_l	0.00083301	0.00083301
S_IN_in	0,000	*
W_xc_in	369,83	*
W_l_in	0,000	*
S_cat_in	0,07	*
S_an_in	0,04	*
q_in	55,0	*

Tab. 3.26 – Dati di input per l'ADM1 per le simulazioni dell'impianto caso studio CS2; *, valori di input del post-digestore dipendenti dal risultato della simulazione del digestore primario.

DIGESTORE PRIMARIO CS2	UNITA'	EXP IN	EXP OUT	ADM1_Xp + MOD
Q in	m3/d	55,0		55,0
Q out	m3/d		44,0	43,7
Q biogas	Nm3/d		10200	10758
Produzione CH4	kg/d		2950	3088
Produzione CO2	kg/d		7500	8213
pH	-		7,7	7,4
Solidi totali	kg/d		3696	4715
Acido acetico	kg/d		4,4	4,2
Acido propionico	kg/d		7,0	0,20
Acido valerico	kg/d		<1,10	0,16
Acido butirrico	kg/d		<1,10	0,06
Altri acidi	kg/d		<1,10	0,47
C-tot in	kg/d	7400		7405
C-ton out	kg/d		6000	6713
N-tot	kg/d	240	238	241
N-NH3	kg/d	0	83	85
N-org	kg/d	240	154	157

Tab. 3.27 – Dati sperimentali e simulati con ADM1_Xp del digestore primario dell'impianto CS2

IMPIANTO CS2	UNITA'	EXP IN	EXP OUT	ADM1_Xp + MOD
Q in	m3/d	55,0		55,0
Q out	m3/d		43,0	42,8
Q biogas	Nm3/d		11600	11646
Produzione CH4	kg/d		3288	3368
Produzione CO2	kg/d		8360	8806
pH	-		7,9	7,7
Solidi totali	kg/d		3053	3830
Acido acetico	kg/d		<0,86	0,50
Acido propionico	kg/d		<0,86	0,03
Acido valerico	kg/d		<0,86	0,03
Acido butirrico	kg/d		<0,86	0,01
Altri acidi	kg/d		<0,86	0,13
C-tot in	kg/d	7400		7405
C-ton out	kg/d		6061	6662
N-tot	kg/d	240	241	241
N-NH3	kg/d	0	95	138
N-org	kg/d	240	146	104

Tab. 3.28 – Dati sperimentali e simulati con ADM1_Xp dell'impianto CS2

Il valore di pH e la concentrazione di acidi grassi è stimata correttamente, fatta eccezione per la concentrazione di acido propionico nel digestore primario: nel fermentatore viene rilevata una concentrazione di acido propionico di 160 mg/L che non viene prevista dal modello. L'accumulo di acido propionico può essere legata ad una inibizione per carenza di azoto oppure da prodotto (H₂), che però interesserebbero anche le altre classi di batteri con un conseguente accumulo di altri metaboliti.

L'accumulo di acido propionico può anche essere legato ad una carenza di microelementi che rallenta le cinetiche di degradazione di questo metabolita. Considerando che nei mesi successivi in condizioni comparabili di alimentazione e gestione la concentrazione di acido propionico rilevata è rimasta al di sotto dei limiti di rilevazione, l'accumulo misurato può essere temporaneo e il modello non lo prevede in quanto in condizioni stazionarie non dovrebbe essere presente.

La portata di solidi totali in uscita è sovrastimata del 25% in entrambi i digestori; considerando che

- le due principali portate in massa in uscita dall'impianto sono il biogas e il materiale digerito
- la portata in massa del gas è stimata correttamente

- il flusso del carbonio in uscita presenta un errore rispetto al flusso in ingresso minore del 10%

la discrepanza può essere in parte giustificata con l'errore sperimentale, in parte si possono verificare dei fenomeni di deposito nei digestori che non vengono considerati nel modello.

Il bilancio dell'azoto è rispettato, così come la ripartizione della quota di azoto organico e di azoto ammoniacale.

L'estensione della simulazione sulla base del modello ADM1_Xp al secondo impianto caso studio nel complesso ha permesso la stima dei principali parametri di processo con ottima approssimazione, così come il metodo messo a punto per la risoluzione in Octave per la risoluzione del sistema non lineare di equazioni permette il calcolo con errori trascurabili nei bilanci dei singoli composti e nelle formule di verifica scelte.

3.8 CONTO ECONOMICO DELL'IMPIANTO CS1 E FATTIBILITA' ECONOMICA

Lo studio di fattibilità di un progetto comprende sia la valutazione tecnica, toccata nei primi paragrafi del capitolo 3, che la valutazione economica. I parametri utilizzati per la stima dell'economicità dell'impianto CS1, analizzato dal punto di vista tecnico nel paragrafo 3.6, sono elencati nel paragrafo 2.7.

3.8.1 CONTO ECONOMICO

L'impianto CS1 è stato autorizzato e realizzato nel 2012. Secondo la normativa vigente nel 2012, l'impianto gode della tariffa incentivante omnicomprensiva di 280 €/MWh immessa in rete per 15 anni a partire dal primo parallelo, da effettuarsi entro il 31 dicembre 2012. L'energia immessa in rete viene considerata al netto degli autoconsumi dell'impianto. Nella tabella 3.29 sono riportate le voci di costo comprese nell'investimento iniziale.

Una voce importante nel costo d'investimento è data dai due digestori, nell'ordine del milione di euro. Nel costo sono considerati:

- messa in opera delle vasche in calcestruzzo
- rivestimenti interni per la corrosione
- coibentazione

- circuito di riscaldamento interno
- allestimenti (inghisaggi tubazioni digestato, gas e strumenti di rilevazione)
- sistemi di agitazione (1 agitatore verticale e 2 agitatori sommergibili nel primario; 1 agitatore inclinato e 1 agitatore sommergibile nel post-digestore)
- coperture (soletta in calcestruzzo armato coibentato e rivestito nel primario, cupola gasometrica a doppia membrana nel post-digestore)

COSTO DI INVESTIMENTO: DIGESTORI	€ 918.292,54
Digestore primario	€ 496.020,98
Post digestore	€ 422.271,56
ALTRI COSTI DI INVESTIMENTO	€ 3.314.220,00
Progettazione e supervisione	€ 129.220,00
Prevasca	€ 56.000,00
Vasca finale	€ 453.600,00
Trincee	€ 679.000,00
Opere civili minori	€ 84.000,00
Linee, macchinari	€ 560.000,00
Caricatore	€ 172.200,00
Co-generatore e torcia	€ 1.099.000,00
Quadro e sistema controllo	€ 81.200,00
TOTALE	€ 4.232.512,54

Tab. 3.29 – Costi di investimento dell'impianto CS1

Nella voce progettazione e supervisione sono comprese i costi sostenuti per la parte preliminare per la preparazione della documentazione necessaria alla realizzazione del progetto:

- autorizzazione
- pratiche
- progettazione
- antincendio
- supervisione di cantiere
- assicurazione personale e materiale

Nella voce vasca finale sono incluse le spese riguardanti la costruzione delle vasche di stoccaggio per il digestato con una capienza di circa 5 mesi:

- piazzale di raccolta del separato solido
- 2 vasche con diametro di 30 m e 8 m di altezza
- 2 agitatori sommergibili
- allestimenti meccanici e strumentazione
- separatore solido/liquido
- montaggi meccanici
- vasca di trasferimento in prevasca
- vasca di pescaggio per autobotti per lo spandimento

Nella voce trincee sono considerati i costi per la realizzazione dei piazzali e dei muri di contenimento utilizzati per lo stoccaggio delle biomasse solide. E' stato considerato un volume di stoccaggio di 24000 m³ diviso in 4 trincee, pari a 18000 ton di insilato con densità di 0,75 ton/m³:

- 5 muri di 80 m di lunghezza
- 4 platee da 1200 m²
- 2 piazzali di 60 m di larghezza
- sistema di raccolta dei percolati

Nelle opere civili minori sono comprese tutte le fondazioni per le opere civili (digestori, trincee, vasca finale), il basamento per la posa del co-generatore, la sala pompaggio, la sala quadri.

Nella voce linee e macchinari sono inclusi:

- Linee gas
- Linee digestato
- Sistemi di pompaggio
- Equipaggiamenti (compressore, analizzatore gas, ecc)
- Interramento linee e pozzetti

La voce caricatore comprende il costo del sistema di carico, composto da un cassone con pavimento mobile a spinta oleodinamica, fresa per la de-compattazione del materiale, sistema di 3 coclee (orizzontale estrattrice, verticale e inclinata di dosaggio) che trasferiscono la biomassa nel digestore primario, celle di carico, coperchio e cablaggi elettrici.

Un altro costo di investimento preponderante è legato al sistema di co-generazione, comprensivo del quadro di controllo e allacciamento, e alla torcia di emergenza, deputata alla combustione del gas per evitare emissione in atmosfera di biogas in caso di mancato funzionamento del co-generatore.

Come ultima voce viene indicato il costo dei quadri elettrici con relativo PLC di controllo per la gestione automatizzata di tutta la componentistica di impianto, controllo remoto e segnalazione di anomalie con invio di SMS o chiamata.

In una seconda tabella (Tab. 3.30) sono state individuate i principali costi di gestione, riportati in €/anno quotati al primo anno di esercizio.

COSTI DI GESTIONE	
Conduzione	€ 50.000,00
Manutenzione impianto	€110.000,00
Manutenzione co-generatore	€ 100.000,00
Oli lubrificanti	€ 18.400,00
Amministrazione	€ 10.000,00
Biomasse: mais	€ 830.500,00
Biomasse: triticale	€ 72.500,00
Acquisto energia elettrica	€ 1.440,00
TOTALE	€ 1.192.840,00

Tab. 3.30 – Costi di gestione dell'impianto CS1

Nelle spese di conduzione di impianto è compreso la retribuzione di una persona per 4 ore/giorno, 365 giorni all'anno, la formazione professionale e i costi legati alla movimentazione delle biomasse dalle trincee di stoccaggio al sistema di carico (acquisto pala meccanica e costi di uso e manutenzione). Nella manutenzione impianto sono compresi i servizi di manutenzione elettromeccanica ordinaria e straordinaria, di consulenza biologica, di acquisto di prodotti per equilibrare il processo biologico e il servizio di assistenza agronomica per la supervisione nella produzione delle biomasse dedicate, mentre nella manutenzione co-generatore è indicato il costo dell'assistenza ordinaria e pronto intervento 24h/24h sul CHP. Come voce aggiuntiva di manutenzione è indicato l'acquisto degli oli lubrificanti per il co-generatore e le macchine installate. Con amministrazione s'intendono i costi per la gestione della documentazione e dei registri d'impianto. Le voci preponderanti nei costi di gestione sono dati dall'acquisto delle biomasse: nel caso del CS1 parte delle biomasse sono prodotte in terreni di proprietà dell'azienda, in parte sono prodotti su terreni in affitto mentre una frazione rimanente è comprata sul mercato. Il prezzo delle biomasse sono stati considerati 55€/ton per l'insilato di mais e 25 €/ton per l'insilato di triticale, comprensivi di acquisto materie prime, costi di lavorazione, trinciatura, trasporto e

insilamento. Viene indicata infine un'uscita annua per l'acquisto di energia elettrica al prezzo di mercato nelle ore di fermo motore.

Nelle tabelle 3.31 e 3.32 è presentato un conto economico con relativo flusso di cassa considerando:

- 15 anni di vita di impianto, pari alla durata della tariffa incentivante
- una richiesta di finanziamento pari al 70% dell'investimento iniziale (3.100.000 €)
- un tasso di inflazione dell'1% sui costi di gestione
- un'aliquota di imposta pari all'8%, secondo la Legge 296 del 27/12/2006 per "attività connesse" ai sensi dell'art. 2135 del c.c.3° comma e produttive di reddito agrario
- un'operatività di 8300 h/anno
- un autoconsumo del 6% sull'energia prodotta considerato per 8700 h/anno
- una potenza media di 989 kW come da simulazione in par. 3.6

Nelle entrate è riportato un incasso costante nei 15 anni pari al netto di MWh immessi in rete per 280 €/MWh; nei costi operativi sono riportate le voci elencate in tabella 3.30 con tasso di inflazione annuo dell'1%. Nelle righe sottostanti sono riportati il margine operativo lordo (EBITDA), le entrate prima degli oneri finanziari (EBIT), le entrate ante-imposte (EBT) e l'utile. Il tempo di recupero dell'investimento è di 5 anni, ovvero il quinto anno si prevede un flusso di cassa attivo. Il ROI (*Return of investment*) calcolato come descritto nel par. 7.1.2, è di 2,4: investendo un capitale di 4.240.000 € si presume un rientro al netto di imposte ed oneri finanziari di 10.160.000 € in 15 anni di attività. Infine, l'indice IRR (*Internal rate of return*), come descritto nel par. 7.1.3, è pari al 19,0%, ovvero l'investimento è interessante a meno che si abbia un interesse sul capitale investito in maniera alternativa, per esempio sul mercato azionario o obbligazionario, del 19%. Se le previsioni sui costi sono stimate correttamente e si presenta una variabilità eccessiva nei parametri presi in considerazione, l'investimento risulta potenzialmente interessante.

ANNO	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026
Inflazione sulle entrate	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Inflazione sui costi	1,000	1,010	1,020	1,030	1,041	1,051	1,062	1,072	1,083	1,094	1,105	1,116	1,127	1,138	1,149	1,161
Inflazione sulle biomasse	1,000	1,010	1,020	1,030	1,041	1,051	1,062	1,072	1,083	1,094	1,105	1,116	1,127	1,138	1,149	1,161
Produzione di energia elettrica (MWh)	0	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802	7.802
ENTRATE (k€)	-	2.185														
Incassi vendita di energia elettrica (k€)	-	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185
COSTI OPERATIVI (k€)	-	(1.218)	(1.210)	(1.222)	(1.234)	(1.247)	(1.259)	(1.272)	(1.284)	(1.297)	(1.310)	(1.323)	(1.337)	(1.350)	(1.363)	(1.377)
Acquisto energia elettrica	-	(1,454)	(1,469)	(1,484)	(1,498)	(1,513)	(1,529)	(1,544)	(1,559)	(1,575)	(1,591)	(1,607)	(1,623)	(1,639)	(1,655)	(1,672)
Conduzione	-	(50,500)	(51,005)	(51,515)	(52,030)	(52,551)	(53,076)	(53,607)	(54,143)	(54,684)	(55,231)	(55,783)	(56,341)	(56,905)	(57,474)	(58,048)
Manutenzione impianto	-	(108,979)	(110,069)	(111,169)	(112,281)	(113,404)	(114,538)	(115,683)	(116,840)	(118,009)	(119,189)	(120,381)	(121,584)	(122,800)	(124,028)	(125,269)
Manutenzione co-generatore	-	(96,405)	(97,369)	(98,342)	(99,326)	(100,319)	(101,322)	(102,335)	(103,359)	(104,392)	(105,436)	(106,491)	(107,555)	(108,631)	(109,717)	(110,814)
Amministrazione	-	(10,100)	(10,201)	(10,303)	(10,406)	(10,510)	(10,615)	(10,721)	(10,829)	(10,937)	(11,046)	(11,157)	(11,268)	(11,381)	(11,495)	(11,610)
Avviamento impianto	-	(20,200)														
Oli lubrificanti	-	(18,521)	(18,707)	(18,894)	(19,083)	(19,273)	(19,466)	(19,661)	(19,857)	(20,056)	(20,257)	(20,459)	(20,664)	(20,870)	(21,079)	(21,290)
Biomasse: insilato di mais	-	(838,805)	(847,193)	(855,665)	(864,222)	(872,864)	(881,592)	(890,408)	(899,312)	(908,306)	(917,389)	(926,563)	(935,828)	(945,186)	(954,638)	(964,185)
Biomasse: insilato di triticale	-	(73,225)	(73,957)	(74,697)	(75,444)	(76,198)	(76,960)	(77,730)	(78,507)	(79,292)	(80,085)	(80,886)	(81,695)	(82,512)	(83,337)	(84,170)
EBITDA (k€)	-	966	975	962	950	938	925	913	900	887	874	861	848	835	821	808
Accantonamento (k€)	-	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)	(283)
Ammortamento (k€)	-	(24)	(24)	(24)	(24)	(24)	(24)	(24)	(24)	-	-	-	-	-	-	-
EBIT (k€)	-	659	668	655	643	631	618	606	593	605	592	579	565	552	538	525
Oneri finanziari (k€)	-	(202)	(182)	(160)	(138)	(114)	(88)	(60)	(31)	-	-	-	-	-	-	-
EBT (k€)	-	458	486	495	506	517	531	546	562	605	592	579	565	552	538	525
Tasse (k€)	-	(37)	(39)	(40)	(40)	(41)	(42)	(44)	(45)	(48)	(47)	(46)	(45)	(44)	(43)	(42)
UTILE (k€)	-	421	447	455	465	476	488	502	517	556	544	532	520	508	495	483

Tab. 3.31 – Conto economico dell'impianto CS1 per i 15 anni di incentivazione

	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026
EBIT	-	659	668	655	643	631	618	606	593	605	592	579	565	552	538	525
Accantonamento	-	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283
Tasse	-	(37)	(39)	(40)	(40)	(41)	(42)	(44)	(45)	(48)	(47)	(46)	(45)	(44)	(43)	(42)
Investimento	(4.240)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FLUSSO DI CASSA (k€)	(4.240)	930	936	923	910	897	883	869	855	839	827	815	803	790	778	766
TEMPO DI RECUPERO (anni)						5,0										
IRR	19,0%															
ROI	2,4															

Tab. 3.32 – Flusso di cassa, tempo di recupero e IRR

3.8.2 VERIFICA CONVENIENZA INVESTIMENTO IN FUNZIONE DEL VOLUME DEI DIGESTORI

Un parametro fondamentale per lo studio di fattibilità di un impianto industriale di biogas è il numero e il volume di fermentatori presenti. Questa scelta è fatta in base a:

- quantità delle biomasse
- qualità delle biomasse
- tempo di ritenzione dei liquidi (HRT, *hydraulic retention time*)
- superficie a disposizione
- miscelabilità della massa in fermentazione

Avendo numerose variabili tra i parametri di progetto, si è scelto di focalizzare l'attenzione sul diametro dei digestori dell'impianto CS1. Sono mantenute invariate la composizione e la quantità di materiale in ingresso e il layout di due digestori in serie, così come l'altezza di 8 m di ogni fermentatore. In Tabella 3.33 sono riportati i risultati delle simulazioni effettuate in ADM1: la volumetria dei digestori incide il tempo di ritenzione e di conseguenza i macro-parametri tenuti in considerazione per il conto economico (produzione di metano, sostanza secca nei digestori, carico organico volumetrico).

Il caso reale è riportato nella colonna B, dove il diametro considerato dei digestori è 12 m. È stato scelto questo parametro per variare il volume dei digestori perché, insieme all'altezza dei digestori, è uno dei 2 parametri di riferimento nei confronti delle aziende edili che costruiscono vasche in cemento armato in opera. Così come il minimo aumento di altezza, pari ai casseri utilizzati per le gettate di cemento, è di 1 m, così le misure comunemente scelte per la base dei digestori si basano sul raggio e variano di 1 m. La colonna A riporta il valore maggiore, 13 m, oltre il quale si ritiene rischioso andare per motivi strutturali, dato che la Sebigas S.p.A. costruisce digestori primari con soletta in cemento armato e le campate sarebbero di lunghezze considerevoli. La larghezza minima è di 7 m nella colonna G, alla quale ci si è spinti nelle simulazioni per stressare il sistema.

Si può notare che al diminuire del raggio dei digestori, diminuisce il tempo di ritenzione e nel contempo aumenta il carico organico. Sono considerati accettabili in impianti industriali di digestione anaerobica carichi organici volumetrici minori di 5-6 kg/m³/d (Piccinini, 2007): carichi organici maggiori possono generare instabilità, in particolare nelle fasi transitorie di processo (cambi nella qualità o nella quantità dell'alimentazione, fermi macchina). Solo le colonne A, B e C

presentano un carico organico minore di 6 kg/m³/d, sebbene il modello preveda un equilibrio sostanziale in tutte le simulazioni effettuate, ovvero non si ha accumulo di acidità né concentrazioni limitanti di azoto.

	PARAMETRO	UNITA'	A	B	C	D	E	F	G
DATI TECNICI IMPIANTO	DIAMETRO PRIMARIO	m	13	12	11	10	9	8	7
	DIAMETRO POST	m	13	12	11	10	9	8	7
	VOLUME PRIMARIO (UTILE)	m ³	3876	3302	2775	2293	1858	1468	1124
	VOLUME POST (UTILE)	m ³	3717	3167	2661	2199	1781	1407	1078
	VOLUME TOTALE	m ³	7592	6469	5436	4492	3639	2875	2201
	HRT TOTALE	d	90	77	64	53	43	34	26
	COV PRIMARIO	kg _{sv} /m ³ /d	4,3	5,0	5,9	7,2	8,9	11,2	14,7
	METANO PRODOTTO	kg/d	3328	3306	3279	3248	3210	3163	2825
	POTENZA	kW	996	989	982	973	962	948	847
	PRODUTTIVITA' METANO	m ³ _{CH4} /m ³	0,432	0,503	0,594	0,710	0,869	1,085	1,267
COSTI	DURATA INIZIATIVA	anno	15	15	15	15	15	15	15
	COSTI DI INVESTIMENTO DIGESTORI	k€	998,24	918,29	844,74	777,59	716,83	662,46	614,50
	ALTRI COSTI DI INVESTIMENTO	k€	3.314,22	3.314,22	3.314,22	3.314,22	3.314,22	3.314,22	3.314,22
	COSTO TOTALE INVESTIMENTO	k€	4.312,46	4.232,51	4.158,96	4.091,81	4.031,05	3.976,68	3.928,72
	GESTIONE	k€/anno	1.192,84	1.192,84	1.192,84	1.192,84	1.192,84	1.192,84	1.192,84
	COSTO UNITARIO	€/m ³	568,01	654,26	765,09	910,81	1.107,76	1.383,10	1.784,71
	ONERI FINANZIARI	k€	992,00	974,00	957,00	941,00	927,00	914,00	903,00
RICAVI	EFFICIENZA IMPIANTO	h/anno	8300	8300	8300	8300	8300	8300	8300
	PRODUZIONE LORDA	MWh	8267	8209	8149	8073	7982	7868	7030
	AUTOCONSUMO (TEMPO)	h/anno	8700	8700	8700	8700	8700	8700	8700
	% AUTOCONSUMO	%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%
	AUTOCONSUMO (ENERGIA)	MWh	520	520	520	520	520	520	520
	PRODUZIONE NETTA	MWh	7747	7689	7629	7553	7462	7348	6510
	TARIFFA	€/Mwh	280	280	280	280	280	280	280
	RICAVO PER UNITA' DI METANO	€/kg _{CH4}	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
	RICAVO	k€/anno	2.169,13	2.152,86	2.136,06	2.114,80	2.089,30	2.057,46	1.822,70
INDICI	RISULTATO OPERATIVO	k€	10.331,87	10.167,80	9.989,28	9.737,66	9.415,85	8.992,62	5.519,24
	ROI	-	2,396	2,402	2,402	2,380	2,336	2,261	1,405
	PAYBACK TIME	anno	5	5	5	5	5	5	7
	IRR	-	18,9%	19,0%	19,0%	18,9%	18,6%	18,0%	11,7%

Tab. 3.33 – Conto economico in funzione della dimensione dei digestori nell'impianto CS1

La concentrazione di sostanza secca aumenta al diminuire del volume, per il minor tempo a disposizione per le reazioni di idrolisi, superando il valore limite di 10% indicato dalla Sebigas S.p.A. nel caso G. Negli altri casi non viene considerato nel conto economico che all'aumentare

della densità del materiale corrisponde un aumento dell'energia impiegata nella miscelazione o, in caso si scelga di aumentare il ricircolo di separato solido, un aumento dell'azoto ammoniacale e una diminuzione ulteriore del tempo di ritenzione.

Il parametro fondamentale per le successive valutazioni economiche è la produzione di metano e la conseguente trasformazione in energia elettrica: la produzione diminuisce al diminuire del volume, con la variazione maggiore nella colonna G dove la potenza media annua garantita dal co-generatore è di appena 847 kW.

Nella parte dedicata ai costi è riportato il costo di investimento che varia in modo lineare rispetto al volume di digestione, mentre rimangono costanti gli altri costi di investimento riportati nel paragrafo 3.8.1, così come sono considerati invariati i costi di gestione. La differenza tra la colonna A e la colonna G è di circa 400.000 €, poco meno del 10% del valore totale dell'investimento.

I ricavi sono riportati nella terza parte della tabella 3.33: i valori sono calcolati come nel paragrafo 3.8.1, dove l'unica variabile è la produzione annuale di energia elettrica in MWh. E' interessante vedere che a parità di ricavi, nel 2012 sarebbe stato sufficiente incentivare la produzione di biometano 1,88 €/kg_{CH₄}, poco meno del doppio del prezzo di mercato, a differenza dei 280 €/MWh che supera del 230% il prezzo attuale di mercato dell'energia elettrica (Istat).

Nella quarta parte sono riportati i risultati degli indici economici descritti nel paragrafo 2.7.2; si può notare in prima battuta che il caso G non rientra nei limiti accettabili per la valutazione positiva di un investimento: il risultato operativo è circa la metà dei casi da A a F, con un ROI del 140% e un *payback time* di 7 anni, contro i 5 anni delle altre simulazioni. L'indice IRR, infine, è inferiore al 12%, rendendo l'iniziativa tecnicamente ed economicamente rischiosa.

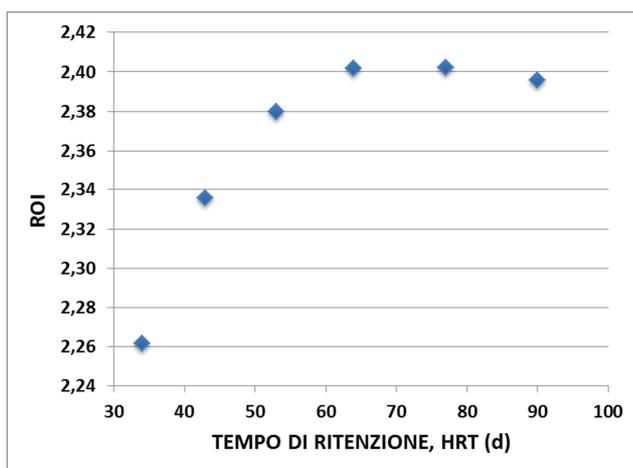


Fig. 3.6 – ROI del CS1 in funzione dell'HRT

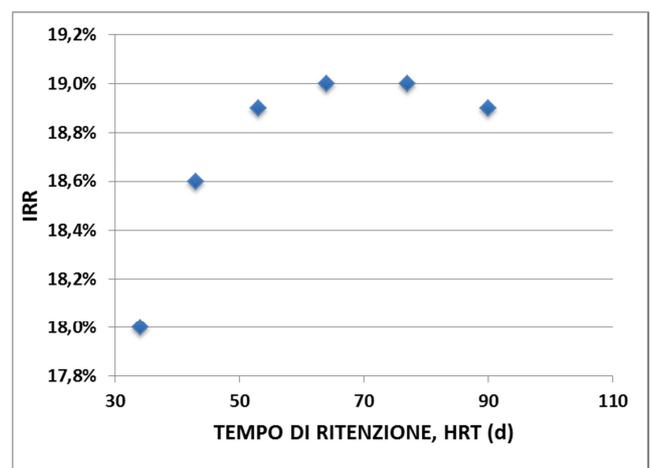


Fig. 3.7 – IRR del CS1 in funzione dell'HRT

Nelle figure 3.6 e 3.7 sono invece riportati rispettivamente il ROI e l'IRR per le simulazioni dalla A alla F. I migliori valori sono calcolati nella colonna B e nella colonna C: i costi di gestione più elevati della colonna A non sono giustificati nella prospettiva dei 15 anni di investimento, mentre digestori troppo piccoli non garantiscono produzioni di metano ottimali. Nonostante si trovi un ottimo per la dimensione dei digestori su 22-24 m, non si notano differenze sostanziali negli indici utilizzati fino a 16 m di diametro, rendendo comunque le iniziative fattibili dal punto di vista economico. E' da sottolineare comunque che nella colonne D, E ed F i parametri di processo analizzati precedentemente rendono la gestione di impianto problematica, con possibili ripercussioni economiche nei 15 anni di vita dell'impianto.

3.8.3 VERIFICA CONVENIENZA INVESTIMENTO IN FUNZIONE DEI COSTI DI GESTIONE

La convenienza dell'investimento descritto nel paragrafo 3.8.1 è stata valutata in funzione dei costi di gestione, non avendo riscontrato variazioni sensibili nel paragrafo 3.8.2 legate ai costi di investimento. Nella tabella 3.34 sono riportati i risultati dell'analisi di sensitività effettuata variando i valori autoconsumo dal 80% al 120% e di disponibilità di impianto alla massima potenza dall'96% al 104%. Si può notare che il numero di ore di produzione ha una influenza molto più importante sull'indice IRR rispetto ai costi di investimento, così come la percentuale di energia non immessa in rete per consumo interno dell'impianto. Una gestione attenta volta a massimizzare la produzione e ridurre gli sprechi, così come la progettazione di un impianto affidabile con potenze ottimizzate nelle macchine installate sono basilari per il rendimento economico dell'impianto.

		Disponibilità impianto alla massima potenza [h/anno]								
		7968	8051	8134	8217	8300	8383	8466	8549	8632
Autoconsumo (%)	4,8%	17,6%	18,2%	18,7%	19,2%	19,7%	20,2%	20,7%	21,2%	21,7%
	5,1%	17,5%	18,0%	18,5%	19,0%	19,5%	20,0%	20,5%	21,1%	21,6%
	5,4%	17,3%	17,8%	18,3%	18,8%	19,4%	19,9%	20,4%	20,9%	21,4%
	5,7%	17,1%	17,6%	18,1%	18,7%	19,2%	19,7%	20,2%	20,7%	21,2%
	6,0%	16,9%	17,4%	18,0%	18,5%	19,0%	19,5%	20,0%	20,5%	21,0%
	6,3%	16,7%	17,3%	17,8%	18,3%	18,8%	19,3%	19,8%	20,3%	20,8%
	6,6%	16,5%	17,1%	17,6%	18,1%	18,6%	19,1%	19,6%	20,1%	20,6%
	6,9%	16,4%	16,9%	17,4%	17,9%	18,4%	19,0%	19,5%	20,0%	20,5%
	7,2%	16,2%	16,7%	17,2%	17,8%	18,3%	18,8%	19,3%	19,8%	20,3%

Tab. 3.34 – Analisi di sensitività sui principali parametri di produzione

Nella tabella 3.35 è invece stata valutata tramite analisi di sensitività la variabilità del tasso interno di rendimento in funzione del costo delle biomasse, principale voce di costo di gestione. Se l'operatività valutata in tabella 3.35 può variare l'IRR dell'investimento per un autoconsumo al 6% dal 16,9% al 21%, mantenendo valori che rendono interessante il finanziamento del progetto, una variazione dei costi delle biomasse di $\pm 20\%$ portano nel caso del silomais l'IRR da valori di 23,4% con un costo di 44 €/ton a 14,3% con un costo di 66 €/ton. Una variazione del prezzo medio nei 15 anni del mais del 20% può mettere a rischio l'iniziativa economica. Considerando che oltre il 70% dei costi di gestione sono dati dall'approvvigionamento di biomassa, questo risultato non è sorprendente. Il prezzo medio del mais varia in base a:

- altitudine
- latitudine
- tipologia dei terreni
- possibilità di irrigazione
- piovosità
- distanza dal luogo di raccolta al luogo di stoccaggio
- diffusione di malattie

A queste macro-variabili ci sono ulteriori variazioni dettate dal mercato locale. Dai dati raccolti negli impianti monitorati sono stati registrati prezzi del mais pronto alla raccolta da 32 €/ton a 55 €/ton, ai quali vanno aggiunti 12-15 €/ton per trinciatura, trasporto e stoccaggio, oltre ad una percentuale di perdite in trincea comprese tra il 5% e il 30%: il prezzo finale può variare da 45 €/ton a 80 €/ton.

		Insilato di mais [€/t]								
		€ 44,00	€ 46,75	€ 49,50	€ 52,25	€ 55,00	€ 57,75	€ 60,50	€ 63,25	€ 66,00
Insilato di triticale [€/t]	€ 17,50	23,9%	22,9%	21,8%	20,7%	19,6%	18,4%	17,3%	16,1%	14,9%
	€ 20,00	23,8%	22,7%	21,6%	20,5%	19,4%	18,2%	17,1%	15,9%	14,7%
	€ 22,50	23,6%	22,5%	21,4%	20,3%	19,2%	18,0%	16,9%	15,7%	14,5%
	€ 23,75	23,5%	22,4%	21,3%	20,2%	19,1%	17,9%	16,8%	15,6%	14,4%
	€ 25,00	23,4%	22,3%	21,2%	20,1%	19,0%	17,8%	16,7%	15,5%	14,3%
	€ 26,25	23,3%	22,2%	21,1%	20,0%	18,9%	17,7%	16,6%	15,4%	14,1%
	€ 27,50	23,2%	22,1%	21,0%	19,9%	18,8%	17,6%	16,5%	15,3%	14,0%
	€ 30,00	23,0%	21,9%	20,8%	19,7%	18,6%	17,4%	16,3%	15,1%	13,8%
€ 32,50	22,8%	21,7%	20,6%	19,5%	18,4%	17,2%	16,1%	14,8%	13,6%	

Tab. 3.35 – Analisi di sensitività sui principali costi di gestione

Risulta quindi fondamentale valutare il prezzo medio del mais: sebbene esso sia legato ai listini internazionali non vanno trascurati fattori locali che potrebbero influenzare negativamente la produzione; in fase di gestione diventa di vitale importanza minimizzare le perdite dovute ad errate modalità di stoccaggio del materiale conservato in trincea.

3.9 SIMULAZIONE PREDITTIVA IMPIANTO 1 MW A BIOMASSE STUDIAE IN BATCH

La possibilità di utilizzare il modello ADM1 con le modifiche apportate nel paragrafo 3.6.1 è stata valutata simulando il processo di digestione anaerobica del Napier Grass.

PARAMETRI		PRIMARIO	POST
Q in	m ³ /d	80	74
Q out	m ³ /d	74	74
Q biogas	Nm ³ /d	5467	566
Produzione CH ₄	kg/d	1513	170
Produzione CO ₂	kg/d	4274	400
Produzione H ₂	kg/d	0,32	0,01
Produzione volumetrica CH ₄	kg _{CH₄} /m ³	0,465	0,054
Produzione volumetrica CH ₄ media	kg _{CH₄} /m ³	0,260	
Produzione totale CH ₄	kg/d	1683	
Potenza	kW	506	
OLR	kg _{sv} /m ³ /d	3,6	
HRT	d	41	43
Volume totale	m ³	6469	
HRT totale	d	83	
%ST	%tq	10,1%	9,4%
pH	-	6,9	7,1
Solidi totali	kg/d	7506	6950
Acido acetico	kg/d	1,36	0,26
Acido propionico	kg/d	0,40	0,06
Acido valerico	kg/d	0,33	0,06
Acido butirrico	kg/d	0,12	0,02
Altri acidi	kg/d	0,00	0,00
C-tot in	kg/d	5267	3320
C-ton out	kg/d	5618	3291
N-tot in	kg/d	126	145
N-tot out	kg/d	145	145
N-NH ₃	kg/d	12,8	37,6
N-org	kg/d	132	108

Tab. 3.36 – Risultati simulazione predittiva dell'impianto CS1 alimentato a Napier Grass.

Per confrontare i risultati ottenuti nella simulazione con i dati ottenuti nell'impianto CS1 è stata mantenuta la stessa portata in ingresso di biomassa ($50 \text{ m}^3/\text{d}$) aggiungendo una quantità di ricircolo sufficiente a portare il contenuto di sostanza secca nel digestore primario pari al 10% ($30 \text{ m}^3/\text{d}$).

La concentrazione di azoto ammoniacale in ingresso ($S_{\text{IN_in}} 0.010244 \text{ kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3$) è stata calcolata in modo reiterativo fino a raggiungere l'equilibrio tra l'azoto in uscita nel post-digestore e l'azoto nel separato liquido ricircolato, considerando una sostanza secca del separato liquido del 4,5% e una concentrazione di azoto ammoniacale nel separato liquido dell'80% rispetto al digestato tal quale. I parametri di composizione della corrente in ingresso sono riportati nella Tabella 3.12, par. 3.5. Nella Tabella 3.36 sono riportati i valori ottenuti nella simulazione in Octave per i principali parametri di processo.

La portata volumetrica in uscita è il 92,5% della portata in ingresso, anche in questo caso avendo un substrato con un elevato contenuto di sostanza secca si ha un flusso di massa in fase gas che rende la diminuzione della portata volumetrica significativa. La produzione di metano è pari a circa $1700 \text{ kg}/\text{d}$, che corrisponde ad una potenza elettrica di circa 500 kW , poco più della metà della potenza annotata nell'impianto CS1. La minor produzione è giustificata in parte dal maggior contenuto medio in acqua dell'insilato di napier rispetto alla miscela di insilati di mais e triticale, in parte alla minore digeribilità e valori di BMP dell'insilato di Napier. I valori riportati in tabella 3.2 di potenziale metanigeno sono $45 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{ton tq}$ stimato e $54 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{ton tq}$ misurato: il modello ADM1 stima una produzione di metano di $60 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{ton tq}$. È interessante notare che la differenza tra il valore sperimentale e la stima secondo il metodo Baserga è del 17%, mentre tra la simulazione in ADM1 e lo sperimentale è minore del 10%. Come già sottolineato, essendo la produzione di metano l'unica fonte di reddito per gli impianti industriali di biogas, è fondamentale che la previsione sia il più accurata possibile in corso di studio di fattibilità. L'ADM1 si presenta quindi, a parità di informazioni iniziali, come un miglior metodo per la valutazione della produzione di biogas da substrati innovativi, fornendo inoltre una serie di parametri di processo aggiuntivi che modelli parametrici non contemplano.

Il carico organico nella simulazione è di $3,6 \text{ kg}_{\text{SV}}/\text{m}^3/\text{d}$, al di sotto dei valori critici per la digestione anaerobica ad umido; il tempo di ritenzione idraulica totale è superiore agli 80 giorni, un tempo ampiamente sufficiente affinché si verifichi una conversione dell'organico in ingresso vicina al 100%. È da notare tuttavia che la concentrazione di solidi totali non varia sensibilmente nel post-

digestore: questo dato indica che la trasformazione dei solidi volatili avviene principalmente nel digestore primario, dato confermato anche dalla ripartizione della produzione di biogas, 90% nel primario. Una sostanza secca del 9,4% nel post-digestore indica inoltre che una frazione di sostanza secca organica, principalmente carboidrati fibrosi, rimane in sospensione nel materiale in digestione. Queste informazioni ci lasciano supporre che il processo potrebbe essere ottimizzato andando a migliorare la capacità del sistema biologico di accedere a tale frazione attraverso trattamenti fisico-chimici o enzimatici.

I valori di pH in entrambi i digestori si avvicinano ai limiti di inibizione dei batteri metanogeni, fissato a 7,0 in ADM1. Questi valori sono legati ad una bassa concentrazione di azoto totale (1,96 g/L) e azoto ammoniacale (0,17 g/L nel primario, 0,51 nel post-digestore). Il processo potrebbe mostrare instabilità dovuta ad un rapporto C/N elevato, che si ripercuote in una carenza di azoto per la crescita microbica nel digestore primario e in basso potere tampone, ovvero un pH soggetto a possibili variazioni relativamente veloci in caso di accumulo di acidi grassi volatili.

La concentrazione di acidi grassi volatili è relativamente bassa, in particolare nel post-digestore si hanno tracce di acido acetico, propionico e butirrico e assenza di acidi grassi a catena lunga, indice di una completa degradazione del materiale organico del substrato. I bilanci di azoto e carbonio sono rispettati, con errori rispettivamente del 13% e del 7% nel primario e prossimi allo 0% nel post-digestore.

Possiamo aggiungere che simulazioni effettuate ripristinando i valori di default delle costanti cinetiche di idrolisi non generano modifiche sostanziali nei risultati. Le costanti cinetiche sono fondamentali per lo studio dei fenomeni transitori del processo, come l'avviamento, mentre influiscono in minor maniera sul processo all'equilibrio, in particolare in questo caso in cui si hanno tempi di ritenzione relativamente lunghi.

Il software sviluppato basato sull'ADM1, integrato con le modifiche proposte nel lavoro di ricerca, può essere considerato a tutti gli effetti uno strumento efficace per la previsione di processi di digestione anaerobica: partendo da semplici dati di caratterizzazione chimica della biomasse si possono stimare la maggior parte dei parametri di processo fondamentali per la gestione dei processi industriali di digestione anaerobica.

4. CONCLUSIONI

4.1 VALUTAZIONE DEI SUBSTRATI DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA

Metodiche affidabili per valutare in modo rapido l'ordine di grandezza del potenziale biochimico di produzione di metano in ambiente anaerobico di una biomassa è uno dei parametri fondamentali per prendere in considerazione una possibile industrializzazione del processo.

Il calcolo di produzione di metano a partire dalle analisi chimiche si dimostra essere un metodo veloce, relativamente economico e affidabile. E' importante, come nelle altre metodiche di stima, garantire che il campione sia rappresentativo dell'intera massa di substrato. E' importante inoltre ampliare il più possibile la numerosità dei campioni in modo da valutare la variabilità della biomassa in quanto variazioni anche minime nel potenziale di produzione di metano incidono notevolmente nei costi di alimentazione e di gestione di un impianto industriale di biogas. E' stata riscontrata un'ottima corrispondenza tra la stima chimica e i test fermentativi di BMP, a patto che ci siano dati affidabili sulla digeribilità.

I test batch di BMP hanno una variabilità compresa tra l'8% e l'11% in prove condotte sullo stesso substrato in diversi laboratori e con diversi protocolli sperimentali, mantenendo come unico parametro comune di processo un rapporto I/S di solidi volatili pari a 1 (Raposo *et al.*, 2010). Questa riproducibilità può essere considerata soddisfacente data la natura biochimica della prova, intrinsecamente poco riproducibile a causa della biodiversità presente negli inoculi. I principali vantaggi dei test in batch sono:

- una maggiore attendibilità della stima del potenziale metanigeno rispetto a quanto calcolato dalle analisi chimiche, in particolare in assenza di informazioni riguardo la digeribilità della biomassa
- la possibilità di avere informazioni riguardo la presenza di fenomeni di inibizione, utili sia in fase di progettazione che di controllo di processo
- un costo di esecuzione trascurabile e un costo di investimento iniziale che dipende dal grado di automazione del sistema

E' da sottolineare che, nell'allestimento del laboratorio, la scelta è ricaduta sul sistema AMPTS-II per il notevole vantaggio di non necessitare se non in fase di preparazione della prova, della

presenza di un operatore in loco per la misurazione dei dati sperimentali, nonché la possibilità della visualizzazione e registrazione da remoto degli stessi.

I principali svantaggi sono:

- i tempi di risposta delle analisi sono nell'ordine del mese, sono quindi adatti alla fase di progettazione ma lenti per il controllo di processo
- si ottengono solo informazioni minime su processi reali operati in continuo perché non legati a parametri di processo come HRT, COV, concentrazione di metaboliti e pH

Una volta individuato l'ordine di grandezza dei parametri ottimali per il processo di digestione anaerobica di substrati innovativi, è indicato eseguire delle prove in continuo in scala di laboratorio come verifica della stabilità del processo e delle rese di conversione del substrato in metano.

La possibilità di raccogliere in un *database* dati provenienti da oltre 30 impianti industriali di biogas, sommati ad un'ampia gamma di sottoprodotti provenienti dalle filiere più disparate da paesi emergenti, ha fornito una base di partenza strutturata e la stima di parametri affidabili per il calcolo del potere metanigeno delle biomasse (Par 3.1). I dati raccolti riguardanti i parametri principali di processo di digestione anaerobica, in particolare la produzione di biogas, ha permesso un'ulteriore verifica su scala industriale dei dati di laboratorio (Par. 3.2). Avere la possibilità di attingere a questa grande quantità di dati sperimentali statisticamente robusti è stato di fondamentale importanza per effettuare, una volta messo a punto il modello sul *benchmark*, simulazioni mirate alla verifica del modello ADM1.

4.2 IMPLEMENTAZIONE DEL BENCHMARK DELL'ADM1 IN FOGLI DI CALCOLO E SOFTWARE DI ANALISI NUMERICA

L'ADM1 è il modello più utilizzato in letteratura per la descrizione di processi di digestione anaerobica, utilizzate come base per software commerciali e condiviso dalla comunità scientifica a partire dal trattamento di acque reflue ai processi di produzione industriale di biogas.

Il foglio di calcolo implementato basato sull'ADM1 è uno strumento utile:

- per la verifica della corretta implementazione del modello
- per la verifica dei bilanci e degli errori percentuali a seguito di simulazioni effettuate con software di analisi numerica

- per la verifica veloce della variazione dei bilanci di materia al variare di singoli parametri e/o variabili
- per il processamento dei valori di output delle simulazioni effettuate

Il foglio di calcolo improntato tuttavia non è sufficiente per la risoluzione tramite risolutore, né è una buona base per lo sviluppo del modello in stato transitorio (Par. 3.3); rimane comunque un'ottima base di lavoro per la verifica delle simulazioni effettuate con software di analisi numerica e per le successive elaborazioni, nonché per l'archiviazione di dati. Le formule di errore studiate si sono rivelate essere un ottimo strumento di verifica della validità delle simulazioni effettuate.

Il modello ADM1 è risolto numericamente in diversi lavori presenti in letteratura in ambiente Matlab-Simulink. La scelta di un software di analisi numerica open source, Octave, per la risoluzione del sistema non lineare di equazioni si è rivelata efficace: l'implementazione ha permesso la corretta simulazione del benchmark proposto da Rosen *et al.* (2006) e la successiva applicazione del software per le simulazioni di verifica e predittive (Par. 3.4). Lo scopo di sviluppare un software in grado di calcolare la soluzione numerica del sistema di equazioni presente nell'ADM1 è stato raggiunto, inoltre Octave si presenta in prospettiva come uno strumento in grado di sviluppare il modello in stato transitorio, con la possibilità di simulare test in batch in scala di laboratorio così come le fasi di avviamento e/o di manutenzione.

4.3 SIMULAZIONE DI IMPIANTI INDUSTRIALI SU SCALA REALE

I dati raccolti nel monitoraggio degli impianti e nei test di laboratorio sono stati correttamente adattati al modello ADM1, studiato e sviluppato per i processi di digestione anaerobica per il trattamento acque e basati su misure in termini di $\text{kg}_{\text{COD}}/\text{m}^3$, difficilmente applicabili nel biogas industriale dove si lavora prevalentemente con biomasse ad alto contenuto di sostanza secca. E' stato correttamente messo a punto un metodo di calcolo dei principali parametri in ingresso dell'ADM1, modificando quanto proposto in letteratura in base all'esperienza effettuata sugli impianti industriali di biogas della Sebigas S.p.A. (Par. 3.5), permettendo il successivo sviluppo di simulazioni numeriche di un impianto caso studio.

L'ADM1 si presenta come uno strumento semplice ma completo, in grado di stimare correttamente l'ordine di grandezza dei principali parametri di processo biologici e chimico-fisici della digestione anaerobica ad elevati carichi organici in reattori industriali. Sebbene la simulazione di base descriva in modo accettabile i processi studiati, l'ADM1 presenta valori in alcuni parametri fondamentali di processo (come ad esempio la frazione di carbonio C_{xc} e di azoto N_{xc} del materiale composito in ingresso) che generano errori nei bilanci di materia non trascurabili. Questi errori si ripercuotono in previsioni errate su parametri di processo che influiscono pesantemente sull'operatività di un impianto di biogas industriale: produzione di biogas e di metano, portata volumetrica in uscita, portata in massa di solidi, ripartizione dell'azoto organico e ammoniacale nel materiale in digestione. Il modello è stato quindi modificato con l'implementazione proposta da Wett *et al.* (2006), conosciuta come ADM1_Xp, che introduce un termine di recupero di una frazione del decadimento cellulare. Questa modifica è stata integrata con l'introduzione di un'ulteriore equazione per il calcolo della portata in massa in fase gas, che permette la stima corretta della portata volumetrica in uscita. Sono stati corretti i valori di alcuni parametri fondamentali di processo, in sostituzione ai valori di default del modello che derivano da evidenze sperimentali legate al settore di trattamento acque. Tutte le modifiche elencate non sono stati modificati in modo arbitrario, ma calcolati dai valori sperimentali della composizione della biomassa in ingresso: l'ottimizzazione del modello permette la corretta simulazione dei principali parametri di controllo del processo di produzione di biogas. La stessa metodica applicata ad un secondo impianto caso-studio, simile per tipologia impiantistica ma con una diversa qualità del materiale in ingresso conferma la validità del lavoro svolto.

Possiamo quindi concludere che il modello ADM1 è stato correttamente implementato ed è stata verificata la capacità di simulare impianti di biogas su scala industriale alimentati a biomasse dedicate e sottoprodotti in stato stazionario. La possibilità di predire il processo biologico di digestione anaerobica a partire da una serie limitata di dati (caratterizzazione chimica delle biomasse, portata in ingresso e volumetria dei fermentatori) si presenta come uno strumento di notevole interesse per il controllo e la gestione di impianti esistenti. L'ADM1, rispetto agli strumenti di controllo solitamente utilizzati nel settore della produzione di biogas, garantisce il monitoraggio e la previsione di una vasta serie di parametri biochimici non valutabili con programmi di simulazione basati sul metodo parametrico, basati sul principio che le biomasse produrranno in un fermentatore una quantità di biogas pari al loro BMP, indipendentemente dal

volume e quindi dal tempo di ritenzione e dal carico organico dell'impianto. I modelli cinetici possono prevedere inibizioni dovute alla carenza o all'accumulo di metaboliti, come l'azoto, gli acidi grassi, il pH, la concentrazione di idrogeno. L'ADM1 può essere inoltre implementato con ulteriori cinetiche, come il bilancio dello zolfo e del fosforo (come proposto da Galì *et al.*), così come di altri macro- o micro-elementi; dai dati di output possono altresì essere calcolati parametri di controllo del processo come il FOS/TAC, sebbene i dati sperimentali non corrispondono alle formule di calcolo proposte in letteratura.

4.4 STUDI DI FATTIBILITA' BASATI SU MODELLI BIOCHIMICI

Lo studio di fattibilità di un impianto industriale si basa principalmente sulla valutazione degli aspetti tecnici (valutazione tecnica) ed economici di un progetto (*business plan*). L'importanza degli studi di fattibilità è stata avvalorata nel Codice dei contratti pubblici (D.lgs. 163/2006 e successive modifiche), nonché nel Regolamento di attuazione ed esecuzione di cui al DPR 207/2010 in cui, all'art. 14 (Studio di fattibilità), dove ne vengono definite le caratteristiche.

Il lavoro di tesi si è incentrato sullo studio del conto economico per poi verificare le condizioni di ottimo economico di un impianto esistente (Par. 3.8). Come previsto in fase di progettazione, l'impianto CS1 possiede una buona redditività e mostra tempi di rientro dell'investimento relativamente brevi con risultati di esercizio in 15 anni interessanti. Sebbene il lavoro svolto in verifica sottolinea l'importanza nel caso specifico dei costi gestionali, in particolare nell'acquisto delle biomasse, è importante notare che cambiando le condizioni di progetto (volumetria dei digestori) le simulazioni portino a risultati tecnici operativi variabili, da cui possono conseguire scelte tecniche ed economiche differenti. Mentre nel 2012 il costo dei digestori era relativamente trascurabile in termini di ritorno economico dell'investimento rispetto alla flessibilità gestionale e alla capacità di sfruttamento delle biomasse in ingresso, in previsione di una potenziale introduzione di biomasse di scarto con minor valore aggiunto sono state scelte volumetrie maggiori che non incidevano in modo drastico sul costo iniziale dell'investimento. Dal 1° Gennaio 2013, nell'ottica di una migliore sostenibilità della filiera del biogas, sono incentivati maggiormente impianti industriali alimentati prevalentemente con sottoprodotti di filiere esistenti (almeno il 70% della portata in massa in ingresso), andando ad integrare ed ottimizzare i bilanci energetici e l'impatto ambientali di processi produttivi già stabiliti. In questa ottica, dove spesso il

costo in sé della biomassa è trascurabile, la sfida che si pone nei prossimi anni in Italia e negli altri Paesi che adottano la stessa filosofia è di garantire la massima produzione di energia elettrica o biometano dalle biomasse disponibili con impianti ottimizzati in termini di produzione e costi di investimento. Diventa quindi di fondamentale importanza una conoscenza approfondita dei parametri che regolano i processi biochimici di digestione anaerobica: il modello ADM1 si presenta come uno strumento utile in tal senso, in grado di prevedere lo stato di avanzamento delle reazioni di idrolisi e metanogenesi delle biomasse in ingresso e di conseguenza permettere un dimensionamento degli impianti e le relative considerazioni economiche in modo più preciso rispetto a modelli di tipo parametrico. Il software di simulazione messo a punto può essere inoltre utilizzato per effettuare valutazioni economiche su cambi di gestione che influenzino in modo rilevante l'economicità del progetto come l'utilizzo di biomasse innovative o il passaggio dalla produzione di energia elettrica all'*upgrading* del biometano. Possiamo quindi concludere che l'obiettivo di creare uno strumento di lavoro utile per la preparazione di studi di fattibilità tecnica ed economica è stato raggiunto.

4.5 PROGETTAZIONE DI IMPIANTI ALIMENTATI CON BIOMASSE INNOVATIVE

Il modello ADM1 è stato applicato allo studio di impianti industriali alimentati con biomasse innovative. È stato scelto come esempio il Napier Grass perché è una biomassa abbondante con un rapido tasso di crescita che può essere utilizzata per processi industriali di digestione anaerobica. I valori dei parametri in ingresso sono stati calcolati secondo la metodologia messa a punto nella verifica dell'impianto CS1, a partire dalla composizione della biomassa, e sono state mantenute le stesse condizioni operative, regolando il ricircolo di separato liquido per garantire la miscelazione del digestore primario.

I bilanci di materia di carbonio e azoto vengono rispettati e la produzione di metano stimata rispetto ai test di BMP effettuati in laboratorio presenta un errore inferiore al 7%. Le simulazioni prevedono una possibile carenza di azoto, nonché una digestione scarsa della sostanza secca presente nel Napier Grass che si ripercuote in un alto tenore di materiale in sospensione. Questi limiti sono in ogni modo superabili garantendo una corretta miscelazione e aggiungendo adeguate fonti di azoto con costi contenuti. Queste informazioni sono di fondamentale importanza per la corretta valutazione delle caratteristiche dell'impianto, come i volumi dei fermentatori, la potenza

dei sistemi di miscelazione, la necessità di eventuali pretrattamenti meccanici o biologici: il modello ADM1 può essere quindi considerato a tutti gli effetti uno strumento utile per la previsione di processi industriali di digestione anaerobica in fase di progettazione. Sebbene non sia stata effettuata una valutazione economica della digestione anaerobica del Napier Grass per mancanza di informazioni riguardo i mercati del Sud Est Asiatico e dell’Africa dove è diffusa tale coltura, le simulazioni effettuate forniscono una solida base di partenza per effettuare uno studio di fattibilità dell’industrializzazione di tale processo. Possiamo concludere quindi che lo scopo di analizzare in scala di laboratorio substrati e sottoprodotti provenienti da Paesi con economie emergenti e valutare la fattibilità tecnica del passaggio del processo su scala industriale è stato raggiunto. I paesi del Sud-Est Asiatico, del Sud America e dell’Estremo Oriente stanno vivendo con sempre maggiore intensità il conflitto tra la crescita economica e la sostenibilità ambientale e dispongono di quantità di sottoprodotti organici notevoli: lo studio di processi di produzione di energia rinnovabile per migliorare il bilancio energetico di questi Paesi sarà una sfida prioritaria nei prossimi anni e la possibilità di possedere strumenti di modellazione e previsione adeguati è alla base della progettazione di impianti efficienti.

5. BIBLIOGRAFIA

Amani T., Nosrati M., Sreekrishnanb T.R., “*Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects — a review*” **Environmental Reviews**, Vol. 18, pp 255-278, 2010

Andrews J.F., “*Dynamic model of the anaerobic digestion process*”, **ASCE J. Sanit. Engin. Div. 95 (SA1)**, 95-116, 1969

Angelidaki I., Alves M.M., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos J.L., Guwy A.J., Kalyuzhnyi S., Jenicek P., Van Lier J.B., “*Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays*”. **Water Sci. Technol.** 59, pp. 927-934, 2009.

Baserga U., “*Landwirtschaftliche Co-Vergerungs-Biogasanlagen*”, **FAT-Berichte n.512, Tanikon/Switzerland, 1998**

AA.VV., “*Anaerobic digestion model 1 – ADM1*”, **IWA Publishing, 2002**

AA.VV., “*Biogas da agrozootechnia e agroindustria*”, **Dario Flaccovio Editore, 2011**

AA.VV., “*Biomasse ed energia: Produzione, gestione e processi di trasformazione*”, **Maggioli Editore, 2011**

APHA, AWWA, WEF, “*APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*”, ed. 22, 2012, 2540 G

Bacenetti J., Negri M., Fiala M., González-García S., “*Anaerobic digestion of different feedstocks: impact on energetic and environmental balances of biogas process*”, **Sci. Total Environ.** 463, pp. 541-551, 2013

Badshah M., D.M. Lam, J. Liu, B. Mattiasson “*Use of an Automatic Methane Potential Test System for evaluating the biomethane potential of sugarcane bagasse after different treatments*”, **Biores. Technol.** 114, pp 262–269, 2012

Balat M., Balat H., *“Biogas as a Renewable Energy Source—A Review”*, **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 2009

Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H., Vavilin V.A., *“Anaerobic Digestion Model No.1, Scientific and Technical Report 13” IWA*, London, UK, 2002.

Baumgartel T., Kluth H., Epperlein K., Rodehutschord M., *“A note on digestibility and energy value for sheep of different grape pomace”*. **Sm. Rumin. Res.** 67(2-3), pp 302-306, 2007

Biernacki P., Steinigeweg S., Borchert A., Uhlenhut F., Brehm A., *“Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for describing an existing biogas power plant”*. **Biom. And Bioenergy**, pp 1-7, 2013 (a)

Biernacki P., Steinigeweg S., Borchert A., Uhlenhut F., *“Application of Anaerobic Digestion Model no.1 for describing anaerobic digestion of grass, maize, green weed silage, and industrial glycerine”*. **Bioresour. Technol.** 127, pp 188-194, 2013 (b)

Biernacki P., Steinigeweg S., Borchert A., Uhlenhut F., Stein I., *“Model based optimization of biomethane plants”*, **Comunicazione della University of Applied Sciences Emden/Leer, EUTEC Institute**

Bischoff, M., *“Erkenntnisse beim Einsatz von Zusatzund Hilfsstoffen sowie Spurenelementen in Biogasanlagen”*; **VDI Berichte No. 2057**; 'Biogas 2009 – Energieträger der Zukunft'; VDI Verlag, Düsseldorf, 2009

Blumensaat F., Keller J., *“Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)”* **Water Research** 39(1), pp 171–183, 2005

Boe K., Batstone D.J., Steyer J.P., Angelidaki I., *“State indicators for monitoring the anaerobic digestion process”*, **Water Research** 44, pp 5973 – 5980, 2010

Bolzonella D., Pavan P., Mace S., Cecchi F., *“Dry anaerobic digestion of differently sorted organic municipal solid waste: a full scale experience”*, **Water Sci. and Tech.** **53**, pp 22-32, 2006

Boone D.R., Whitman W.B., Rouviere P., *“Diversity and taxonomy of methanogens”*. In: Ferry J.G. (ed.), **Methanogenesis ecology, physiology, biochemistry & genetics**. Chapman & Hall, New York, pp 35–80, 1993

Calli B., Mertoglu B., Inanc B., Yenigun O., *“Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors”*, **Proc. Biochem.** **40**, pp 1285-1292, 2005

Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., *“Inhibition of anaerobic digestion process: A review”*, **Biores. Technol.**, **99**, pp 4044–4064, 2008

Christ O., Wilderer P.A., Angerhofer R., Faulstich M., *“Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic processes”*. **Water Sci. Technol.** **41**, pp 61–65, 2000

Chynoweth D.P., Owens J.M., Legrand R., *“Renewable methane from anaerobic digestion of biomass”* **Renewable Energy** **22**, pp 1–8, 2001

Curry N., Pillay P., *“Biogas prediction and design of a food waste to energy system for the urban environment”*, **Renewable Energy Volume** **41**, pp 200–209, 2012

Demirel B., Scherer P. *“The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review”*, **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.** **7**, pp 173-190, 2008

Demirel B., Scherer P., *“Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane”*, **Biomass and Bioenergy** **35**, pp 992-998, 2011

Deublein D., Steinhauser A., *“Biogas from waste and renewable resources”*, 2nd Edition, **WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2011**

DIN 38404 C5, *“German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Physical and physico-chemical characteristics (group C) - Part 5: Determination of pH value (C 5)”*, **2009**

DIN EN12879A , *“Characterization of sludges - Determination of the loss on ignition of dry mass”*, **2000**

DIN EN12880A, *“Characterization of sludges - Determination of dry residue and water content”*, **2000**

DIN EN27888, *“Water quality; determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985)”*, **1993**

DIN 38406-5, *“German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; cations (group E); determination of ammonia-nitrogen (E 5)”*

DIN EN 25663, *“Water quality; determination of Kjeldahl nitrogen; method after mineralization with selenium (ISO 5663:1984)”*, **1993**

DIN EN 1484, *“Water analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)”*, **1997**

Fabbri C., Mantovi P., Piccinini S., Verzellesi F., *“Separazione solido-liquido per gestire l’azoto e produrre energia”*, **L’informatore agrario 41, 2012**

Flotats X., Palatsi J., Ahring B.K., Angelidaki I., *“Identifiability study of the proteins degradation model, based on ADM1, using simultaneous batch experiments”*, **Water Sci. Technol. 54, pp 31–39, 2006**

FNR, *“Guide to Biogas, from production to use”*, **FNR (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe)** with support of the German Federal Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection, **2012**

Fulkerson W.J., Horadagoda A., Neal J.S., Barchia I., Nandra K.S. *“Nutritive value of forage species grown in the warm temperate climate of Australia for dairy cows: herbs and grain crops”*. **Livest. Sci. 114, pp 75-83, 2008**

Karakashev D., Batstone D.J., Angelidaki I., *“Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors”*, **Appl. Environ. Microbiol., Vol. 71 (1), pp 331-338, 2005**

Galì A., Benabdallah T., Astals S., Mata-Alvarez J. *“Modified version of ADM1 model for agro-waste application”*, **Biores. Technol. 100, pp. 2783-2790, 2009**

Garcia-Heras J.L., *“Reactor sizing, process kinetics and modelling of anaerobic digestion of complex wastes”*. In: Mata-Alvarez, J. (Ed.), **Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes**. IWA Publishing, TJ International Ltd., Padstow, Cornwall, UK, pp. 21–62, 2003

Garrity G.M., Bell J.A., Lilburn T.G., *“Taxonomic outline of the prokaryotes”*, **Bergey’s manual[®] of systematic bacteriology, 2nd Edn. Springer, New York Berlin Heidelberg, 2004**

Gowda N.K.S., Ramana J.V., Prasad C.S., Khub Singh *“Micronutrient content of certain tropical conventional and unconventional feed resources of Southern India”*. **Trop. Anim. Health Prod. 36, pp 77-94, 2004**

Grant R.J., Van Soest P.J., McDowell R.E., Perez C.B. *“Intake, digestibility and metabolic loss of Napier Grass by cattle and buffaloes when fed wilted, chopped and wholes”*. **J. Anim. Sci. 39, pp 423-434, 1974**

Gunaseelan V.N., "Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetables solid wastes, sorghum and napier grass on chemical composition". **Biores. Technol.** **98(6)**, pp. **1270-1277**, **2007**

Holm Nielsen J.B., Oleskowicz-Popiel P., "The Future of Biogas in Europe: Visions and Targets until 2020", **Atti del Workshop Europeo sul Biogas**, **2007**

Honig H., "Reducing losses during storage and unloading of silage", **Landbauforschung Voelkenrode, Sonderheft**, **23**, pp **116-128**, **1991**

IFAK, "SIMBA® 5.1 User's guide", **ifak system GmbH, Magdeburg**, **2005**

IPCC, "Summary for Policymakers. Climate change 2007: Mitigation. Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change" **Cambridge University Press, Cambridge, UK**, **2007**

ISO11734, "Water quality – Evaluation of the ultimate anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge – method by measurement of the biogas production", **International standard, First Edition**, pp. **12-15**, **1995**

Koch K., Lubken M., Gehring T., Wichern M., Horn H., "Biogas from grass silage e measurements and modeling with ADM1", **Bioresour. Technol.** **101(21)**, pp **8158-8165**, **2010**

LfU, "Biogashandbuch Bayern – Materialband – Bayerisches Landesamt fur Umwelt", **LfU**, **2007**

Liebetrau J., Kraft E., Bidlingmaier W., "The influence of the hydrolysis rate of co-substrates on process behavior", In: **Guiot, S.G. (Ed.)**, **Proceedings of the Tenth World Congress on Anaerobic. Canadian Association on Water Quality, Montreal**, pp **1296–1300**, **2004**

Lijó L., González-García S., Bacenetti J., Fiala M., Feijoo G., Lema J.M., Moreira M.T., "Life Cycle Assessment of electricity production in Italy from anaerobic co-digestion of pig slurry and energy crops", **Ren. Energy** **68**, pp **625-635**, **2014**

Lubken M., Wichern M., Schlatmann M., Gronauer A., Horn H., “Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops”, **Water Research** **41**, pp 4085-4096, 2007

Lubken M., Gehring T., Wichern M., “Microbiological fermentation of lignocellulosic biomass: current state and prospects of mathematical modeling”, **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, **85**, pp. 1643-1652, 2010

Malpei F., Gardoni D., “La digestione anaerobica: i principi del processo biologico e i criteri di dimensionamento”, **62° Corso di Aggiornamento Biogas da frazioni organiche di rifiuti solidi urbani**, 7-10 maggio 2010

Masse L., Masse D.I., Kennedy K.J., “Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater”. **Process Biochem.** **38**, pp 1365–1372, 2003

Mata-Alvarez J., “Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes”, **IWA Publishing, TJ International, Padstow UK, 2003**

Meschy F., “Données fourrages 1996-2004”. **INRA 2010**

Montante G., Paglianti A., “Fluid dynamics characterization of a stirred model bio-methanation digester”, **Chem. Eng. Res. and Design** **93**, pp 38–47, 2015

Narihiro T., Sekiguchi Y., “Microbial communities in anaerobic digestion processes for waste and wastewater treatment: a microbiological update”, **Curr. Op. in Biotechnology**, Vol. **18(3)**, pp 273-278, 2007

Piccinini S., Bonazzi G., Fabbri C., Sassi D., Schiff M.C., Soldano M., Verzellesi F., “Energia dal biogas prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto. Manuale Pratico”, **C.R.P.A. (Centro Ricerche Produzioni Animali), Editore AIEL, 2007**

Preißler, D., *“Die Bedeutung der Spurenelemente bei der Ertragssteigerung und Prozessstabilisierung”*, **Tagungsband 18. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas, Hannover, 2009**

Raposo F., Fernández-Cegrì V., De la Rubia M.A., Borja R., Beline F., Cavinato C., Demirer G., Fernández B., Frigon J.C., Koubova J., Méndez R., Menin G., Peene A., Scherer P., Torrijos M., Rangraj G., Uellehdahl H., Wierinck I., de Wilde V., *“Biochemical methane potential (BMP) of solid organic materials: results obtained from an international interlaboratory study”*. **Proceedings of 12th World Congress on Anaerobic Digestion, Guadalajara, Mexico, ott 2010.**

Rego M.M.T., Neiva J.N.M., Rego A.C. do, Candido M.J.D., Alves A.A., Lobo R.N.B., *“Intake, nutrients digestibility and nitrogen balance of elephant grass silages with mango by-product addition”*. **Rev. Bras. Zootec. 39, pp 74-80, 2010**

Rincon B., Borja R., Gonzalez J.M., Portillo M.C., Saiz-Jimenez C., *“Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the performance, stability and microbial communities of one-stage anaerobic digestion of two-phase olive mill solid residue”*, **Biochem. Eng. Journal 40, pp. 253–261, 2008**

Ristow N.E., Sotemann S.W., Wentzel M.C., Loewental R.E., Ekama G.A., *“The effects of hydrolysis retention time and feed COD concentration on the rate of hydrolysis of primary sewage sludge under methanogenic conditions”*, **Water Sci. Technol. 54, pp 91–100, 2006**

Rosen C., Jeppson U., *“Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework”*, **Comunicazione Dep. of Industrial Electrical Engineering and Automation, 28th November 2006**

Schmidt, L.D., *“The Engineering of Chemical Reactions.”* **New York: Oxford University Press, 1998**

Schoen M., Sperl D., Gadermaier M., Goberna M., Franke-Whittle I., Insam H., *“Population dynamics at digester overload conditions”*. **Bioresour. Technol. 100(23), 5648-5655, 2009**

Seyfried, C.F., *“Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern”*. **Korrespondenz Abwasser 37, pp. 1247–1251, 1990**

Smet E., Van Langenhove H., De Bo I., *“The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste.”* **Atmos. Environ. 33, pp 1295–303, 1999**

Stams A.J.M., Oude Elferink S.J.W.H., Westermann P., *“Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria”*, **Biomethanation I. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 81, pp 31-56, Springer-Verlag, 2000**

Thauer R.K., *“Biochemistry of methanogenesis : a tribute to Marjory Stephenson”*, **Microbiology, 144, pp 2377-2406, 1998**

UNI EN14346:2007-03 MET-A, *“Characterization of waste - Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content”*, **2007**

UNI EN11885, *“Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)”*, **2011**

Van de Velden M., Baeyens J., Brems A., Janssens B., Dewil R. *“Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction”*. **Renew. Energy 35, pp 232–42, 2010**

van Soest P.J., Wine R.H., *“Use of detergents in the analysis of fibrous feeds IV. Determination of plant cell-wall constituents.”* **J. of Ass. of Off. Analytical Chemists 50, pp. 50.59, 1967**

Vavilin V.A., Lokshina L.Y., Jokela J., Rintala J., *“Modeling solid waste decomposition”* **Bioresource Technol. 94, pp 69–81, 2004**

Vavilin V.A., Fernandez B., Palatsi J., Flotats X., *“Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview”*, **Waste Management 28, pp 939–951, 2008**

Wett B., Eladawy A., Ogurek M., *"Description of nitrogen incorporation and release in ADM1"*.
Water Sci. Technol., **54(4)**, pp 67-76, 2006

Wichern M., Gehring T., Fischer K., Andrade D., Lubken M., Koch K., *"Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: measurements and mathematical modelling with ADM1."*
Bioresour Technol **100(4)**, pp 1675-1681, 2009

Whitman W.B., Boone D.R., Koga Y., Keswani J., *"Taxonomy of methanogenic Archaea"*. In: **Boone D.R., Castenholz R.W., Garrity G.M. (eds) Bergey's manual of systematic bacteriology, vol 1.**
Springer, pp 211–294, 2001

Zhou H., Löffler D., Kranert M., *"Model-based predictions of anaerobic digestion of agricultural substrates for biogas production"*, **Bioresour. Technol.** **102**, pp 10819–10828, 2011

APPENDICE A - SIMBOLOGIA E ACRONOMI

A.1 BIOMASSE

ST	Solidi totali
SV	Solidi volatili
tq	tal quale
d_x	Fattore di digeribilità della biomassa o della frazione organica X
W	Acqua (<i>water</i>), contenuto in acqua delle biomasse
A	Ceneri (<i>ashes</i>), contenuto in ceneri delle biomasse
EE	Estratto etero, contenuto in grassi e oli delle biomasse
PG	Proteine grezze, contenuto in proteine delle biomasse
FG	Fibre grezze, contenuto in fibre delle biomasse
EI	Estrattivi inazotati, contenuto in carboidrati non fibrosi delle biomasse
NDF	<i>Neutral detergent fiber</i> , contenuto in fibre delle biomasse ottenute da deterzione neutra
ADF	<i>Acid detergent fiber</i> , contenuto in fibre delle biomasse ottenute da deterzione acida
ADL	<i>Acid detergent lignin</i> , contenuto in lignina delle biomasse
NFC	<i>Not-fibrous carbohydrates</i> , contenuto in carboidrati non fibrosi delle biomasse
BMP	Test biologico di potenziale metanigeno (<i>Bio-methane potential test</i>)

A.2 DIGESTATO

FOS	Acidi grassi volatili (<i>Flüchtigen Organischen Säuren</i>)
TAC	Alcalinità totale (<i>Totales Anorganisches Carbonat</i>)
VFA	Acidi grassi volatili (<i>Volatile Fatty Acid</i>)
LCFA	Acidi grassi a lunga catena (<i>Long Chain Fatty Acid</i>)
TKN	Azoto totale Kjeldhal (<i>Total Kjeldahl Nitrogen</i>)
TOC	Carbonio organico totale (<i>Total Organic Carbon</i>)

A.3 IMPIANTO

HRT	Tempo di ritenzione idraulico (<i>Hydraulic Retention Time</i>)
SRT	Tempo di ritenzione dei solidi (<i>Solid Retention Time</i>)
OLR	Carico organico volumetrico (<i>Organic Loading Rate</i>)
LCA	Valutazione del ciclo di vita (<i>Life Cycle Assesment</i>)
CHP	Co-generazione (<i>Combined Heat and Power</i>)
SBR	<i>Single batch reactor</i>
PFR	Reattore con flusso a piston (<i>Plug Flow Reactor</i>)
CSTR	Reattore perfettamente miscelato (<i>Continued Stirred Tank Reactor</i>)
PBR	Reattore a letto impaccato (<i>Packed Bed Reactor</i>)

UASB	Trattamento anaerobico dell'acqua reflua (<i>Up-flow Anaerobic Sludge Blanket</i>)
MBR	Reattore biologico a membrana (<i>Membrane Bio-Reactor</i>)

A.4 IMPLEMENTAZIONE MODELLI IN SOFTWARE ANALISI NUMERICA

VARIABILE DI INPUT	UNITA'	DESCRIZIONE
S_su_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di zuccheri in ingresso
S_aa_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di amminoacidi in ingresso
S_fa_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acidi grassi a lunga catena in ingresso
S_va_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acido valerico in ingresso
S_bu_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acido butirrico in ingresso
S_pro_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acido propionico in ingresso
S_ac_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acido acetato in ingresso
S_h2_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di idrogeno in ingresso
S_ch4_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di metano in ingresso
S_IC_in	kmole C/m ³	Concentrazione di carbonio inorganico in ingresso
S_IN_in	kmole N/m ³	Concentrazione di azoto inorganico in ingresso
S_I_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di inerti solubili in ingresso
W_xc_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di materiale particolato in ingresso
W_ch_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di carboidrati in ingresso
W_pr_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di proteine in ingresso
W_li_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di lipidi in ingresso
X_su_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in ingresso di batteri che degradano zuccheri
X_aa_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in ingresso di batteri che degradano amminoacidi
X_fa_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in ingresso di batteri che degradano acidi grassi a lunga catena
X_c4_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in ingresso di batteri che degradano acidi grassi C4
X_pro_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in ingresso di batteri che degradano acido propionico
X_ac_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in ingresso di batteri metanogeni acetoclasti
X_h2_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in ingresso di batteri metanogeni idrogenotrofi
W_I_in	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di materiale inerte sospeso in ingresso
S_cat_in	kmole/m ³	Concentrazione di cationi in ingresso
S_an_in	kmole/m ³	Concentrazione di anioni in ingresso
q_in	m ³ /d	Portata volumetrica di liquido in ingresso
T_op	°C	Temperatura operativa

VARIABILE DI OUTPUT	UNITA'	DESCRIZIONE
S_su	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di zuccheri in uscita

S_aa	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di aminoacidi in uscita
S_fa	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acidi grassi a lunga catena in uscita
S_va	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acido valerico in uscita
S_bu	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acido butirrico in uscita
S_pro	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acido propionico in uscita
S_ac	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acido acetato in uscita
S_h2	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di idrogeno in uscita
S_ch4	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di metano in uscita
S_IC	kmole C/m ³	Concentrazione di carbonio inorganico in uscita
S_IN	kmole N/m ³	Concentrazione di azoto inorganico in uscita
S_I	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di inerti solubili in uscita
W_xc	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di materiale particolato in uscita
W_ch	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di carboidrati in uscita
W_pr	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di proteine in uscita
W_li	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di lipidi in uscita
X_su	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in uscita di batteri che degradano zuccheri
X_aa	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in uscita di batteri che degradano aminoacidi
X_fa	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in uscita di batteri che degradano acidi grassi a lunga catena
X_c4	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in uscita di batteri che degradano acidi grassi C4
X_pro	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in uscita di batteri che degradano acido propionico
X_ac	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in uscita di batteri metanogeni acetoclasti
X_h2	kg _{COD} /m ³	Concentrazione in uscita di batteri metanogeni idrogenotrofi
W_I	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di materiale inerte sospeso in uscita
S_cat	kmole/m ³	Concentrazione di cationi in uscita
S_an	kmole/m ³	Concentrazione di anioni in uscita
q_out	m ³ /d	Portata volumetrica di liquido in uscita
pH	ad	pH
S_Hpiu	kmole H ⁺ /m ³	Concentrazione di ioni H ⁺
S_va_dis	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di valerato
S_bu_dis	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di butirato
S_pro_dis	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di propionato
S_ac_dis	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di acetato
S_hco3	kmole C/m ³	Concentrazione di bicarbonato
S_co2	kmole C/m ³	Concentrazione di anidride carbonica in fase acquosa
S_nh3	kmole N/m ³	Concentrazione di ammoniaca
S_nh4	kmole N/m ³	Concentrazione di ione ammonio
S_gas_h2	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di idrogeno in fase gas
S_gas_ch4	kg _{COD} /m ³	Concentrazione di metano in fase gas
S_gas_co2	kmole C/m ³	Concentrazione di anidride carbonica in fase gas
p_gas_h2	bar	Pressione parziale dell'idrogeno
p_gas_ch4	bar	Pressione parziale del metano
p_gas_co	bar	Pressione parziale dell'anidride carbonica

2		
p_gas	bar	Pressione del biogas in uscita
q_gas	Nm ³ /d	Portata volumetrica di biogas in uscita

PARAMETRO	UNITA'	DESCRIZIONE
f_sl_xc	ad	Frazione di inerti solubili nel materiale particolato
f_xl_xc	ad	Frazione di inerti sospesi nel materiale particolato
f_ch_xc	ad	Frazione di carboidrati nel materiale particolato
f_pr_xc	ad	Frazione di proteine nel materiale particolato
f_li_xc	ad	Frazione di lipidi nel materiale particolato
N_xc	kmole N / kg _{COD}	Frazione di azoto nel materiale particolato
N_l	kmole N / kg _{COD}	Frazione di azoto negli inerti sospesi
N_aa	kmole N / kg _{COD}	Frazione di azoto in amminoacidi e proteine
C_xc	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nel materiale particolato
C_sl	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio negli inerti solubil
C_ch	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nei carboidrati
C_pr	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nelle proteine
C_li	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nei lipidi
C_xl	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio negli inerti sospesi
C_su	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio negli zuccheri
C_aa	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio negli amminoacidi
f_fa_li	ad	Frazione di acidi grassi a lunga catena da lipidi
C_fa	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nei lipidi
f_h2_su	ad	Frazione di idrogeno da zuccheri
f_bu_su	ad	Frazione di acido butirrico da zuccheri
f_pro_su	ad	Frazione di acido propionico da zuccheri
f_ac_su	ad	Frazione di acido acetico da zuccheri
N_bac	kmole N / kg _{COD}	Frazione di azoto nei batteri
C_bu	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nell'acido butirrico
C_pro	kmole C /	Frazione di carbonio nell'acido propionico

	kg _{COD}	
C_ac	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nell'acido acetico
C_bac	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nei batteri
Y_su	ad	Resa in biomassa nella degradazione degli zuccheri
f_h2_aa	ad	Frazione di idrogeno da amminoacidi
f_va_aa	ad	Frazione di acido valerico da amminoacidi
f_bu_aa	ad	Frazione di acido butirrico da amminoacidi
f_pro_aa	ad	Frazione di acido propionico da amminoacidi
f_ac_aa	ad	Frazione di acido acetico da amminoacidi
C_va	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nell'acido valerico
Y_aa	ad	Resa in biomassa nella degradazione degli amminoacidi
Y_fa	ad	Resa in biomassa nella degradazione degli acidi grassi a lunga catena
Y_c4	ad	Resa in biomassa nella degradazione degli acidi grassi C4
Y_pro	ad	Resa in biomassa nella degradazione dell'acido propionico
C_ch4	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nel metano
Y_ac	ad	Resa in biomassa nella degradazione dell'acido acetico
Y_h2	ad	Resa in biomassa nella degradazione dell'idrogeno
f_ac_li	ad	Frazione di acido acetico da lipidi
f_h2_li	ad	Frazione di idrogeno da lipidi
f_pro_va	ad	Frazione di acido propionico da acido valerico
f_ac_va	ad	Frazione di acido acetico da acido valerico
f_h2_va	ad	Frazione di idrogeno da acido valerico
f_ac_bu	ad	Frazione di acido acetico da acido butirrico
f_h2_bu	ad	Frazione di idrogeno da acido butirrico
f_ac_pro	ad	Frazione di acido acetico da acido propionico
f_h2_pro	ad	Frazione di idrogeno da acido propionico

PARAMETRO	UNITA'	DESCRIZIONE
k_dis	1/d	Costante di disintegrazione
k_hyd_ch	1/d	Costante di idrolisi dei carboidrati
k_hyd_pr	1/d	Costante di idrolisi delle proteine
k_hyd_li	1/d	Costante di idrolisi dei lipidi
Ks_IN	M	Costante di affinità per l'azoto inorganico
km_su	1/d	Costante di Michaelis-Menten della cinetica di degradazione degli zuccheri
Ks_su	kg _{COD} /m ³	Costante di affinità per gli zuccheri
pH_UL_aa	ad	Valore limite superiore del pH per i batteri che degradano amminoacidi
pH_LL_aa	ad	Valore limite inferiore del pH per i batteri che degradano amminoacidi
km_aa	1/d	Costante di Michaelis-Menten della cinetica di degradazione degli

		amminoacidi
Ks_aa	kg _{COD} /m ³	Costante di affinità per gli amminoacidi
km_fa	1/d	Costante di Michaelis-Menten della cinetica di degradazione degli acidi grassi a lunga catena
Ks_fa	kg _{COD} /m ³	Costante di affinità per gli acidi grassi a lunga catena
K_lh2_fa	kg _{COD} /m ³	Costante di inibizione da idrogeno per i batteri che degradano acidi grassi a lunga catena
km_c4	1/d	Costante di Michaelis-Menten della cinetica di degradazione degli acidi grassi C4
ks_c4	kg _{COD} /m ³	Costante di affinità per gli acidi grassi C4
K_lh2_c4	kg _{COD} /m ³	Costante di inibizione da idrogeno per i batteri che degradano acidi grassi C4
km_pro	1/d	Costante di Michaelis-Menten della cinetica di degradazione dell'acido propionico
ks_pro	kg _{COD} /m ³	Costante di affinità per l'acido propionico
K_lh2_pro	kg _{COD} /m ³	Costante di inibizione da idrogeno per i batteri che degradano acido propionico
km_ac	1/d	Costante di Michaelis-Menten della cinetica di degradazione dell'acido acetico
ks_ac	kg _{COD} /m ³	Costante di affinità per l'acido acetico
K_l_nh3	M	Costante di inibizione da ammoniaca
pH_UL_ac	ad	Valore limite superiore del pH per i batteri che degradano acido acetico
pH_LL_ac	ad	Valore limite inferiore del pH per i batteri che degradano acido acetico
km_h2	1/d	Costante di Michaelis-Menten della cinetica di degradazione dell'idrogeno
ks_h2	kg _{COD} /m ³	Costante di affinità per l'idrogeno
pH_UL_h2	ad	Valore limite superiore del pH per i batteri che degradano idrogeno
pH_LL_h2	ad	Valore limite inferiore del pH per i batteri che degradano idrogeno
k_dec_Xsu	1/d	Costante di decadimento di batteri che degradano zuccheri
k_dec_Xaa	1/d	Costante di decadimento di batteri che degradano amminoacidi
k_dec_Xfa	1/d	Costante di decadimento di batteri che degradano acidi grassi a lunga catena
k_dec_Xc4	1/d	Costante di decadimento di batteri che degradano acidi grassi C4
k_dec_Xpro	1/d	Costante di decadimento di batteri che degradano acido propionico
k_dec_Xac	1/d	Costante di decadimento di batteri metanogeni acetoclasti
k_dec_Xh2	1/d	Costante di decadimento di batteri metanogeni idrogenotrofi

PARAMETRO	UNITA'	DESCRIZIONE
R_gas	bar/M/K	Costante universale dei gas
T_base	K	Temperatura base del modello
T_op	K	Temperatura operativa
K_w	M 10 ⁽¹⁴⁾	Costante di dissociazione dell'acqua

K_a_va	M	Costante di dissociazione dell'acido valerico
K_a_bu	M	Costante di dissociazione dell'acido butirrico
K_a_pro	M	Costante di dissociazione dell'acido propionico
K_a_ac	M	Costante di dissociazione dell'acido acetico
K_a_co2	M	Costante di dissociazione dell'acido carbonico
K_a_IN	M	Costante di dissociazione dell'ammoniaca
k_A_Bva	1/M/d	Costante di velocità di dissociazione dell'acido valerico
k_A_Bbu	1/M/d	Costante di velocità di dissociazione dell'acido butirrico
k_A_Bpro	1/M/d	Costante di velocità di dissociazione dell'acido propionico
k_A_Bac	1/M/d	Costante di velocità di dissociazione dell'acido acetico
k_A_B_co2	1/M/d	Costante di velocità di dissociazione dell'acido carbonico
k_A_BIN	1/M/d	Costante di velocità di dissociazione dell'ammoniaca
P_atm	bar	Pressione atmosferica
p_gas_h2o	bar	Pressione del vapore acque in fase gas
k_p	m ³ /d/bar	Costante di attrito nel gas
k_L_a	1/d	Coefficiente di trasferimento volumetrico di fase
K_H_co2	M _{liq} /bar	Costante di Henry per l'anidride carbonica
K_H_ch4	M _{liq} /bar	Costante di Henry per il metano
K_H_h2	M _{liq} /bar	Costante di Henry per l'idrogeno

PARAMETRO	UNITA'	DESCRIZIONE
V_liq	m ³	Volume di liquido
V_gas	m ³	Volume di gas

PARAMETRO	UNITA'	DESCRIZIONE
f_p	-	Frazione di materiale di decadimento riciclato come materiale composito
N_xp	kmole N / kg _{COD}	Frazione di azoto nel materiale di decadimento
C_xp	kmole C / kg _{COD}	Frazione di carbonio nel materiale di decadimento
f_co2_xc	kmole C / kg _{COD}	Frazione di anidride carbonica da materiale composito
f_SIN_xc	kmole N / kg _{COD}	Frazione di azoto inorganico da materiale composito
f_ch_xb	-	Frazione di carboidrati nel materiale di decadimento
f_pr_xb	-	Frazione di proteine nel materiale di decadimento
f_li_xb	-	Frazione di lipidi nel materiale di decadimento
f_SIN_xb	kmole N / kg _{COD}	Frazione di anidride carbonica da materiale di decadimento
f_co2_xb	kmole C / kg _{COD}	Frazione di azoto inorganico da materiale di decadimento
f_xp_xc	-	Frazione di materiale di decadimento nel materiale composito

Xp_in	kg _{COB} /m ³	Concentrazione di materiale di decadimento in ingresso
-------	-----------------------------------	--

PARAMETRO	UNITA'	
D_mol_gas	m ³ /kmole	Volume molare del biogas
PM_ch4	kg/kmole	Peso molecolare del metano
PM_co2	kg/kmole	Peso molecolare dell'anidride carbonica
PM_h2	kg/kmole	Peso molecolare dell'idrogeno

APPENDICE B - EQUAZIONI E PARAMETRI ADM1

N.°	Equazione
1	$\frac{d W_{xc}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (W_{xc,in} - W_{xc}) - \rho_1 + \sum_{i=13}^{19} \rho_i$
2	$\frac{d W_{ch}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (W_{ch,in} - W_{ch}) + f_{ch,xc} * \rho_1 - \rho_2$
3	$\frac{d W_{pr}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (W_{pr,in} - W_{pr}) + f_{pr,xc} * \rho_1 - \rho_3$
4	$\frac{d W_{li}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (W_{li,in} - W_{li}) + f_{li,xc} * \rho_1 - \rho_4$
5	$\frac{d S_{su}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fa,li}) * \rho_4 - \rho_5$
6	$\frac{d X_{su}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{su,in} - X_{su}) + Y_{su} * \rho_5 - \rho_{13}$
7	$\frac{d S_{aa}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{aa,in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6$
8	$\frac{d X_{aa}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{aa,in} - X_{aa}) + Y_{aa} * \rho_6 - \rho_{14}$
9	$\frac{d S_{fa}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{fa,in} - S_{fa}) + f_{fa,li} * \rho_4 - \rho_7$
10	$\frac{d X_{fa}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{fa,in} - X_{fa}) + Y_{fa} * \rho_7 - \rho_{15}$
11	$\frac{d S_{va}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa}) * f_{va,aa} * \rho_6 - \rho_8$
12	$\frac{d S_{bu}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su}) * f_{bu,su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{bu,aa} * \rho_6 - \rho_9$
13	$\frac{d X_{c4}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{c4,in} - X_{c4}) + Y_{c4} * \rho_8 + Y_{c4} * \rho_9 - \rho_{16}$
14	$\frac{d S_{pro}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{pro,in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su}) * f_{pro,su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{pro,aa} * \rho_6 + (1 - Y_{c4}) * f_{pro,va} * k_{m,c4} * \rho_8 - \rho_{10}$
15	$\frac{d X_{pro}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{pro,in} - X_{pro}) + Y_{pro} * \rho_{10} - \rho_{17}$
16	$\frac{d S_{ac}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{ac,in} - S_{ac}) + (1 - Y_{su}) * f_{ac,su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{ac,aa} * \rho_6 + (1 - Y_{fa}) * f_{ac,li} * \rho_7 + (1 - Y_{c4}) * f_{ac,va} * \rho_8 + (1 - Y_{c4}) * f_{ac,bu} * \rho_9 + (1 - Y_{pro}) * f_{ac,pro} * \rho_{10} - \rho_{11}$
17	$\frac{d X_{ac}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{ac,in} - X_{ac}) + Y_{ac} * \rho_{11} - \rho_{18}$

18	$\frac{d S_{h2}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{h2,in} - S_{h2}) + (1 - Y_{su}) * f_{h2,su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{h2,aa} * \rho_6 + (1 - Y_{fa}) * f_{h2,li} * \rho_7 + (1 - Y_{c4}) * f_{h2,va} * \rho_8 + (1 - Y_{c4}) * f_{h2,bu} * \rho_9 + (1 - Y_{pro}) * f_{h2,pro} * \rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,8}$
19	$\frac{d X_{h2}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{h2,in} - X_{h2}) + Y_{h2} * \rho_{12} - \rho_{19}$
20	$\frac{d S_{ch4}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{ch4,in} - S_{ch4}) + (1 - Y_{ac}) * \rho_{11} + (1 - Y_{h2}) * \rho_{12} - \rho_{T,9}$
21	$\frac{d W_I}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (W_{I,in} - W_I) + f_{xl,xc} * \rho_1$
22	$\frac{d S_{IC}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{IC,in} - S_{IC}) - \sum_{j=1}^{19} (\sum_{i=1,9,11-24} C_i * v_{i,j} \rho_j) - \rho_{T,10}$ <p>Con $\sum_{j=1}^{19} (\sum_{i=1,9,11-24} C_i * v_{i,j} \rho_j) = \sum_{j=1}^{12} s_k * \rho_k + s_{13} * (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19})$</p>
23	$\frac{d S_{IN}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{IN,in} - S_{IN}) - Y_{su} * N_{bac} * \rho_5 + (N_{aa} - Y_{aa} * N_{bac}) * \rho_6 - Y_{fa} * N_{bac} * \rho_7 - Y_{c4} * N_{bac} * \rho_8 - Y_{c4} * N_{bac} * \rho_9 - Y_{pro} * N_{bac} * \rho_{10} - Y_{ac} * N_{bac} * \rho_{11} - Y_{h2} * N_{bac} * \rho_{12} + (N_{bac} - N_{xc}) \sum_{i=13}^{19} \rho_i + (N_{xc} - f_{xl,xc} * N_I - f_{sl,xc} * N_I - f_{pr,xc} * N_{aa}) * \rho_1$
24	$\frac{d S_I}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{I,in} - S_I) + f_{sl,xc} * \rho_1$
25	$\frac{d S_{cat+}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{cat+,in} - S_{cat+})$
26	$\frac{d S_{an-}}{d t} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{an-,in} - S_{an-})$
27	$\frac{d S_{va-}}{d t} = -\rho_{A,4}$
28	$\frac{d S_{bu-}}{d t} = -\rho_{A,5}$
29	$\frac{d S_{pro-}}{d t} = -\rho_{A,6}$
30	$\frac{d S_{ac-}}{d t} = -\rho_{A,7}$
31	$\frac{d S_{hco3-}}{d t} = -\rho_{A,10}$
32	$\frac{d S_{nh3}}{d t} = -\rho_{A,11}$

Tab. B1 – Elenco bilanci di massa delle componenti dell'ADM1 (default)

N.°	Equazione
1	$\rho_1 = k_{dis} * X_{xc}$
2	$\rho_2 = k_{hyd,ch} * X_{ch}$
3	$\rho_3 = k_{hyd,pr} * X_{pr}$
4	$\rho_4 = k_{hyd,li} * X_{li}$
5	$\rho_5 = k_{m,su} * \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} * X_{su} * I_5$
6	$\rho_6 = k_{m,aa} * \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} * X_{aa} * I_6$
7	$\rho_7 = k_{m,fa} * \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} * X_{fa} * I_7$
8	$\rho_8 = k_{m,c4} * \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} * \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 1^{-6}} * X_{c4} * I_8$
9	$\rho_9 = k_{m,c4} * \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} * \frac{S_{bu}}{S_{bu} + S_{va} + 1^{-6}} * X_{c4} * I_9$
10	$\rho_{10} = k_{m,pro} * \frac{S_{pro}}{K_{S,fa} + S_{pro}} * X_{pro} * I_{10}$
11	$\rho_{11} = k_{m,ac} * \frac{S_{ac}}{K_{S,fa} + S_{ac}} * X_{ac} * I_{11}$
12	$\rho_{12} = k_{m,h2} * \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} * X_{h2} * I_{12}$
13	$\rho_{13} = k_{dec,xsu} * X_{su}$
14	$\rho_{14} = k_{dec,xaa} * X_{aa}$
15	$\rho_{15} = k_{dec,xfa} * X_{fa}$
16	$\rho_{16} = k_{dec,xc4} * X_{c4}$
17	$\rho_{17} = k_{dec,xpro} * X_{pro}$
18	$\rho_{18} = k_{dec,xac} * X_{ac}$
19	$\rho_{19} = k_{dec,xh2} * X_{h2}$
20	$\rho_{A,4} = k_{A,Bva} * (S_{va-} * (K_{a,va} + S_{H+}) - K_{a,va} * S_{va})$
21	$\rho_{A,5} = k_{A,Bbu} * (S_{bu-} * (K_{a,bu} + S_{H+}) - K_{a,bu} * S_{bu})$
22	$\rho_{A,6} = k_{A,Bpro} * (S_{pro-} * (K_{a,pro} + S_{H+}) - K_{a,pro} * S_{pro})$
23	$\rho_{A,7} = k_{A,Bac} * (S_{ac-} * (K_{a,ac} + S_{H+}) - K_{a,ac} * S_{ac})$
24	$\rho_{A,10} = k_{A,Bco2} * (S_{hco3-} * (K_{a,co2} + S_{H+}) - K_{a,co2} * S_{IC})$
25	$\rho_{A,11} = k_{A,BIN} * (S_{nh3} * (K_{a,IN} + S_{H+}) - K_{a,IN} * S_{IN})$

Tab. B2 – Equazioni delle velocità di reazione e di equilibrio acido base

N.°	Equazione
1	$I_{5,6} = I_{pH,aa} * I_{IN,lim}$
2	$I_7 = I_{pH,aa} * I_{IN,lim} * I_{h2,fa}$
3	$I_{8,9} = I_{pH,aa} * I_{IN,lim} * I_{h2,c4}$
4	$I_{10} = I_{pH,aa} * I_{IN,lim} * I_{h2,pro}$
5	$I_{11} = I_{pH,ac} * I_{IN,lim} * I_{nh3}$

6	$I_{12} = I_{pH,h2} * I_{IN,lim}$
7	$I_{pH,aa} = e^{-3 * \left(\frac{pH - pH_{UL,aa}}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}} \right)^2}$ Se $pH > pH_{UL,aa}$ allora $I_{pH,aa} = 1$
8	$I_{pH,ac} = e^{-3 * \left(\frac{pH - pH_{UL,ac}}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}} \right)^2}$ Se $pH > pH_{UL,ac}$ allora $I_{pH,ac} = 1$
9	$I_{pH,h2} = e^{-3 * \left(\frac{pH - pH_{UL,h2}}{pH_{UL,h2} - pH_{LL,h2}} \right)^2}$ Se $pH > pH_{UL,h2}$ allora $I_{pH,h2} = 1$
10	$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + K_{S,IN}/SS_{IN}}$
11	$I_{h2,fa} = \frac{1}{1 + S_{h2}/K_{I,h2,fa}}$
12	$I_{h2,c4} = \frac{1}{1 + S_{h2}/K_{I,h2,c4}}$
13	$I_{h2,pro} = \frac{1}{1 + S_{h2}/K_{I,h2,pro}}$
14	$I_{h2,fa} = \frac{1}{1 + S_{nh3}/K_{I,nh3}}$

Tab. B3 – Equazioni di inibizione

N.°	Equazione
1	$\rho_{T,8} = K_L a * (S_{h2} - 16 * K_{H,h2} * p_{gas,h2})$
2	$\rho_{T,9} = K_L a * (S_{ch4} - 64 * K_{H,ch4} * p_{gas,ch4})$
3	$\rho_{T,10} = K_L a * (S_{co2} - K_{H,co2} * p_{gas,co2})$

Tab. B4 – Equazioni di trasporto dei gas fase liquida – fase gas

N.°	Equazione
1	$\frac{d S_{gas,h2}}{d t} = - \frac{S_{gas,h2} * q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,8} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$
2	$\frac{d S_{gas,ch4}}{d t} = - \frac{S_{gas,ch4} * q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,9} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$
3	$\frac{d S_{gas,co2}}{d t} = - \frac{S_{gas,co2} * q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,10} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$
4	$p_{gas,h2} = S_{gas,h2} * R * T_{op}/16$
5	$p_{gas,ch4} = S_{gas,ch4} * R * T_{op}/64$
6	$p_{gas,co2} = S_{gas,co2} * R * T_{op}$
7	$q_{gas} = k_p * (p_{gas} - P_{atm}) * \frac{p_{gas}}{P_{atm}}$
8	$p_{gas} = p_{gas,h2} + p_{gas,ch4} + p_{gas,co2} + p_{gas,h2o}$

Tab. B5 – Equazioni fase gas

N.°	Equazione
1	$s_1 = -C_{xc} + f_{sl,xc} C_{sl} + f_{ch,xc} C_{ch} + f_{pr,xc} C_{pr} + f_{li,xc} C_{li} + f_{xl,xc} C_{xl}$
2	$s_2 = -C_{ch} + C_{su}$

3	$s_3 = -C_{pr} + C_{aa}$
4	$s_4 = -C_{li} + (1 - f_{fa,li}) * C_{su} + f_{fa,li} * C_{fa}$
5	$s_5 = -C_{su} + (1 - Y_{su}) * (f_{bu,su} * C_{bu} + f_{pro,su} * C_{pro} + f_{ac,su} * C_{ac}) + Y_{su} * C_{bac}$
6	$s_6 = -C_{aa} + (1 - Y_{aa}) * (f_{va,aa} * C_{va} + f_{bu,aa} * C_{bu} + f_{pro,aa} * C_{pro} + f_{ac,aa} * C_{ac}) + Y_{aa} * C_{bac}$
7	$s_7 = -C_{fa} + (1 - Y_{fa}) * 0,7C_{ac} + Y_{fa} * C_{bac}$
8	$s_8 = -C_{va} + (1 - Y_{c4}) * 0,54C_{pro} + (1 - Y_{c4}) * 0,31C_{ac} + Y_{c4} * C_{bac}$
9	$s_9 = -C_{bu} + (1 - Y_{c4}) * 0,8C_{ac} + Y_{c4} * C_{bac}$
10	$s_{10} = -C_{pro} + (1 - Y_{pro}) * 0,57C_{ac} + Y_{pro} * C_{bac}$
11	$s_{11} = -C_{ac} + (1 - Y_{ac}) * C_{ch4} + Y_{ac} * C_{bac}$
12	$s_{12} = (1 - Y_{h2}) * C_{ch4} + Y_{h2} * C_{bac}$
13	$s_{13} = -C_{bac} + C_{xc}$

Tab. B6 – Coefficienti bilancio del carbonio

N.°	Equazione
1	$S_{H+} = -\frac{\theta}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\theta^2 + 4K_w}$
2	$\theta = S_{cat+} - S_{nh4+} - S_{hco3-} - \frac{S_{ac-}}{64} - \frac{S_{pro-}}{112} - \frac{S_{bu-}}{160} - \frac{S_{va-}}{208} - S_{an-}$
3	$S_{nh4+} = S_{IN} - S_{nh3}$
4	$S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3-}$

Tab. B7 – Equazioni algebriche pH

N°	Parametro	Valore	Unità
1	f_sl_xc	0,1	ad
2	f_xl_xc	0,2	ad
3	f_ch_xc	0,2	ad
4	f_pr_xc	0,2	ad
5	f_li_xc	0,3	ad
6	N_xc	0,002685714	kmole N / kg _{COD}
7	N_l	0,004285714	kmole N / kg _{COD}
8	N_aa	0,007	kmole N / kg _{COD}
9	C_xc	0,02786	kmole C / kg _{COD}
10	C_sl	0,03	kmole C / kg _{COD}
11	C_ch	0,0313	kmole C / kg _{COD}
12	C_pr	0,03	kmole C / kg _{COD}
13	C_li	0,022	kmole C / kg _{COD}
14	C_xl	0,03	kmole C / kg _{COD}
15	C_su	0,0313	kmole C / kg _{COD}
16	C_aa	0,03	kmole C / kg _{COD}
17	f_fa_li	0,95	ad
18	C_fa	0,0217	kmole C / kg _{COD}
19	f_h2_su	0,19	ad

20	f_bu_su	0,13	ad
21	f_pro_su	0,27	ad
22	f_ac_su	0,41	ad
23	N_bac	0,005714286	kmole N / kg _{COD}
24	C_bu	0,025	kmole C / kg _{COD}
25	C_pro	0,0268	kmole C / kg _{COD}
26	C_ac	0,0313	kmole C / kg _{COD}
27	C_bac	0,0313	kmole C / kg _{COD}
28	Y_su	0,1	ad
29	f_h2_aa	0,06	ad
30	f_va_aa	0,23	ad
31	f_bu_aa	0,26	ad
32	f_pro_aa	0,05	ad
33	f_ac_aa	0,4	ad
34	C_va	0,024	kmole C / kg _{COD}
35	Y_aa	0,08	ad
36	Y_fa	0,06	ad
37	Y_c4	0,06	ad
38	Y_pro	0,04	ad
39	C_ch4	0,0156	kmole C / kg _{COD}
40	Y_ac	0,05	ad
41	Y_h2	0,06	ad
42	f_ac_li	0,7	ad
43	f_h2_li	0,3	ad
44	f_pro_va	0,54	ad
45	f_ac_va	0,31	ad
46	f_h2_va	0,15	ad
47	f_ac_bu	0,8	ad
48	f_h2_bu	0,2	ad
49	f_ac_pro	0,57	ad
50	f_h2_pro	0,43	ad

Tab. B8 – Parametri stechiometrici di default dell'ADM1

N°	Parametro	Valore	Unità
1	k_dis	0,5	1/d
2	k_hyd_ch	10	1/d
3	k_hyd_pr	10	1/d
4	k_hyd_li	10	1/d
5	K_S_IN	0,0001	M
6	km_su	30	1/d
7	Ks_su	0,5	kg _{COD} /m ³
8	pH_UL_aa	5,5	ad
9	pH_LL_aa	4	ad
10	km_aa	50	1/d
11	Ks_aa	0,3	kg _{COD} /m ³

12	km_fa	6	1/d
13	Ks_fa	0,4	kg _{COD} /m ³
14	K_lh2_fa	0,000005	kg _{COD} /m ³
15	km_c4	20	1/d
16	ks_c4	0,2	kg _{COD} /m ³
17	K_lh2_c4	0,00001	kg _{COD} /m ³
18	km_pro	13	1/d
19	ks_pro	0,1	kg _{COD} /m ³
20	K_lh2_pro	0,0000035	kg _{COD} /m ³
21	km_ac	8	1/d
22	ks_ac	0,15	kg _{COD} /m ³
23	K_l_nh3	0,0018	M
24	pH_UL_ac	7	ad
25	pH_LL_ac	6	ad
26	km_h2	35	1/d
27	ks_h2	0,000007	kg _{COD} /m ³
28	pH_UL_h2	6	ad
29	pH_LL_h2	5	ad
30	k_dec_Xsu	0,02	1/d
31	k_dec_Xaa	0,02	1/d
32	k_dec_Xfa	0,02	1/d
33	k_dec_Xc4	0,02	1/d
34	k_dec_Xpro	0,02	1/d
35	k_dec_Xac	0,02	1/d
36	k_dec_Xh2	0,02	1/d

Tab. B9 – Parametri biochimici di default dell'ADM1

N°	Parametro	Valore	Unità
1	R_gas	0,083145	bar/M/K
2	T_base	298,15	K
3	T_op	308,15	K
4	K_w	$EXP(55900/(R_gas*100)*(1/T_base-1/T_op))*10^{(-14)}$	M 10 ⁽⁻¹⁴⁾
5	K_a_va	1,38E-05	M
6	K_a_bu	1,51E-05	M
7	K_a_pro	1,32E-05	M
8	K_a_ac	1,74E-05	M
9	K_a_co2	$10^{(-6,35)*EXP(7646/(R_gas*100)*(1/T_base-1/T_op))}$	M
10	K_a_IN	$10^{(-9,25)*EXP(51965/(R_gas*100)*(1/T_base-1/T_op))}$	M
11	k_A_Bva	10000000000	1/M/d
12	k_A_Bbu	10000000000	1/M/d
13	k_A_Bpro	10000000000	1/M/d

14	k_A_Bac	10000000000	1/M/d
15	k_A_B_co 2	10000000000	1/M/d
16	k_A_BIN	10000000000	1/M/d
17	P_atm	1,013	bar
18	p_gas_h2 o	0,0313*EXP(5290*(1/T_base-1/T_op))	bar
19	k_p	50000	m ³ /d/bar
20	k_L_a	200	1/d
21	K_H_co2	0,035*EXP(-19140/(R_gas*100))*(1/T_base-1/T_op))	M _{liq} /bar
22	K_H_ch4	0,0014*EXP(-14240/(R_gas*100))*(1/T_base-1/T_op))	M _{liq} /bar
23	K_H_h2	0,00078*EXP(-4180/(R_gas*100))*(1/T_base-1/T_op))	M _{liq} /bar

Tab. B10 – Parametri chimico-fisici di default dell'ADM1

N°	Parametro	Valore	Unità
1	V_liq	3400	m ³
2	V_gas	300	m ³

Tab. B11 – Parametri fisici di default nel benchmark (Rosen, 2006)

N°	Parametro	Valore	Unità
1	f_p	0,08	-
2	N_xp	0,0043	kmole N / kg _{COD}
3	C_xp	0,0313	kmole C / kg _{COD}
4	f_co2_xc	C_xc - f_sl_xc*C_sl - f_ch_xc*C_ch - f_pr_xc*C_pr - f_li_xc*C_li - f_xl_xc*C_xl	kmole C / kg _{COD}
5	f_SIN_xc	N_xc - f_sl_xc*N_l - f_pr_xc*N_aa - f_xl_xc*N_l	kmole N / kg _{COD}
6	f_ch_xb	f_ch_xc/(f_ch_xc+f_pr_xc+f_li_xc)*(1-f_p)	-
7	f_pr_xb	f_pr_xc/(f_ch_xc+f_pr_xc+f_li_xc)*(1-f_p)	-
8	f_li_xb	f_li_xc/(f_ch_xc+f_pr_xc+f_li_xc)*(1-f_p)	-
9	f_SIN_xb	N_bac - f_p*N_xp - f_pr_xb*N_aa	kmole N / kg _{COD}
10	f_co2_xb	C_bac - f_p*C_xp - f_ch_xb*C_ch - f_pr_xb*C_pr - f_li_xb*C_li	kmole C / kg _{COD}
11	f_xp_xc	0,1	-
12	Xp_in	0	kg _{COD} /m ³

Tab. B12 – Parametri aggiuntivi secondo il modello ADM1_Xp

N°	Parametro	Valore	Unità
1	D_mol_gas	26,11	m ³ /kmole
2	PM_ch4	16,04	kg/kmole
3	PM_co2	44,01	kg/kmole
4	PM_h2	2,016	kg/kmole

5	PM_N	14	kg/kmole
6	PM_C	12	kg/kmole

Tab. B13 – Parametri chimico-fisici aggiuntivi

s_1	$-C_{xc}+f_{sl_xc}*C_{sl}+f_{ch_xc}*C_{ch}+f_{pr_xc}*C_{pr}+f_{li_xc}*C_{li}+f_{xl_xc}*C_{xl}$
s_2	$-C_{ch}+C_{su}$
s_3	$-C_{pr}+C_{aa}$
s_4	$-C_{li}+(1-f_{fa_li})*C_{su}+f_{fa_li}*C_{fa}$
s_5	$-C_{su}+(1-Y_{su})*(f_{bu_su}*C_{bu}+f_{pro_su}*C_{pro}+f_{ac_su}*C_{ac})+Y_{su}*C_{bac}$
s_6	$-C_{aa}+(1-Y_{aa})*(f_{va_aa}*C_{va}+f_{bu_aa}*C_{bu}+f_{pro_aa}*C_{pro}+f_{ac_aa}*C_{ac})+Y_{aa}*C_{bac}$
s_7	$-C_{fa}+(1-Y_{fa})*0,7*C_{ac}+Y_{fa}*C_{bac}$
s_8	$-C_{va}+(1-Y_{c4})*0,54*C_{pro}+(1-Y_{c4})*0,31*C_{ac}+Y_{c4}*C_{bac}$
s_9	$-C_{bu}+(1-Y_{c4})*0,8*C_{ac}+Y_{c4}*C_{bac}$
s_10	$-C_{pro}+(1-Y_{pro})*0,57*C_{ac}+Y_{pro}*C_{bac}$
s_11	$-C_{ac}+(1-Y_{ac})*C_{ch4}+Y_{ac}*C_{bac}$
s_12	$(1-Y_{h2})*C_{ch4}+Y_{h2}*C_{bac}$
s_13	$-C_{bac}+C_{xc}$

Tab. B14 – Coefficienti del bilancio del carbonio

APPENDICE C - ELENCO EQUAZIONI E PARAMETRI ADM1 PER IMPLEMENTAZIONE IN SOFTWARE DI ANALISI

VARIABILE MODELLO (1)	VARIABILE SIMULAZIONE (1)	VARIABILE MODELLO (2)	VARIABILE SIMULAZIONE (2)
W_xc	x(1)	S_pro_dis	x(23)
W_ch	x(2)	S_ac_dis	x(24)
W_pr	x(3)	S_hco3	x(25)
W_li	x(4)	S_IC	x(26)
S_su	x(5)	S_gas_h2	x(27)
X_su	x(6)	p_gas_h2	x(28)
S_aa	x(7)	S_gas_co2	x(29)
X_aa	x(8)	p_gas_co2	x(30)
S_fa	x(9)	S_gas_ch4	x(31)
X_fa	x(10)	p_gas_ch4	x(32)
S_va	x(11)	S_Hpiu	x(33)
S_bu	x(12)	S_IN	x(34)
X_c4	x(13)	S_nh3	x(35)
S_pro	x(14)	S_nh4	x(36)
X_pro	x(15)	q_gas	x(37)
S_ac	x(16)	S_I	x(38)
X_ac	x(17)	W_I	x(39)
S_h2	x(18)	S_cat	x(40)
X_h2	x(19)	S_an	x(41)
S_ch4	x(20)	W_p	x(42)
S_va_dis	x(21)	q_out	x(43)
S_bu_dis	x(22)		

Tab. C1 – Assegnazione variabili output per risoluzione in software di analisi numerica

$y(1) = q_{in}/V_{liq}*(W_{xc_in-x(1)} - k_{dis}*x(1) + (k_{dec_Xsu}*x(6)+k_{dec_Xaa}*x(8)+k_{dec_Xfa}*x(10)+k_{dec_Xc4}*x(13)+k_{dec_Xpro}*x(15)+k_{dec_Xac}*x(17) + k_{dec_Xh2}*x(19))$	Bilancio W_xc
$y(2) = q_{in}/V_{liq}*(W_{ch_in-x(2)} + f_{ch_xc}*k_{dis}*x(1) - k_{hyd_ch}*x(2)$	Bilancio W_ch
$y(3) = q_{in}/V_{liq}*(W_{pr_in-x(3)} + f_{pr_xc}*k_{dis}*x(1) - k_{hyd_pr}*x(3)$	Bilancio W_pr
$y(4) = q_{in}/V_{liq}*(W_{li_in-x(4)} + f_{li_xc}*k_{dis}*x(1) - k_{hyd_li}*x(4)$	Bilancio W_li
$y(5) = q_{in}/V_{liq}*(S_{su_in-x(5)} + k_{hyd_ch}*x(2) + (1-f_{fa_li})*k_{hyd_li}*x(4) - km_{su}*x(5)/(ks_{su}+x(5))*x(6)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))$	Bilancio S_su
$y(6) = q_{in}/V_{liq}*(X_{su_in-x(6)} + Y_{su}*km_{su}*x(5)/(ks_{su}+x(5))*x(6)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) - k_{dec_Xsu}*x(6)$	Bilancio X_su
$y(7) = q_{in}/V_{liq}*(S_{aa_in-x(7)} + k_{hyd_pr}*x(3) - km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))$	Bilancio S_aa
$y(8) = q_{in}/V_{liq}*(X_{aa_in-x(8)} + Y_{aa}*km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) - k_{dec_Xaa}*x(8)$	Bilancio X_aa
$y(9) = q_{in}/V_{liq}*(S_{fa_in-x(9)} + f_{fa_li}*k_{hyd_li}*x(4) - km_{fa}*x(9)/(ks_{fa}+x(9))*x(10)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_fa})$	Bilancio S_fa
$y(10) = q_{in}/V_{liq}*(X_{fa_in-x(10)} + Y_{fa}*km_{fa}*x(9)/(ks_{fa}+x(9))*x(10)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_fa}) - k_{dec_Xfa}*x(10)$	Bilancio X_fa
$y(11) = q_{in}/V_{liq}*(S_{va_in-x(11)} + (1-Y_{aa})*f_{va_aa}*km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) - km_{c4}*x(11)/(ks_{c4}+x(11))*x(11)/(x(11)+x(12)+1E-06)*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})$	Bilancio S_va
$y(12) = q_{in}/V_{liq}*(S_{bu_in-x(12)} + (1-Y_{su})*f_{bu_su}*km_{su}*x(5)/(ks_{su}+x(5))*x(6)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) + (1-Y_{aa})*f_{bu_aa}*km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) - km_{c4}*x(12)/(ks_{c4}+x(12))*x(12)/(x(11)+x(12)+1E-06)*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})$	Bilancio S_bu
$y(13) = q_{in}/V_{liq}*(X_{c4_in-x(13)} + Y_{c4}*km_{c4}*x(11)/(ks_{c4}+x(11))*x(11)/(x(12)+x(11)+1E-06)*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4}) + Y_{c4}*km_{c4}*x(12)/(ks_{c4}+x(12))*x(12)/(x(12)+x(11)+1E-06)*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4}) - k_{dec_Xc4}*x(13)$	Bilancio X_c4
$y(14) = q_{in}/V_{liq}*(S_{pro_in-x(14)} + (1-Y_{su})*f_{pro_su}*km_{su}*x(5)/(ks_{su}+x(5))*x(6)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) + (1-Y_{aa})*f_{pro_aa}*km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) + (1-Y_{c4})*f_{pro_va}*km_{c4}*x(11)/(ks_{c4}+x(11))*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})*x(11)/(x(12)+x(11)+10^{-6}) - km_{pro}*x(14)/(ks_{pro}+x(14))*x(15)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_pro})$	Bilancio S_pro
$y(15) = q_{in}/V_{liq}*(X_{pro_in-x(15)} + Y_{pro}*km_{pro}*x(14)/(ks_{pro}+x(14))*x(15)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_pro}) - k_{dec_Xpro}*x(15)$	Bilancio X_pro
$y(16) = q_{in}/V_{liq}*(S_{ac_in-x(16)} + (1-Y_{su})*f_{ac_su}*km_{su}*x(5)/(ks_{su}+x(5))*x(6)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) + (1-Y_{aa})*f_{ac_aa}*km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) + (1-Y_{fa})*f_{ac_li}*km_{fa}*x(9)/(ks_{fa}+x(9))*x(10)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_fa}) + (1-Y_{c4})*f_{ac_va}*km_{c4}*x(11)/(ks_{c4}+x(11))*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})*x(11)/(x(12)+x(11)+10^{-6}) + (1-Y_{c4})*f_{ac_bu}*km_{c4}*x(12)/(ks_{c4}+x(12))*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})*x(12)/(x(12)+x(11)+10^{-6}) + (1-Y_{pro})*f_{ac_pro}*km_{pro}*x(14)/(ks_{pro}+x(14))*x(15)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_pro}) - km_{ac}*x(16)/(ks_{ac}+x(16))*x(17)*(I_{pH_ac}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(35)/K_{I_nh3})$	Bilancio S_ac
$y(17) = q_{in}/V_{liq}*(X_{ac_in-x(17)} + Y_{ac}*km_{ac}*x(16)/(ks_{ac}+x(16))*x(17)*(I_{pH_ac}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(35)/K_{I_nh3}) - k_{dec_Xac}*x(17)$	Bilancio X_ac
$y(18) = (q_{in}/V_{liq}*(S_{h2_in-x(18)} + (1-Y_{su})*f_{h2_su}*km_{su}*x(5)/(ks_{su}+x(5))*x(6)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) + (1-Y_{aa})*f_{h2_aa}*km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) + (1-Y_{fa})*f_{h2_li}*km_{fa}*x(9)/(ks_{fa}+x(9))*x(10)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_fa}) + (1-Y_{c4})*f_{h2_va}*km_{c4}*x(11)/(ks_{c4}+x(11))*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})*x(11)/(x(12)+x(11)+10^{-6}) + (1-Y_{c4})*f_{h2_bu}*km_{c4}*x(12)/(ks_{c4}+x(12))*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})*x(12)/(x(12)+x(11)+10^{-6}) + (1-Y_{pro})*f_{h2_pro}*km_{pro}*x(14)/(ks_{pro}+x(14))*x(15)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(18)/K_{lh2_pro}) - km_{h2}*x(18)/(ks_{h2}+x(18))*x(19)*(I_{pH_h2}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) - k_{L_a}*(x(18)-16*K_{H_h2}*x(28)))$	Bilancio S_h2
$y(19) = (q_{in}/V_{liq}*(X_{h2_in-x(19)} + Y_{h2}*km_{h2}*x(18)/(ks_{h2}+x(18))*x(19)*(I_{pH_h2}*1/(1+K_S_IN/x(34)))) - k_{dec_Xh2}*x(19))$	Bilancio X_h2
$y(20) = q_{in}/V_{liq}*(S_{ch4_in-x(20)} + (1-Y_{ac})*km_{ac}*x(16)/(ks_{ac}+x(16))*x(17)*(I_{pH_ac}*1/(1+K_S_IN/x(34))))*1/(1+x(35)/K_{I_nh3}) + (1-Y_{h2})*$	Bilancio S_ch4

$*k_{m_h2} \cdot x(18) / (k_{s_h2} + x(18)) \cdot x(19) \cdot (I_{pH_h2} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) - k_{L_a} \cdot (x(20) - 64 \cdot K_{H_ch4} \cdot x(32))$	
$y(21) = k_{A_Bva} \cdot (x(21) \cdot (K_{a_va} + x(33)) - K_{a_va} \cdot x(11))$	Bilancio S_va_dis
$y(22) = k_{A_Bbu} \cdot (x(22) \cdot (K_{a_bu} + x(33)) - K_{a_bu} \cdot x(12))$	Bilancio S_bu_dis
$y(23) = k_{A_Bpro} \cdot (x(23) \cdot (K_{a_pro} + x(33)) - K_{a_pro} \cdot x(14))$	Bilancio S_pro_dis
$y(24) = k_{A_Bac} \cdot (x(24) \cdot (K_{a_ac} + x(33)) - K_{a_ac} \cdot x(16))$	Bilancio S_ac_dis
$y(25) = k_{A_B_co2} \cdot (x(25) \cdot (K_{a_co2} + x(33)) - K_{a_co2} \cdot x(26))$	Bilancio S_hco3
$y(26) = q_{in} / V_{liq} \cdot (S_{IC_in} - x(26)) - (s_1 \cdot k_{dis} \cdot x(1) + s_2 \cdot k_{hyd_ch} \cdot x(2) + s_3 \cdot k_{hyd_pr} \cdot x(3) + s_4 \cdot k_{hyd_li} \cdot x(4) + s_5 \cdot k_{m_su} \cdot x(5) / (k_{s_su} + x(5)) \cdot x(6) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) + s_6 \cdot k_{m_aa} \cdot x(7) / (k_{s_aa} + x(7)) \cdot x(8) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) + s_7 \cdot k_{m_fa} \cdot x(9) / (k_{s_fa} + x(9)) \cdot x(10) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(18) / K_{lh2_fa}) + s_8 \cdot k_{m_c4} \cdot x(11) / (k_{s_c4} + x(11)) \cdot x(13) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(18) / K_{lh2_c4}) \cdot x(11) / (x(12) + x(11) + 10^{-6}) + s_9 \cdot k_{m_c4} \cdot x(12) / (k_{s_c4} + x(12)) \cdot x(13) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(18) / K_{lh2_c4}) \cdot x(12) / (x(12) + x(11) + 10^{-6}) + s_{10} \cdot k_{m_pro} \cdot x(14) / (k_{s_pro} + x(14)) \cdot x(15) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(18) / K_{lh2_pro}) + s_{11} \cdot k_{m_ac} \cdot x(16) / (k_{s_ac} + x(16)) \cdot x(17) \cdot (I_{pH_ac} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(35) / K_{I_nh3}) + s_{12} \cdot k_{m_h2} \cdot x(18) / (k_{s_h2} + x(18)) \cdot x(19) \cdot (I_{pH_h2} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) + s_{13} \cdot (k_{dec_Xsu} \cdot x(6) + k_{dec_Xaa} \cdot x(8) + k_{dec_Xfa} \cdot x(10) + k_{dec_Xc4} \cdot x(13) + k_{dec_Xpro} \cdot x(15) + k_{dec_Xac} \cdot x(17) + k_{dec_Xh2} \cdot x(19))) - k_{L_a} \cdot (x(26) - x(25) - K_{H_co2} \cdot x(30))$	Bilancio S_IC
$y(27) = -x(27) \cdot x(37) / V_{gas} + k_{L_a} \cdot (x(18) - 16 \cdot K_{H_h2} \cdot x(28)) \cdot V_{liq} / V_{gas}$	Bilancio S_gas_h2
$y(28) = -x(28) + x(27) \cdot R_{gas} \cdot T_{op} / 16$	Calcolo p_gas_h2
$y(29) = -x(29) \cdot x(37) / V_{gas} + k_{L_a} \cdot ((x(26) - x(25)) - K_{H_co2} \cdot x(30)) \cdot V_{liq} / V_{gas}$	Bilancio S_gas_co2
$y(30) = -x(30) + x(29) \cdot R_{gas} \cdot T_{op}$	Calcolo p_gas_co2
$y(31) = -x(31) \cdot x(37) / V_{gas} + k_{L_a} \cdot (x(20) - 64 \cdot K_{H_ch4} \cdot x(32)) \cdot V_{liq} / V_{gas}$	Bilancio S_gas_ch4
$y(32) = -x(32) + x(31) \cdot R_{gas} \cdot T_{op} / 64$	Calcolo p_gas_ch4
$y(33) = -(S_{cat} + x(36) - x(25) - x(24) / 64 - x(23) / 112 - x(22) / 160 - x(21) / 208 - S_{an}) / 2 + 1 / 2 \cdot \sqrt{(S_{cat} + x(36) - x(25) - x(24) / 64 - x(23) / 112 - x(22) / 160 - x(21) / 208 - S_{an})^2 + 4 \cdot K_w}$	Calcolo S_Hpiu
$y(34) = q_{in} / V_{liq} \cdot (S_{IN_in} - x(34)) - Y_{su} \cdot N_{bac} \cdot k_{m_su} \cdot x(5) / (k_{s_su} + x(5)) \cdot x(6) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) + (N_{aa} - Y_{aa} \cdot N_{bac}) \cdot k_{m_aa} \cdot x(7) / (k_{s_aa} + x(7)) \cdot x(8) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) - Y_{fa} \cdot N_{bac} \cdot k_{m_fa} \cdot x(9) / (k_{s_fa} + x(9)) \cdot x(10) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(18) / K_{lh2_fa}) - Y_{c4} \cdot N_{bac} \cdot k_{m_c4} \cdot x(11) / (k_{s_c4} + x(11)) \cdot x(13) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(18) / K_{lh2_c4}) \cdot x(11) / (x(12) + x(11) + 10^{-6}) - Y_{c4} \cdot N_{bac} \cdot k_{m_c4} \cdot x(12) / (k_{s_c4} + x(12)) \cdot x(13) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(18) / K_{lh2_c4}) \cdot x(12) / (x(12) + x(11) + 10^{-6}) - Y_{pro} \cdot N_{bac} \cdot k_{m_pro} \cdot x(14) / (k_{s_pro} + x(14)) \cdot x(15) \cdot (I_{pH_aa} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(18) / K_{lh2_pro}) - Y_{ac} \cdot N_{bac} \cdot k_{m_ac} \cdot x(16) / (k_{s_ac} + x(16)) \cdot x(17) \cdot (I_{pH_ac} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) \cdot 1 / (1 + x(35) / K_{I_nh3}) - Y_{h2} \cdot N_{bac} \cdot k_{m_h2} \cdot x(18) / (k_{s_h2} + x(18)) \cdot x(19) \cdot (I_{pH_h2} \cdot 1 / (1 + K_{S_IN} / x(34))) + (N_{bac} - N_{xc}) \cdot (k_{dec_Xsu} \cdot x(6) + k_{dec_Xaa} \cdot x(8) + k_{dec_Xfa} \cdot x(10) + k_{dec_Xc4} \cdot x(13) + k_{dec_Xpro} \cdot x(15) + k_{dec_Xac} \cdot x(17) + k_{dec_Xh2} \cdot x(19)) + (N_{xc} - f_{xl_xc} \cdot N_{I-f_sl_xc} \cdot N_{I-f_pr_xc} \cdot N_{aa}) \cdot k_{dis} \cdot x(1)$	Bilancio S_IN
$y(35) = k_{A_BIN} \cdot (x(35) \cdot (K_{a_IN} + x(33)) - K_{a_IN} \cdot x(34))$	Bilancio S_nh3
$y(36) = -x(36) + x(34) - x(35)$	Calcolo S_nh4
$y(37) = -x(37) + k_p \cdot ((x(28) + x(30) + x(32) + p_{gas_h2o}) - P_{atm}) \cdot (x(28) + x(30) + x(32) + p_{gas_h2o}) / P_{atm}$	Calcolo q_gas
$y(38) = q_{in} / V_{liq} \cdot (S_{I_in} - x(38)) + f_{sl_xc} \cdot k_{dis} \cdot x(1)$	Bilancio S_I
$y(39) = q_{in} / V_{liq} \cdot (W_{I_in} - x(39)) + f_{xl_xc} \cdot k_{dis} \cdot x(1)$	Bilancio W_I
$y(40) = q_{in} / V_{liq} \cdot (S_{cat_in} - x(43)) / V_{liq} \cdot x(40)$	Bilancio S_cat
$y(41) = q_{in} / V_{liq} \cdot (S_{an_in} - x(43)) / V_{liq} \cdot x(41)$	Bilancio S_an

Tab. C2 – Elenco equazioni per la risoluzione del modello ADM1 (default) in software di analisi numerica

$y(1) = q_{in}/V_{liq}*(W_{xc_in} - x(1)) - k_{dis}*x(1)$	Bilancio W_xc
$y(2) = q_{in}/V_{liq}*(W_{ch_in} - x(2)) + f_{ch_xc}*k_{dis}*x(1) - k_{hyd_ch}*x(2) + f_{ch_xb}*(k_{dec_Xsu}*x(6)+k_{dec_Xaa}*x(8)+k_{dec_Xfa}*x(10)+k_{dec_Xc4}*x(13)+k_{dec_Xpro}*x(15)+k_{dec_Xac}*x(17) + k_{dec_Xh2}*x(19))$	Bilancio W_ch
$y(3) = q_{in}/V_{liq}*(W_{pr_in} - x(3)) + f_{pr_xc}*k_{dis}*x(1) - k_{hyd_pr}*x(3) + f_{pr_xb}*(k_{dec_Xsu}*x(6)+k_{dec_Xaa}*x(8)+k_{dec_Xfa}*x(10)+k_{dec_Xc4}*x(13)+k_{dec_Xpro}*x(15)+k_{dec_Xac}*x(17) + k_{dec_Xh2}*x(19))$	Bilancio W_pr
$y(4) = q_{in}/V_{liq}*(W_{li_in} - x(4)) + f_{li_xc}*k_{dis}*x(1) - k_{hyd_li}*x(4) + f_{li_xb}*(k_{dec_Xsu}*x(6)+k_{dec_Xaa}*x(8)+k_{dec_Xfa}*x(10)+k_{dec_Xc4}*x(13)+k_{dec_Xpro}*x(15)+k_{dec_Xac}*x(17) + k_{dec_Xh2}*x(19))$	Bilancio W_li
$y(26) = 1*(q_{in}/V_{liq}*(S_{IC_in} - x(26)) - (-f_{co2_xc}*k_{dis}*x(1) + s_5*km_{su}*x(5)/(ks_{su}+x(5))*x(6)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34))) + s_6*km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34))) + s_7*km_{fa}*x(9)/(ks_{fa}+x(9))*x(10)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(18)/K_{lh2_fa})) + s_8*km_{c4}*x(11)/(ks_{c4}+x(11))*x(11)/(x(11)+x(12) + 1E-06)*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})) + s_9*km_{c4}*x(12)/(ks_{c4}+x(12))*x(12)/(x(11)+x(12) + 1E-06)*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4})) + s_{10}*km_{pro}*x(14)/(ks_{pro}+x(14))*x(15)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(18)/K_{lh2_pro})) + s_{11}*km_{ac}*x(16)/(ks_{ac}+x(16))*x(17)*(I_{pH_ac}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(35)/K_{I_nh3})) + s_{12}*km_{h2}*x(18)/(ks_{h2}+x(18))*x(19)*(I_{pH_h2}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))) - k_{L_a} * (x(26) - x(25) - K_{H_co2}*x(30)) - f_{co2_xb}*(k_{dec_Xsu}*x(6)+k_{dec_Xaa}*x(8)+k_{dec_Xfa}*x(10)+k_{dec_Xc4}*x(13)+k_{dec_Xpro}*x(15)+k_{dec_Xac}*x(17)+k_{dec_Xh2}*x(19))$	Bilancio S_IC
$y(34) = q_{in}/V_{liq}*(S_{IN_in} - x(34)) + f_{SIN_xc}*k_{dis}*x(1) - Y_{su}*N_{bac}*km_{su}*x(5)/(ks_{su}+x(5))*x(6)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34))) + (N_{aa} - Y_{aa}*N_{bac})*km_{aa}*x(7)/(ks_{aa}+x(7))*x(8)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34))) - Y_{fa}*N_{bac}*km_{fa}*x(9)/(ks_{fa}+x(9))*x(10)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(18)/K_{lh2_fa})) - Y_{c4}*N_{bac}*km_{c4}*x(11)/(ks_{c4}+x(11))*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4}))*x(11)/(x(12)+x(11)+10^{-6}) - Y_{c4}*N_{bac}*km_{c4}*x(12)/(ks_{c4}+x(12))*x(13)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(18)/K_{lh2_c4}))*x(12)/(x(12)+x(11)+10^{-6}) - Y_{pro}*N_{bac}*km_{pro}*x(14)/(ks_{pro}+x(14))*x(15)*(I_{pH_aa}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(18)/K_{lh2_pro})) - Y_{ac}*N_{bac}*km_{ac}*x(16)/(ks_{ac}+x(16))*x(17)*(I_{pH_ac}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))*1/(1+x(35)/K_{I_nh3})) - Y_{h2}*N_{bac}*km_{h2}*x(18)/(ks_{h2}+x(18))*x(19)*(I_{pH_h2}*1/(1+K_{S_IN}/x(34)))) + f_{SIN_xb}*(k_{dec_Xsu}*x(6)+k_{dec_Xaa}*x(8)+k_{dec_Xfa}*x(10)+k_{dec_Xc4}*x(13)+k_{dec_Xpro}*x(15)+k_{dec_Xac}*x(17) + k_{dec_Xh2}*x(19))$	Bilancio S_IN
$y(42) = q_{in}/V_{liq}*(Wp_{in} - x(42)) + f_{xp_xc}*k_{dis}*x(1) + f_p*(k_{dec_Xsu}*x(6)+k_{dec_Xaa}*x(8)+k_{dec_Xfa}*x(10)+k_{dec_Xc4}*x(13)+k_{dec_Xpro}*x(15)+k_{dec_Xac}*x(17)+k_{dec_Xh2}*x(19))$	Bilancio X_p

Tab. C3 – Elenco equazioni modificate secondo ADM1_Xp (Wett, 2006) per la risoluzione del modello in software di analisi numerica

$y(i) = q_{in}/V_{liq}*x(i)_{in} - x(43)/V_{liq}*x(i) + \dots$	Bilancio x(i) per i da 1 a 20, 26, 34, da 38 a 42
$y(43) = q_{in}-x(43)-x(37)*x(32)/(x(32)+x(30)+x(28)+p_{gas_h2o})/D_{mol_gas}*PM_{ch4}/1000-x(37)*x(30)/(x(32)+x(30)+x(28)+p_{gas_h2o})/D_{mol_gas}*PM_{co2}/1000$	Portata in uscita q_out

Tab. C4 – Elenco equazioni modificate per la risoluzione del modello in software di analisi numerica con portata di liquido in uscita diversa da portata di liquido in ingresso

PARAMETRO	VALORE	UNITA'
r_ox	1,200	gCOD/gSS
r_ox_su	1,190	gCOD/gSS
r_ox_aa	1,240	gCOD/gSS
r_ox_fa	2,881	gCOD/gSS
r_ox_su	1,190	gCOD/gSS
r_ox_X	1,415	gCOD/gSS
r_ox_aa	1,240	gCOD/gSS
r_ox_X	1,420	gCOD/gSS
r_ox_fa	2,881	gCOD/gSS
r_ox_X	1,415	gCOD/gSS
r_ox_va	1,731	gCOD/gSS
r_ox_bu	1,816	gCOD/gSS
r_ox_X	1,415	gCOD/gSS
r_ox_pro	1,512	gCOD/gSS
r_ox_X	1,415	gCOD/gSS
r_ox_ac	1,066	gCOD/gSS
r_ox_X	1,415	gCOD/gSS
r_ox_X	1,415	gCOD/gSS
r_ox	1,200	gCOD/gSS
r_ox	1,200	gCOD/gSS

Tab. C5 –Rapporti di ossidazione

VARIABILE DI OUTPUT PROCESSATA	SIMBOLO	FORMULA	UNITA'
Portata volumetrica di biogas in uscita	q_gas_dry	$q_{gas_dry} \cdot p_{gas} / (p_{gas} - p_{gas_h2o})$	m ³ /d
Portata volumetrica di metano in uscita	qv_out_ch4	$q_{gas_dry} \cdot f_{ch4_gas}$	m ³ CH ₄ /d
Portata di massa di metano in uscita	q_out_ch4	$q_{gas_dry} \cdot p_{gas_ch4} / (p_{gas} - p_{gas_h2o}) / D_{mol_gas} \cdot PM_{ch4}$	kg/d
Portata di massa di anidride carbonica in uscita	q_out_co2	$q_{gas_dry} \cdot p_{gas_co2} / (p_{gas} - p_{gas_h2o}) / D_{mol_gas} \cdot PM_{co2}$	kg/d
Portata di massa di idrogeno in uscita	q_out_h2	$q_{gas_dry} \cdot p_{gas_h2} / (p_{gas} - p_{gas_h2o}) / D_{mol_gas} \cdot PM_{h2}$	kg/d

Concentrazione di metano nel biogas	f_ch4_gas	$p_{gas_ch4}/(p_{gas}-p_{gas_h2o})$	-
Concentrazione di anidride carbonica nel biogas	f_co2_gas	$p_{gas_co2}/(p_{gas}-p_{gas_h2o})$	-
Concentrazione di idrogeno nel biogas	f_h2_gas	$p_{gas_h2}/(p_{gas}-p_{gas_h2o}) * 10^6$	ppm
Portata volumetrica di liquido in ingresso	q_in	q_in	m ³ /d
Portata volumetrica di liquido in uscita	q_out	q_out	m ³ /d
Potenza elettrica del co.generatore	P_el	$qv_{out_ch4}/10 * \eta_{el} * 100/24$	kW
Tempo di ritenzione idraulico	HRT	V_{liq}/q_{in}	d
Carico organico volumetrico	OLR	$W_{xc_in} * q_{in} / V_{liq} / r_{ox}$	kgSV/m ³ /d
Sostanza secca nel digestato	SS_dig	$1/r_{ox} * (W_{xc} + W_l + W_p) + 1/r_{ox_su} * (W_{ch} + S_{su}) + 1/r_{ox_aa} * (W_{pr} + S_{aa}) + 1/r_{ox_fa} * (W_{li} + S_{fa}) + 1/r_{ox_va} * S_{va} + 1/r_{ox_bu} * S_{bu} + 1/r_{ox_pro} * S_{pro} + r_{ox_ac} * S_{ac} + 1/r_{ox_X} * (X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2})$	-
pH	pH	pH	-
Concentrazione di acido acetico	Sm_ac	S_{ac} / r_{ox_ac}	g/L
Concentrazione di acido propionico	Sm_pro	S_{pro} / r_{ox_pro}	g/L
Concentrazione di acido butirrico	Sm_bu	S_{bu} / r_{ox_bu}	g/L
Concentrazione di acido valerico	Sm_va	S_{va} / r_{ox_va}	g/L
Concentrazione di acidi grassi a catena lunga	Sm_fa	S_{fa} / r_{ox_fa}	g/L
FOS	FOS	$S_{ac}/64 + S_{pro}/112 + S_{bu}/160 + S_{va}/208 * 60 * 1000$	mg eq. Ac./L
TAC	TAC	$(S_{cat} + S_{an} + S_{hoc3} + S_{ac_dis}/64 + S_{pro_dis}/112 + S_{bu_dis}/160 + S_{va_dis}/208) * 50 * 1000$	mg eq. CaCO ₃ /L
FOS/TAC	FOS/TAC	FOS/TAC	-
N-NH3	Sm_IN	$S_{IN} * PM_N$	g/L
TKN	TKN	$(S_{IN} + N_{xc} * W_{xc} + N_{aa} * (W_{pr} + S_{aa}) + N_{bac} * (X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2}) + N_{xp} * W_p + N_l * W_i) * 14$	g/L
Concentrazione di ammoniacca	Sm_nh3	$S_{nh3} * PM_N$	g/L
Rapporto azoto ammoniacale/azoto totale in soluzione	N-NH3/TKN	S_{IN}/TKN	-
Portata in massa di azoto organico in ingresso	N_org_in	$(N_{xc} * W_{xc_in} + N_l * W_l_in) * q_{in} * PM_N$	kgN/d
Portata in massa di azoto inorganico in ingresso	N_nh3_in	$q_{in} * S_{IN_in} * PM_N$	kgN/d
Portata in massa di azoto totale in ingresso	N_tot_in	$N_{org_in} + N_{nh3_in}$	kgN/d
Portata in massa di azoto batterico in uscita	N_X	$N_{bac} * (X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2}) * PM_N * q_{out}$	kgN/d

Portata in massa di azoto di decadimento batterico in uscita	N_dec_X	$N_{xp} \cdot W_p \cdot PM_N \cdot q_{out}$	kgN/d
Portata in massa di azoto negli inerti in uscita	N_inert	$N_I \cdot W_I \cdot PM_N \cdot q_{out}$	kgN/d
Portata in massa di azoto dei substrati indigeriti in uscita	N_sub_indig	$(+N_{xc} \cdot x_1 + N_{aa} \cdot (X_{pr} + S_{aa})) \cdot PM_N \cdot q_{out}$	kgN/d
Portata in massa di azoto ammoniacale in uscita	N_nh3_out	$S_{IN} \cdot PM_N \cdot q_{out}$	kgN/d
Portata in massa di azoto totale in uscita	N_tot_out	$N_X + N_{dec_X} + N_{inert} + N_{sub_indig} + N_{nh3_out}$	kgN/d
Portata in massa di carbonio totale in ingresso	C_tot_in	$(W_{xc_in} \cdot C_{xc} + W_{I_in} \cdot C_{xl}) \cdot q_{in} \cdot PM_C$	kgC/d
Portata in massa di carbonio batterico in uscita	C_X	$C_{bac} \cdot (X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2}) \cdot PM_C \cdot q_{out}$	kgC/d
Portata in massa di carbonio di decadimento in uscita	C_dec_X	$C_{xp} \cdot W_p \cdot PM_C \cdot q_{out}$	kgC/d
Portata in massa di carbonio negli inerti in uscita	C_inert	$C_{xl} \cdot W_I \cdot PM_C \cdot q_{out}$	kgC/d
Portata in massa di carbonio organico in sospensione in uscita	C_org_sosp	$(+C_{xc} \cdot W_{xc} + C_{ch} \cdot W_{ch} + C_{aa} \cdot W_{pr} + C_{li} \cdot W_{li}) \cdot PM_C \cdot q_{out}$	kgC/d
Portata in massa di carbonio organico in soluzione in uscita	C_org_sol	$(S_{su} \cdot C_{ch} + S_{aa} \cdot C_{pr} + S_{fa} \cdot C_{fa} + S_{va} \cdot C_{va} + S_{bu} \cdot C_{bu} + S_{pro} \cdot C_{pro} + S_{ac} \cdot C_{ac}) \cdot PM_C \cdot q_{out}$	kgC/d
Portata in massa di carbonio come metano in fase gas in uscita	C_ch4_gas_out	$q_{gas_dry} \cdot p_{gas_ch4} / (p_{gas} - p_{gas_h2o}) / D_{mol_gas} \cdot PM_C$	kgC/d
Portata in massa di carbonio come metano disciolto in uscita	C_ch4_sol_out	$S_{ch4} \cdot q_{out} \cdot PM_C \cdot C_{ch4}$	kgC/d
Portata in massa di carbonio come anidride carbonica in fase gas in uscita	C_co2_gas_out	$q_{gas_dry} \cdot p_{gas_co2} / (p_{gas} - p_{gas_h2o}) / D_{mol_gas} \cdot PM_C$	kgC/d
Portata in massa di carbonio come anidride carbonica disciolta in uscita	C_co2_sol_out	$S_{hco3} \cdot q_{out} \cdot PM_C / (PM_{co2})$	kgC/d
Portata in massa di carbonio totale in uscita	C_tot_out	$C_X + C_{dec_X} + C_{inert} + C_{org_sosp} + C_{org_sol} + C_{ch4_gas_out} + C_{ch4_sol_out} + C_{co2_gas_out} + C_{co2_sol_out}$	kgC/d
Rapporto C/N in ingresso	C/N_in	C_{tot_in} / N_{tot_in}	-
Rapporto C/N in uscita	C/N_out	$C_{tot_out} / N_{tot_out}$	-

Tab. C6 – Variabili calcolate dalle variabili di output dell'ADM1