



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DELLA
Tuscia



Dafne

Dipartimento di scienze e tecnologie per
l'Agricoltura, le Foreste, la Natura e l'Energia

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA DI VITERBO

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AGRICOLTURA, LE FORESTE, LA
NATURA E L'ENERGIA**

Corso di Dottorato di Ricerca in

Ingegneria dei Sistemi Agrari e Forestali - XXVI Ciclo.

**UTILIZZAZIONE DEI RESIDUI AGRARI E FORESTALI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA
IN IMPIANTI A BIOGAS**

ING-IND/09

Tesi di dottorato di:

Dott. Ing. Silvia Cocchi

Coordinatore del corso

Prof. Massimo Cecchini

Firma

Tutore

Prof. Ing. Maurizio Carlini

Firma

Co-tutore

Dott. Ing. Sonia Castellucci

Firma.....

23 Giugno 2014

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1. Le biomasse: impieghi ai fini energetici	3
1.1. La biomassa nel contesto delle FER	3
1.2. Processi di conversione energetica	6
1.2.1. Processi termochimici	7
1.2.1.1. Combustione	8
1.2.1.2. Gassificazione	8
1.2.1.3. Pirolisi	9
1.2.2. Processi biochimici	10
1.2.2.1. Digestione anaerobica	10
1.2.2.2. Fermentazione	11
1.3. Alcuni dati statistici	13
1.3.1. La situazione europea	13
1.3.2. La situazione italiana	19
Capitolo 2. Allestimento del laboratorio e caratterizzazione energetica delle biomasse	29
2.1. L'importanza della caratterizzazione energetica	29
2.2. Attrezzatura di laboratorio	30
2.2.1. Stufa, crogioli e forno a muffola	31
2.2.2. Attrezzatura per la preparazione del campione	32

2.2.3.	Analizzatore CHN	34
2.2.4.	Il calorimetro	38
2.2.5.	Bilance	40
2.3.	Predisposizione delle procedure di analisi	41
2.4.	Analisi prossima	43
2.4.1.	Contenuto totale di umidità	43
2.4.2.	Contenuto di umidità nel campione generale di analisi	44
2.4.3.	Contenuto in ceneri	45
2.4.4.	Contenuto di sostanze volatili	45
2.5.	Analisi ultima	46
2.6.	Potere calorifico	47
2.7.	Elaborazione dei dati in MATLAB	48
2.8.	Fase di analisi delle biomasse	48
2.8.1.	Risultati	49
2.8.2.	Discussione	53
2.9.	Utilizzo dei risultati ottenuti	58
 Capitolo 3. La digestione anaerobica per la produzione di biogas		 61
3.1.	Generalità, breve storia e sorgenti di metano	61
3.2.	Fasi del processo di digestione anaerobica	65
3.3.	Parametri di stabilità del processo ed elementi inibenti	69
3.3.1.	pH	69
3.3.2.	Temperatura	70
3.3.3.	Tossicità	71
3.3.4.	Ammoniaca	72
3.3.5.	Acidi Grassi Volatili	72
3.3.6.	Alcalinità	73
3.3.7.	Rapporto C/N	73
3.3.8.	Patogeni	73
3.3.9.	Luce	73
3.4.	Parametri di gestione del reattore	74
3.4.1.	Tempo di ritenzione	75
3.4.2.	Carico organico volumetrico	76
3.4.3.	Carico organico di biomassa o di solidi volatili nel reattore	77
3.4.4.	Produzione specifica di gas	78

3.4.5.	Velocità di produzione del biogas	78
3.4.6.	Efficienza di rimozione del substrato	78
3.4.7.	Tasso di caricamento	79
3.4.8.	Miscelazione e agitazione	79
3.4.9.	Superficie specifica del substrato	79
3.4.10.	Diluizione	80
3.5.	Co-digestione e biomasse impiegabili	80
3.6.	Le tecniche di digestione	82
3.6.1.	Digestione wet	82
3.6.2.	Digestione semi-dry	84
3.6.3.	Digestione dry	85
3.6.4.	Processi di digestione a due stadi	88
3.6.5.	Reattori BATCH	90
3.7.	Digestione anaerobica degli scarti di macellazione	91
Capitolo 4. Potenziale di bio-metanizzazione: analisi della sansa d'oliva in mini- impianto di digestione anaerobica		93
4.1.	Il potenziale di bio-metanizzazione	93
4.2.	Metodo di Buswell e Boruff	94
4.3.	Metodiche sperimentali	95
4.3.1.	Metodi manometrici	96
4.3.2.	Metodi volumetrici	98
4.4.	Il mini-digestore da laboratorio	98
4.5.	La sansa d'oliva	100
4.5.1.	Processi di estrazione dell'olio d'oliva e sottoprodotti	101
4.6.	Digestione e co-digestione della sansa d'oliva	103
4.6.1.	Digestione anaerobica di sansa denocciolinata ed inoculo	103
4.6.2.	Digestione anaerobica di sansa con nocciolino ed inoculo	106
4.6.3.	Co-digestione di sansa con nocciolino con liquame e letame bovino	110
4.6.4.	Conclusioni	114
Capitolo 5. Il software CHEMCAD e le possibilità di simulazione del processo di digestione anaerobica		117

5.1.	Il software di simulazione CHEMCAD	117
5.2.	La simulazione in CHEMCAD	118
5.2.1.	Le impostazioni iniziali	118
5.2.2.	I reattori in CHEMCAD	120
5.2.2.1.	Il reattore cinetico	128
5.3.	Il software di simulazione COMSOL Multiphysics	132
Conclusioni		135
Bibliografia		137
Appendice		
Pubblicazioni		
Script MATLAB		

Introduzione

Il presente lavoro è stato elaborato sulla base dell'attività sviluppata durante i tre anni di Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Sistemi Agrari e Forestali, svolto presso l'Università degli Studi della Tuscia di Viterbo ed in collaborazione con il Centro Interdipartimentale di Ricerca e Diffusione delle Energie Rinnovabili (CIRDER).

Si è voluta valutare la possibilità di utilizzare biomassa residuale e di scarto per la produzione di energia in impianti a biomassa. Durante il primo anno di studio è stato affrontato il problema dell'organizzazione di un laboratorio di caratterizzazione delle biomasse ai fini energetici, da realizzare presso la sede di Orte del CIRDER. Sono stati individuati i macchinari da acquistare per l'esecuzione delle principali prove di caratterizzazione: contenuto di umidità, contenuto in ceneri, potere calorifico, contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto. I macchinari sono stati scelti sulla base di quanto previsto dalle normative tecniche europee per l'esecuzione di tali test; inoltre sono state messe a punto e tarate con gli standard di riferimento per poter poi essere correttamente utilizzate allo scopo prestabilito. Durante tutta la fase di organizzazione del laboratorio sono state tenute in grande considerazione le indicazioni di ACCREDIA, ente certificatore per l'accreditamento dei laboratori di prova e taratura. Sono state dunque seguite le procedure stabilite dall'ente certificatore e sono state predisposte delle procedure interne per l'esecuzione accurata, standardizzata e riproducibile dei test di laboratorio.

Durante il secondo anno di dottorato di ricerca sono state effettuate prove di caratterizzazione di diverse tipologie di biomasse residuali. Dalle misure effettuate, i risultati sono stati elaborati tramite degli script sviluppati con il software MATLAB[®]. Alcuni dei risultati ottenuti in questa fase sono stati applicati in vari studi riguardanti l'utilizzo delle biomasse per diversi processi di conversione energetica e hanno contribuito alla elaborazione di articoli scientifici. Nel corso del secondo anno sono inoltre state poste le basi per la ricerca

successiva, riguardante la digestione anaerobica delle biomasse. In particolare è stato fatto costruire, secondo nostre indicazioni, un mini-digestore da laboratorio per l'esecuzione di test di determinazione del potenziale di biometanizzazione (BMP) e studio completo del processo di digestione. In questa fase è stato svolto uno studio bibliografico sulla possibilità di impiegare Sottoprodotti di Origine Animale (SOA) in processi di digestione per la produzione di biogas, la revisione di questi dati di letteratura è stata pubblicata .

Le prove di digestione anaerobica sono state eseguite durante il terzo anno del dottorato di ricerca, ed hanno riguardato la digestione e co-digestione della sansa d'oliva per la produzione di biogas sia con nocciolino che senza nocciolino. Inoltre sono stati individuati dei software da poter utilizzare per la simulazione del processo studiato: il CHEMCAD ed il COMSOL Multiphysics®. Il CHEMCAD può essere utilizzato per simulare la produzione in biogas da biomassa note le caratteristiche iniziali, mentre il COMSOL Multiphysics® è stato studiato in vista di simulazioni future riguardanti il sistema complesso di reazioni chimiche e scambio termico all'interno del reattore.

Il lavoro appena descritto è stato rielaborato e riportato in questa tesi. In particolare nel capitolo 1 è stata riportata un'introduzione sulla risorsa biomassa, con i possibili utilizzi a scopo energetico ed i dati statistici sulla diffusione attuale degli impianti a biomassa in Europa e in Italia. Nel capitolo 2 è stata riportata la descrizione della fase di allestimento del laboratorio e di caratterizzazione energetica delle biomasse, compresi i risultati delle analisi e l'elaborazione degli stessi in MATLAB®. Nel capitolo 3 è stato descritto in dettaglio il processo di digestione anaerobica, mentre nel capitolo 4 sono state riportate le informazioni riguardanti i test di biometanizzazione: la presentazione del mini-digestore da laboratorio utilizzato ed i risultati ottenuti sui campioni di sansa d'oliva. Nel capitolo 5, infine, sono stati descritti i software di simulazione studiati, COMSOL Multiphysics® e CHEMCAD.

In appendice alla tesi sono stati riportate le pubblicazioni in materia di biomasse alle quali ho partecipato, in diversa misura, durante i tre anni di Dottorato di Ricerca e gli script in MATLAB® per l'elaborazione dei risultati delle prove di caratterizzazione energetica.

Capitolo 1.

Le biomasse: impieghi ai fini energetici

Nel presente capitolo si è voluto riportare un'introduzione alle biomasse spiegando brevemente il loro possibile apporto alle fonti energetiche rinnovabili ed i loro benefici ambientali. Sono state sinteticamente descritte le principali modalità di conversione energetica attualmente disponibili, tranne il processo della digestione anaerobica che verrà trattato nel dettaglio nei capitoli successivi.

La seconda parte del Capitolo 1 presenta una serie di dettagliati dati statistici nazionali ed europei sulla diffusione, la potenza installata e l'energia prodotta da impianti a biomasse di varie tipologie.

1.1. La biomassa nel contesto delle FER

In seguito alla sempre crescente presa di coscienza dei problemi derivanti dal fenomeno del riscaldamento globale - Global Warming - legato alle emissioni di gas serra, della questione delle sostanze inquinanti e della richiesta sempre crescente di energia contemporaneamente alla constatazione di una riduzione delle riserve di combustibili fossili, molti paesi hanno concentrato la loro attenzione sullo sviluppo e l'incentivazione del settore delle Fonti Energetiche Rinnovabili (FER). Grazie alle tecnologie sviluppate recentemente, le FER sono diventate una fonte sempre più attraente con lo scopo di far fronte alla crescente domanda di energia e ai costi energetici. Riferendosi in particolare all'Europa, sono stati adottati dalla Comunità Europea alcuni specifici regolamenti aventi come oggetto lo sfruttamento delle FER e la questione dello sviluppo sostenibile (Lineback *et al.*, 1999).

La direttiva europea 2009/28/CE - anche conosciuta come "Direttiva 20-20-20" - ha stabilito diversi obiettivi climatici ed energetici da raggiungere entro il 2020 al fine di assicurare

un futuro pulito e sostenibile alle prossime generazioni: riduzione del 20% delle emissioni di gas serra, 20% della produzione energetica da fonte rinnovabile, riduzione dei consumi in seguito ad un incremento del 20% dell'efficienza energetica (Direttiva Europea 2009/28/EC).

In questo contesto, la biomassa rappresenta un'ottima alternativa alle fonti fossili e una buona base per una spinta allo sviluppo delle FER, precisamente la biomassa costituisce una risorsa diffusa praticamente ovunque ed in aree del pianeta molto differenti per caratteristiche climatiche; infatti con il termine biomassa si comprende in genere tutta la materia organica di origine animale e vegetale. Pertanto, tra le FER, la biomassa rappresenta indubbiamente una delle soluzioni più comuni e disponibili, nel 2010 ad esempio il 68,2 % dei consumi mondiali di energia da FER derivava da biomassa e considerando anche biogas e biocombustibili si raggiungeva il 71% (Renewables 2012 – Global Status Report, REN 21).

La biomassa di origine vegetale, ossia derivante da piante, è il prodotto del processo di fotosintesi clorofilliana e può essere pertanto considerata “*carbon neutral*” dato che il quantitativo di anidride carbonica rilasciata durante il processo di conversione energetica risulta essere del tutto simile al quantitativo di anidride carbonica assorbita dalla pianta durante il proprio ciclo di vita. Varie considerazioni possono dunque essere sviluppate dal confronto tra il ciclo che porta alla produzione di energia dalla biomassa ed il caso dei combustibili fossili: la biomassa consuma CO₂ attraverso la fotosintesi, cioè il processo usato dalle piante e da altri organismi per catturare l'energia solare, quest'ultima viene immagazzinata nei legami chimici dei componenti strutturali; quando questa energia viene estratta tramite utilizzazione energetica, la CO₂ diventa di nuovo disponibile per essere utilizzata da altre biomasse vegetali in vita. Il processo è dunque ciclico. Utilizzando i combustibili fossili invece si sfrutta vecchia biomassa, cioè biomassa convertita milioni di anni fa, in questo modo il processo di conversione – ad esempio la combustione – genera nuova anidride carbonica che contribuisce ad incrementare l'effetto serra. Bruciando nuova biomassa non si va ad aumentare il livello di CO₂ nell'atmosfera dato che il problema può essere affrontato semplicemente seminando altre piante; in questo modo l'anidride carbonica può venire assorbita e ricompresa nel ciclo della CO₂ delle biomasse (McKendry, 2002a). Questa è la ragione per cui la biomassa viene considerata come un combustibile “neutro”: la sua conversione energetica produce lo stesso quantitativo di CO₂ che viene assorbito durante l'intero ciclo di vita della pianta stessa (Biagini *et al.*, 2006; Kobayashi and Fan, 2012).

Un altro fattore che incoraggia l'utilizzo delle biomasse deriva dal fatto che, durante la sua conversione energetica, vengono emesse quantità di inquinanti molto piccole; le emissioni di idrocarburi policiclici aromatici - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs – e anidride carbonica possono essere ulteriormente ridotte semplicemente modificando alcuni parametri di conversione tecnologica (Wijayanta *et al.*, 2012), inoltre, dato che la biomassa ha un basso

contenuto di zolfo e azoto, ne derivano bassissime emissioni di NO_x e SO_x (Li *et al.*, 2009; Sethuraman *et al.*, 2011). Nel complesso, in aggiunta, la biomassa ha bassi contenuti di inquinanti e ceneri nonostante la possibilità della variazione dei componenti chimici e del contenuto di umidità nella biomassa stessa (Heschel *et al.*, 1999).

Rispetto ai combustibili fossili, la biomassa è distribuita sulla superficie terrestre con maggiore uniformità, dunque il suo utilizzo permette di diversificare e decentralizzare il fabbisogno energetico (Naik *et al.*, 2010).

Un enorme vantaggio deriva dall'utilizzo ai fini energetici di biomassa residuale o di scarto che altrimenti andrebbe a costituire un rifiuto: dato che essa è disponibile in grandi quantitativi ed in molte zone ed ambienti differenti, il valore economico di questo tipo di scarto può crescere e, allo stesso tempo, l'impatto ambientale dello smaltimento dei rifiuti diminuisce notevolmente (Velasquez-Martí *et al.*, 2011a, 2011b, 2011c; Garcia-Maraver *et al.*, 2012).

Le biomasse possono, in generale, essere classificate come segue (Panwar *et al.*, 2012):

- biomasse da colture dedicate,
- residui agricoli e forestali,
- biomasse acquatiche e marine,
- rifiuti organici (rifiuti solidi municipali, fanghi di depurazione delle acque reflue, rifiuti animali, etc.).

In campo agricolo rimangono grandi quantitativi di biomasse residuali e non utilizzate - ad esempio potature di alberi da frutto, vigna, ulivi e paglie - (Dodić *et al.*, 2012). Anche le città sono caratterizzate dalla produzione di grandi quantità di biomasse residuali che possono essere sfruttate ai fini energetici, come gli scarti derivanti dalla potatura del verde pubblico. Pertanto, l'utilizzo delle biomasse residuali e di scarto è oggi una questione di grande attualità (Mc Kendry, 2002b). In particolare l'aver considerato questa categoria di biomasse ha condotto al conseguimento di obiettivi di notevole importanza:

- il raggiungimento dei propositi del protocollo di Kyoto,
- la riduzione della dipendenza dai combustibili fossili,
- la diminuzione dell'impatto ambientale dello smaltimento dei rifiuti,
- la riduzione dei costi.

La riduzione nell'utilizzo di combustibili fossili comporta chiaramente anche una diminuzione delle importazioni di petrolio (Demirbas, 2008). Inoltre l'utilizzo della risorsa biomassa genera benefici economici e sociali, opportunità di lavoro e crescita delle aree rurali in tutti i paesi; sono auspicabili e necessari ovviamente appropriati investimenti politici, ma può costituire anche un motivo/fattore di crescita per i paesi in via di sviluppo (Demirbas, 2009).

La biomassa può essere sfruttata ai fini energetici secondo differenti modalità: produzione di elettricità, riscaldamento, produzione di carburante per veicoli.

Attualmente l'uso delle FER rappresenta un'importante sfida anche in Italia. Il consumo energetico lordo italiano è stato di 176350 Mtep nel 2012, elevato anche se in calo del 4,3% rispetto all'anno 2011 (Bilancio Energetico Nazionale, Ministero dello Sviluppo Economico, 2012) e l'energia da biomasse è, anche in Italia, crescentemente utilizzata per fronteggiare il problema del riscaldamento globale: la potenza installata di impianti a biomasse (bioenergie in generale) ha raggiunto nel 2012 i 3801 MW, aumentando del 34,6% la potenza del 2011, e ha prodotto, nello stesso anno, il 13,3% dell'energia totale generata da FER (GSE - Rapporto statistico 2012). Anche l'Italia, sotto la spinta dell'Unione Europea ha perseguito la strada dell'incentivazione e della regolamentazione delle FER al fine di inserirle al meglio nel contesto attuale.

La direttiva europea 2009/28 è stata recepita dal governo Italiano con il decreto legislativo 28/2011: in accordo con quanto previsto da questo regolamento, i nuovi edifici devono essere provvisti di impianti a FER che coprano il 50% del fabbisogno di acqua calda sanitaria ed il 20-50% del consumo di riscaldamento e raffrescamento, in maniera progressiva in funzione dell'anno di conseguimento del titolo autorizzativo per la realizzazione dell'edificio.

Per quanto riguarda più nello specifico le biomasse, il D.Lgs. 205 del 3 dicembre 2010 ha escluso i residui agricoli e forestali dalla legislazione sui rifiuti, cioè dalla procedura classica di smaltimento – regolata dal D.Lgs. 152 del 3 Aprile 2006 – a patto che lo scarto venga utilizzato in impianti a biomassa per la produzione energetica. Pertanto i vantaggi che si possono trarre dall'uso energetico delle biomasse residuali sono sostanzialmente: l'eliminazione del rifiuto e la produzione di energia.

Come anticipato precedentemente, in Italia vengono prodotti moltissimi residui agricoli, come riportano i seguenti dati (Motola *et al.*, 2009):

- 22.403.610 t/anno di residui agricoli totali;
- 4.906,40 t/anno di scarti da potatura;
- un potenziale annuo energetico dei residui da potatura di circa 2123,98 ktep.

1.2. Processi di conversione energetica

Le biomasse possono essere convertite in utili forme energetiche secondo diverse modalità, a seconda della tipologia e delle caratteristiche della biomassa e degli obiettivi da raggiungere: produzione di elettricità, calore, combustibili, etc. Più precisamente, esistono

principalmente tre categorie di processi per la conversione energetica (Khan *et al.*, 2009; Telmo *et al.*, 2010):

- processi termo-chimici;
- estrazione meccanica (ad esempio per la produzione di biodiesel);
- processi bio-chimici.

Nei prossimi paragrafi verranno analizzati i processi termo-chimici e biochimici. Mentre per quanto riguarda l'estrazione meccanica, in questo contesto basta dire che questo processo viene impiegato per produrre olio dai semi di varie tipologie di colture, come ad esempio colture oleaginose (girasole, colza, etc.). Il biodiesel viene poi prodotto in seguito al processo di transesterificazione (Ma and Hanna, 1999).

1.2.1. Processi termochimici

I processi termochimici includono principalmente la combustione diretta, la pirolisi e la gassificazione e si basano sull'azione del calore che permette la trasformazione della materia in energia attraverso reazioni chimiche (Figura 1.1.).

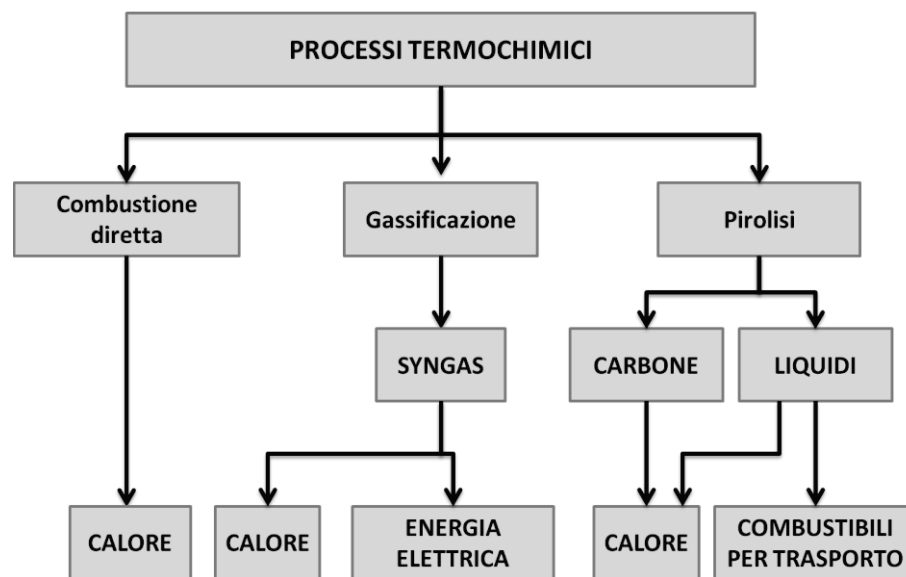
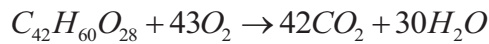


Figura 1.1. Processi di conversione termo-chimici.

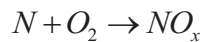
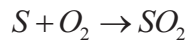
Le biomasse che meglio si adattano alla conversione tramite questa categoria di processi sono il legno ed i suoi sottoprodotti ed i prodotti lignocellulosici in generale. I processi termochimici costituiscono ancora la classe di processi dominante dato che, in particolare la combustione del legno di scarto, combina la possibilità di avere alta efficienza e un meccanismo di funzionamento sostenibile e con impatto ambientale minimo (Garcia *et al.*, 2012).

1.2.1.1. Combustione

La combustione rappresenta il metodo di conversione energetica più conosciuto e consiste nel bruciare la biomassa (combustibile) in presenza di aria (comburente) per produrre calore e/o elettricità (Demirbas, 2001). Consiste principalmente in una serie di reazioni chimiche attraverso le quali la biomassa si dissocia in anidride carbonica e acqua (Küçük and Demirbas, 1997):



Gli altri componenti della biomassa solida, come S e N, possono reagire con l'ossigeno portando alla formazione di SO_2 e NO_x , che includono il 90% di NO il 10% di NO_2 e N_2O in piccole quantità (Van Loo and Koppejan, 2010).



Il processo di combustione della biomassa avviene secondo 4 fasi: essiccamento, pirolisi, gassificazione e combustione.

Durante la fase di essiccazione, l'umidità contenuta nella biomassa evapora a basse temperature (inferiori a 100 °C). La pirolisi rappresenta invece la fase in cui avviene la degradazione termica (devolatilization) del combustibile in assenza di un agente ossidante fornito dall'esterno. Durante questa fase, a temperature di 200-500°C, vengono prodotti catrami (o tar), carboni (o charcoal) e gas - CO e CO_2 - (Garcia *et al.*, 2012).

La fase di gassificazione consiste nella degradazione termica, tra gli 800 ed i 1100°C, in presenza di un agente ossidante fornito dall'esterno, e fornisce come prodotto un gas ricco in CO, CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 e C_xH_y .

La fase di combustione consiste nella completa ossidazione del combustibile in un intervallo di temperatura che va dai 250 agli 800°C. I gas caldi ottenuti possono essere impiegati ai fini del riscaldamento.

1.2.1.2. Gassificazione

Con il termine “gassificazione” generalmente si intende il processo che permette la conversione della biomassa in un combustibile gassoso, detto syngas, attraverso la parziale ossidazione della stessa biomassa ad alta temperatura (800-900°C). Il gas ottenuto è di più semplice e versatile utilizzo rispetto alla biomassa inizialmente a disposizione (McKendry, 2002c).

La chimica della gassificazione delle biomasse prevede le seguenti fasi (Puig-Arnavat *et al.*, 2010):

1. fase di essiccazione, durante la quale il contenuto di umidità della biomassa viene ridotto;
2. fase di pirolisi, durante la quale la biomassa viene decomposta in assenza di ossigeno o aria. Durante questa fase gli idrocarburi gassosi (in seguito tar liquidi) ed i carboni solidi (charcoal) vengono rilasciati.
3. Fase di ossidazione, durante la quale la biomassa solida carbonizzata e l'ossigeno reagiscono per produrre CO₂ e CO se l'ossigeno è presente in quantità sottostechiometrica. L'idrogeno viene ossidato per generare acqua. In questa fase vengono rilasciate grandi quantità di calore.
4. Fase di riduzione, durante la quale avvengono alcune reazioni di riduzione in assenza di ossigeno o in condizioni sottostechiometriche. Questo stadio è soprattutto endotermico.

Le principali reazioni chimiche per la gassificazione della biomassa sono riportate con le seguenti formule 1-5 (McKendry P., 2002c):

Ossidazione parziale:



Ossidazione completa



Water gas reaction



Water gas shift reaction



Reazione di formazione del metano



Dove ΔH è positivo per reazioni endotermiche e negativo per quelle esotermiche.

1.2.1.3. Pirolisi

Il processo di pirolisi consiste nella disgregazione termica della biomassa in assenza di aria o ossigeno, e converte la biomassa in sostanze solide (coal), liquide (bio-oil) e gassose (gas

combustibili) (Goyal *et al.*, 2008). Il processo comincia a temperature di circa 200°C quando circa l'80% del carbone si è formato, mentre, a temperature maggiori, si ha una maggiore formazione di liquidi e gas.

1.2.2. Processi biochimici

I processi di conversione biochimica comprendono principalmente la digestione anaerobica e la fermentazione (Figura 1.2.).

Essi permettono di ottenere energia tramite reazioni chimiche combinate con il contributo di enzimi, funghi e micro-organismi che si generano nella biomassa in presenza di specifiche condizioni.

Possono essere considerati adatti a queste categorie di processi le colture acquatiche, il letame, alcuni rifiuti di processo, la biomassa presente nelle discariche controllate, alcuni sottoprodotti agricoli e animali.

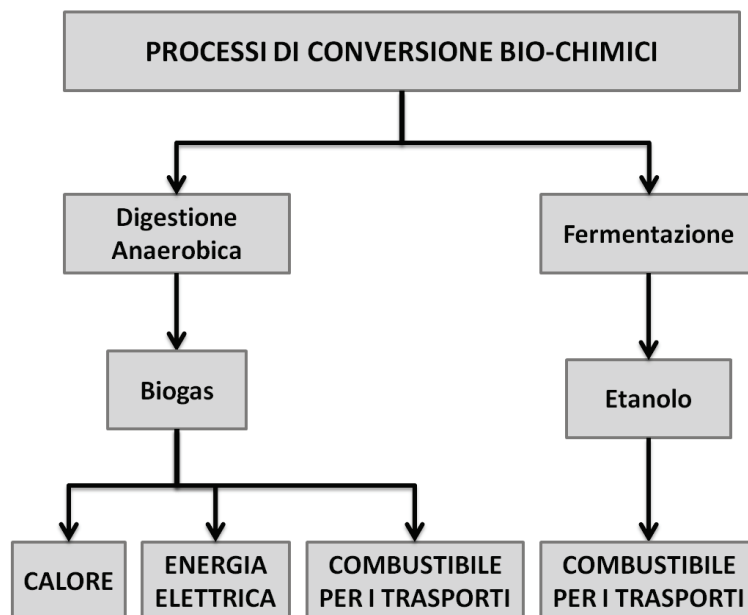


Figura 1.2. Processi di conversione biochimici.

1.2.2.1. Digestione anaerobica

Il processo di digestione anaerobica è basato sulla trasformazione della materia organica, per mezzo di batteri adatti all'ambiente anaerobico, al fine di produrre un gas, il biogas. Quest'ultimo consiste essenzialmente in una miscela di CH₄ (40-70%), CO₂, ed alcuni gas residuali e può essere correttamente utilizzato per la produzione di energia elettrica (Weiland, 2010; Abbasi *et al.*, 2012).

Questa tipologia di processo verrà dettagliatamente trattata e descritta nel Capitolo 3.

1.2.2.2. Fermentazione

Il processo di fermentazione alcolica permette di produrre etanolo a partire dagli zuccheri contenuti nelle colture zuccherine, colture amidacee e più recentemente biomasse lignocellulosiche (Sarkar *et al.*, 2012). Questo processo è infatti adatto per tutti i prodotti e i sottoprodotti con un elevato contenuto di glucosio sotto forma di zucchero, cellulosa, emicellulosa, lignina e amido.

In particolare il bioetanolo è un alcool (etanolo o alcool etilico) che si ottiene tramite un processo di fermentazione di diversi prodotti agricoli ricchi di carboidrati e zuccheri. La fermentazione alcoolica è un processo di tipo micro-aerofilo che realizza la trasformazione dei glucidi contenuti nelle produzioni vegetali in bioetanolo.

Tale processo si attua secondo le seguenti fasi:

- idrolisi: rottura delle molecole di cellulosa e di amido, per ottenere glucosio;
- fermentazione del glucosio;
- distillazione dei prodotti fermentati per ottenere etanolo.

Chiaramente i rendimenti per la produzione dell'alcool etilico dipendono dalle caratteristiche delle diverse tipologie di materia prima.

I glucidi, generalmente chiamati carboidrati o zuccheri, sono di diversa natura:

- Glucidi semplici: mono-disaccaridi, comunemente contenuti nello zucchero;
- Glucidi complessi: polisaccaridi come amido glicogeno, cellulosa.

Un'altra classificazione dei glucidi permette di separarli in:

- materiali zuccherini: sostanze ricche di saccarosio come la canna da zucchero la bietola, il sorgo zuccherino, alcuni frutti, etc.
- Materiali amidacei: sostanze ricche di amido come il grano, il mais, l'orzo, il sorgo da granella, la patata, etc.
- Materiali lignocellulosici: sostanze ricche di cellulosa come la paglia, lo stocco del mais, gli scarti legnosi, etc.

Le materie prime per la produzione di bioetanolo possono essere racchiuse nelle seguenti classi:

- Coltivazioni ad hoc (mais, sorgo, orzo, bietola, e canna da zucchero);
- Residui di coltivazioni agro-forestali;

- Eccedenze agricole temporanee ed occasionali;
- Residui di lavorazioni delle industrie agrarie e agro-alimentari;
- Rifiuti urbani.

Si prestano a diventare bio-etanolo anche i residui delle coltivazioni agricole (come recentemente ipotizzato per la paglia), delle colture forestali (come i materiali di potatura o derivanti dalle operazioni di mantenimento del bosco), le eccedenze agricole (come ad esempio le produzioni elevate di cereali in annate favorevoli), i residui di lavorazione derivanti dalle industrie di trasformazione dei prodotti agricoli (come le bucce di patata nella produzione delle patatine fritte surgelate), i rifiuti urbani (l'organico derivante dalla raccolta differenziata).

Il processo produttivo del bioetanolo, come accennato precedentemente, è basato sulla fermentazione alcolica che può essere suddivisa in due fasi principali: fermentazione del glucosio presente nella biomassa, distillazione dei prodotti fermentati.

A seconda della tipologia di biomassa di partenza, si possono avere dei trattamenti preliminari per rendere il glucosio, presente nella biomassa, disponibile alla fermentazione. Più il glucosio nella biomassa è allo stato semplice, minori sono i processi preliminari da applicare. Per i materiali zuccherini si hanno come trattamenti preliminari: lo sminuzzamento e la miscelazione con acqua. Mentre per i materiali amidacei, dove il glucosio è presente in forma complessa, il processo produttivo ha inizio con: la separazione, la selezione, la macinatura dei semi, la liquefazione, la saccharificazione.

Si utilizzano degli enzimi (le amilasi) per convertire gli amidi in zuccheri fermentabili. Da questo punto in poi il processo è simile a quello impiegato per le colture zuccherine, sebbene in questo caso vengano impiegati combustibili fossili (di solito gas naturale) per produrre il calore di processo.

Dal punto di vista strettamente chimico, la fermentazione è un processo ossidativo anaerobico svolto da numerosi organismi a carico dei glucidi per la produzione di energia. Dal momento che in anaerobiosi non è disponibile l'ossigeno come accettore finale di elettroni, lo stesso substrato viene in parte ossidato ed in parte ridotto. Le fermentazioni sono quindi delle disproporzioni, cioè un particolare tipo di reazioni di ossidoriduzione, nella quale un'unica sostanza in parte si ossida e in parte si riduce.

Nella maggior parte delle fermentazioni il metabolita di partenza è uno zucchero o un altro composto in cui il numero di ossidazione medio del carbonio è zero, in quanto il carbonio stesso verrà in parte ossidato ed in parte ridotto.

La fermentazione alcolica ha come risultato la trasformazione degli zuccheri in alcol etilico e anidride carbonica. Tale processo è alla base della produzione delle principali bevande

alcoliche, ma anche della lievitazione del pane. Questa fermentazione, realizzata partendo da sottoprodotti di produzioni agricole, viene utilizzata per la produzione del bioetanolo. Il processo viene svolto da funghi unicellulari chiamati lieviti. Inizialmente tali organismi messi nel substrato di coltura (es. il mosto, il malto, l'impasto del pane, la biomassa) svolgono una respirazione aerobica, utilizzando cioè l'ossigeno dell'aria e trasformando gli zuccheri in acqua ed anidride carbonica. Poi, dall'interno della massa in fermentazione, per mancanza di ossigeno, i lieviti passano alla fermentazione sfruttando l'energia degli zuccheri ossidandoli in alcol etilico ed anidride carbonica. La fermentazione avviene a temperatura ambiente (circa 18-20°C) in un periodo variabile dalle 72 alle 96 ore. Il substrato diventa acido con un valore pH di circa 4,0 e un contenuto di alcol che arriva al massimo al 12-18% vol. La reazione di fermentazione avviene in un reattore miscelato che può lavorare sia in continuo che in discontinuo.

L'etanolo prodotto è un metabolita tossico per gli stessi lieviti, per cui non conviene superare una concentrazione dell'8-10% in quanto sono necessari lunghi tempi di fermentazione per raggiungere concentrazioni più elevate. Così, considerando la resa del processo, si aggiusta la concentrazione degli zuccheri fermentabili all'inizio, in modo da non avere zuccheri residui alla fine della fermentazione che di solito non supera le 72 ore. Inoltre la fermentazione è un processo esotermico per cui è necessario attrezzare il fermentatore di un sistema di scambio termico.

1.3. Alcuni dati statistici

1.3.1. La situazione europea

La produzione di energia primaria da biomassa solida nell'Unione Europea è aumentata del 5,4% tra il 2011 ed il 2012 passando da 78,152 a 82,341 Mtep (Solid Biomass Barometer 2013 – Eurobserv'er). Tra i vari paesi dell'Unione Europea i maggiori quantitativi di energia primaria da questa fonte vengono prodotti da Germania, Francia e Svezia; l'Italia si attesta all'ottavo posto della classifica con 4,060 Mtep prodotti nel 2012 (Tabella 1.1.).

In figura 1.3. è possibile osservare l'andamento della produzione di energia primaria da biomassa solida nell'Unione Europea tra il 2000 e il 2012. Il trend è decisamente crescente tranne per un lievissimo calo registratosi nel 2011 rispetto all'anno precedente.

In tabella 1.2. si riporta il consumo medio lordo per abitante di biomassa solida nei vari paesi dell'Unione. La Finlandia si trova in testa a questa speciale classifica, seguita da Svezia ed Estonia. L'Italia si assicura invece la ventunesima posizione con 0,087 tep/ab, valore molto inferiore alla media europea (0,170 tep/ab).

Tabella 1.1. Produzione di energia primaria da biomassa solida nell'Unione Europea – Stima per il 2012 [Mtep]
(Solid Biomass Barometers 2013, Eurobserv'er)

Paese	[Mtep]	Paese	[Mtep]
Germania	11,811	Ungheria	1,429
Francia	10,457	Belgio	1,105
Svezia	9,449	Olanda	1,099
Finlandia	7,919	Estonia	1,012
Polonia	6,851	Grecia	1,000
Spagna	4,833	Lituania	0,992
Austria	4,820	Bulgaria	0,974
Italia	4,060	Slovacchia	0,717
Romania	3,470	Slovenia	0,560
Portogallo	2,342	Irlanda	0,195
Repubblica Ceca	2,153	Lussemburgo	0,048
Regno Unito	1,810	Cipro	0,005
Lettonia	1,741	Malta	0,001
Danimarca	1,489	Unione Europea	82,341

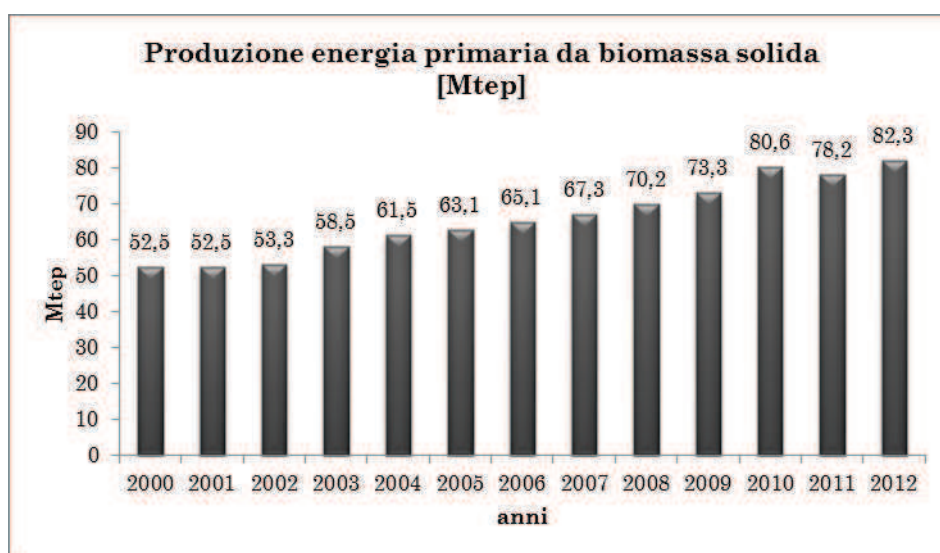


Figura 1.3. Crescita nella produzione di energia primaria da biomassa solida nell'Unione Europea anni 2000-2012 [Mtep] (Solid Biomass Barometers 2013, Eurobserv'er)

Tabella 1.2. Consumo energetico lordo di biomassa solida per abitante nell'Unione Europea – stima per il 2012 [tep]
(Solid Biomass Barometers 2013, Eurobserv'er)

Paese	tep/ab	Paese	tep/ab
Finlandia	1,471	Ungheria	0,144
Svezia	0,996	Germania	0,144
Estonia	0,610	Belgio	0,137
Austria	0,598	Repubblica Slovacca	0,133
Lettonia	0,548	Spagna	0,103
Danimarca	0,443	Grecia	0,102
Lituania	0,334	Italia	0,087
Slovenia	0,272	Lussemburgo	0,082
Portogallo	0,222	Olanda	0,081
Repubblica Ceca	0,196	Irlanda	0,046
Polonia	0,178	Regno Unito	0,039
Bulgaria	0,174	Cipro	0,014
Romania	0,173	Malta	0,002
Francia	0,160	Unione Europea	0,170

Si riportano ora i dati relativi alla produzione di energia termica ed elettrica da biomassa solida. Per quanto riguarda la produzione di calore, Svezia, Finlandia e Danimarca si trovano ai primi tre posti della classifica, mentre l'Italia si trova complessivamente al settimo posto con 0,229 Mtep, di cui 0,050 Mtep prodotti da soli impianti termici e 0,179 Mtep prodotti da impianti di cogenerazione (Tabella 1.3.).

Tabella 1.3. Produzione di energia termica da biomassa solida nell'Unione Europea (in Mtep) – stima per il 2012 (Solid Biomass Barometers 2013, Eurobserv'er)

Paese	Impianti termici [Mtep]	Impianti di cogenerazione [Mtep]	Totale [Mtep]
Svezia	0,802	1,554	2,356
Finlandia	0,488	1,143	1,631
Danimarca	0,391	0,552	0,943
Austria	0,419	0,401	0,819
Germania	0,251	0,304	0,555
Polonia	0,052	0,446	0,498
Italia	0,050	0,179	0,229
Lituania	0,180	0,060	0,240
Estonia	0,071	0,108	0,179
Slovacchia	0,043	0,056	0,099
Lettonia	0,080	0,010	0,090
Repubblica Ceca	0,022	0,048	0,070
Ungheria	0,010	0,049	0,059
Romania	0,043	0,005	0,048
Olanda	0,000	0,043	0,043
Regno Unito	0,032	0,000	0,032
Slovenia	0,008	0,012	0,020
Bulgaria	0,012	0,000	0,012
Belgio	0,000	0,007	0,007
Lussemburgo	0,002	0,001	0,003
Unione Europea	2,995	4,978	7,993

La classifica relativa alla produzione di energia elettrica colloca invece saldamente al primo posto la Germania, seguita da Finlandia e Svezia. L'Italia si trova invece in posizione più arretrata con 2569 Mtep prodotti, di cui 1545 Mtep da impianti di sola produzione elettrica e 1024 Mtep da impianti di cogenerazione (Tabella 1.4.).

La tabella 1.5. riporta i dati riguardanti la produzione di energia primaria da biogas relativi all'anno 2011. Si distinguono tre categorie di biogas: il biogas proveniente da discariche controllate, il biogas derivante dalla digestione anaerobica dei fanghi di depurazione negli impianti di depurazione delle acque reflue e altre tipologie di biogas nelle quali vengono evidentemente inclusi ad esempio i classici impianti di digestione anaerobica delle aziende agricole. È interessante notare come la classifica sia dominata dalla Germania, seguita da Regno Unito ed Italia, ma con differenti contributi delle varie tipologie di biogas.

Tabella 1.4. Produzione lorda di energia elettrica da biomassa solida nell'Unione Europea (TWh) – stima per il 2012 (Solid Biomass Barometers 2013, Eurobserv'er)

Paese	Impianti sola produzione elettrica [Mtep]	Impianti di cogenerazione [Mtep]	Totale [Mtep]
Germania	5,228	6,903	12,191
Finlandia	1,728	8,657	10,385
Svezia	0,000	10,240	10,240
Polonia	0,000	9,477	9,477
Regno Unito	7,046	0,000	7,046
Olanda	2,383	1,577	3,960
Austria	1,379	2,398	3,777
Spagna	1,813	1,574	3,387
Danimarca	0,000	3,176	3,176
Belgio	1,949	1,162	3,111
Italia	1,545	1,024	2,569
Portogallo	0,786	1,710	2,496
Francia	0,208	2,022	2,230
Repubblica Ceca	0,468	1,348	1,816
Ungheria	1,195	0,112	1,307
Estonia	0,404	0,581	0,985
Slovacchia	0,000	0,636	0,636
Romania	0,095	0,116	0,211
Irlanda	0,164	0,016	0,180
Lituania	0,000	0,175	0,175
Slovenia	0,000	0,114	0,114
Bulgaria	0,000	0,037	0,037
Lettonia	0,003	0,010	0,013
Unione Europea	26,454	53,065	79,519

In Germania il biogas utilizzato per la produzione di energia primaria è quasi totalmente quello derivante da impianti di digestione (87,15% del totale dell'energia primaria prodotta), seguito dal biogas da fanghi di depurazione (9,95%) e dal biogas da discarica (2,94%). La situazione è completamente capovolta per Regno Unito ed Italia. Nel Regno Unito è totalmente assente la produzione da altri biogas, il contributo dominante è invece quello del biogas da discarica (84%). Anche in Italia la stragrande maggioranza dell'energia primaria da biogas deriva dalle discariche controllate (68,97%), il secondo contributo per importanza è dato però dagli “altri biogas” (29,56%). Il dato complessivo relativo all'Unione Europea mostra un apporto del 56,71% degli “altri biogas”, seguito dal 31,31% del biogas da discarica; questa predominanza degli impianti di digestione anaerobica è dovuta essenzialmente al contributo decisivo della Germania.

In tabella 1.6. si analizza invece il dato relativo alla produzione di energia elettrica da biogas. Nelle prime tre posizioni della classifica si attestano gli stessi paesi che guidavano la graduatoria precedente. L'Italia in particolare, nel 2011, ha prodotto 1868,5 GWh da impianti a biogas di sola produzione elettrica e 1536,2 GWh da impianti di cogenerazione.

Tabella 1.5. Produzione di energia primaria da biogas nell'Unione Europea – stima per l'anno 2011 (Biogas Barometers 2012, Eurobserv'er)

Paese	Biogas da discarica [ktep]	Biogas da fanghi di depurazione [ktep]	Altri biogas [ktep]	Totale [ktep]
Germania	149,0	504,2	4416,2	5067,6
Regno Unito	1482,4	282,4	0,0	1764,8
Italia	755,6	16,2	323,9	1095,7
Francia	249,7	41,9	58,0	349,6
Olanda	31,5	51,5	208,3	291,3
Repubblica Ceca	31,8	38,8	179,9	249,6
Spagna	148,1	15,3	82,6	246,0
Austria	4,3	16,4	138,8	159,5
Polonia	47,5	67,8	20,1	135,4
Belgio	41,9	14,6	70,9	127,4
Svezia	12,4	68,9	37,9	119,3
Danimarca	5,2	19,6	73,2	98,1
Grecia	55,4	16,1	1,4	72,8
Irlanda	43,8	8,2	5,6	57,6
Slovacchia	3,0	13,6	29,3	45,8
Portogallo	42,3	1,8	0,9	45,0
Finlandia	23,9	13,4	4,8	42,0
Slovenia	7,1	2,7	26,2	36,0
Ungheria	7,3	6,4	15,5	29,1
Lettonia	7,8	2,4	11,8	22,0
Lussemburgo	0,1	1,4	11,3	12,8
Lituania	5,9	3,1	2,1	11,1
Estonia	2,2	1,1	0,0	3,3
Romania	0,0	0,0	3,0	3,0
Cipro	0,0	0,0	1,0	1,0
Unione Europea	3157,9	1208,0	5719,3	10085,8

Per quanto riguarda il calore prodotto da biogas nell'Unione Europea nel 2011, al primo posto della classifica si conferma anche in questo caso la Germania, seguita da Italia e Danimarca. I 29,7 ktep italiani sono stati prodotti totalmente da impianti di cogenerazione (Tabella 1.7.). Infine è stato riportato il consumo dei biocombustibili, ottenuti da biomasse, nel settore trasporti nell'Unione Europea per l'anno 2012. La classifica anche in questo caso è guidata dalla Germania, per la quale il 100% dei biocombustibili sono certificati come sostenibili, seguita da Francia, Spagna ed Italia (Tabella 1.8.).

Tabella 1.6. Produzione di energia elettrica da biogas nell'Unione Europea – stima per l'anno 2011 (Biogas Barometers 2012, Eurobserv'er)

Paese	Impianti sola produzione elettrica [GWh]	Impianti di cogenerazione [GWh]	Totale [GWh]
Germania	10935,0	8491,0	19426,0
Regno Unito	5098,0	637,0	5735,0
Italia	1868,5	1536,2	3404,7
Francia	780,0	337,0	1117,0
Olanda	69,0	958,0	1027,0
Spagna	709,0	166,0	875,0
Repubblica Ceca	535,0	394,0	929,0
Austria	555,0	70,0	625,0
Belgio	158,0	442,0	600,0
Polonia	0,0	430,0	430,0
Danimarca	1,0	342,0	343,0
Irlanda	181,0	22,0	203,0
Grecia	37,6	161,7	199,3
Ungheria	128,0	55,0	183,0
Portogallo	149,0	11,0	160,0
Slovenia	5,7	121,0	126,7
Repubblica Slovacca	39,0	74,0	113,0
Lettonia	0,0	105,3	105,3
Finlandia	53,6	39,4	93,0
Lussemburgo	0,000	55,3	55,3
Lituania	0,000	37,0	37,0
Svezia	0,000	33,0	33,0
Romania	0,000	19,1	19,1
Estonia	0,000	17,0	17,0
Unione Europea	21302,4	14554,1	35856,4

Tabella 1.7. Produzione di calore da biogas nell'Unione Europea– stima per l'anno 2011 (Biogas Barometers 2012, Eurobserv'er)

Paese	Impianti sola produzione termica [ktep]	Impianti di cogenerazione [ktep]	Totale [ktep]
Germania	28,8	29,2	58
Italia	0,0	29,7	29,7
Danimarca	3,9	25,0	28,9
Polonia	0,0	14,9	14,9
Svezia	7,5	7,3	14,8
Austria	5,1	5,3	10,4
Finlandia	7,6	1,0	8,6
Belgio	0,0	6,9	6,9
Repubblica Ceca	1,7	5,5	7,2
Olanda	0,0	6,0	6,0
Slovenia	0,0	5,5	5,5
Lettonia	0,0	4,0	4,0
Slovacchia	0,4	3,3	3,7
Estonia	0,1	1,3	1,4
Lussemburgo	0,0	0,9	0,9
Lituania	0,0	0,6	0,6
Unione Europea	55,1	146,4	201,6

Tabella 1.8. Consumo di biocombustibili nel settore trasporti nell'Unione Europea – anno 2012 (Biofuel barometer 2012 – Eurobserv'er)

Paese	Bioetanolo [tep]	Biodiesel [tep]	Altri biocombustibili [tep]	Certificati come sostenibili [%]
Germania	805460	2190767	22093	100
Francia	417600	2299800	0	100
Spagna	208675	1718649	0	0
Italia	98667	1263734	0	n.d.
Polonia	144635	755006	0	n.d.
Regno Unito	388722	499713	0	83
Svezia	207564	307929	71394	91
Austria	57124	449024	13141	83
Belgio	48366	281026	0	n.d.
Olanda	123818	202374	0	n.d.
Portogallo	2833	284209	0	4
Rep. Ceca	59965	221169	0	100
Finlandia	85268	169461	0	n.d.
Danimarca	70528	159006	0	100
Romania	47721	138746	9721	n.d.
Grecia	0	124606	0	0
Slovacchia	23789	76566	502	94
Irlanda	28710	54665	62	n.d.
Ungheria	27236	30835	23429	n.d.
Lituania	8707	51810	0	100
Slovenia	5290	46337	0	100
Lussemburgo	1286	45582	119	100
Lettonia	6703	12514	0	0
Cipro	0	16136	0	0
Bulgaria	0	9809	0	n.d.
Estonia	0	0	0	0
Malta	0	0	0	0
UE	2 868 669	11 409 473	140462	57
Croazia	905	31458	0	100

1.3.2. La situazione italiana

I dati riguardanti l'Italia sono stati recuperati dal Rapporto Statistico sugli Impianti a Fonti Rinnovabili per il settore elettrico pubblicato dal Gestore dei Servizi Energetici (GSE) a dicembre 2012. In questo particolare documento con il termine bioenergie vengono inclusi: le biomasse (rifiuti urbani biodegradabili e altre biomasse), il biogas e i bioliquidi (combustibili liquidi prodotti da biomassa e utilizzati per scopi diversi dal trasporto) (GSE – Rapporto Statistico sugli impianti a FER, 2012).

In Italia la numerosità e la potenza degli impianti a bioenergie negli ultimi anni sono in forte crescita, in particolare nel 2012 è stato registrato un aumento dell'81,3% in numerosità e del 34,6% in potenza rispetto all'anno precedente. Da questo dato è possibile dedurre come ci sia una tendenza ad aumentare il numero degli impianti a bioenergie, ma i nuovi impianti sono caratterizzati da potenze non molto elevate (Tabella 1.9.). Il contributo maggiore, in termini di numero, è dato dagli impianti a biogas, in particolare quelli derivanti da attività agricole e

forestali. Mentre il contributo dominante in termini di potenza installata è rappresentato dagli impianti a biomasse, in particolare quelli che trattano i rifiuti urbani. Il maggiore incremento rispetto al 2011 è stato registrato negli impianti a biogas del settore agro-forestale (+156% in numero e +142% in potenza).

Nel complesso il settore delle bioenergie contribuisce all'8% della potenza totale del settore delle rinnovabili (Rapporto Statistico sugli impianti a FER – GSE, 2012).

Tabella 1.9. Numerosità e potenza impianti a biomasse in Italia – anno 2012 (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

	Numero	Potenza [MW]	Variazione % rispetto all'anno 2011	
			Numero	Potenza [MW]
Biomasse	250	1432,1	47,1	11,1
- da rifiuti urbani	71	841,0	0	1,6
- altre biomasse	179	591,2	80,8	28,2
Biogas	1548	1342,7	89,0	73,6
- da rifiuti	325	410,4	25,0	15,2
- da fanghi	55	38,7	- 8,3	30,2
- da deiezioni animali	313	172,6	89,7	92,9
- da attività agricole e forestali	855	720,9	156,0	142,0
Bioliquidi	511	1026,8	85,8	34,5
- oli vegetali grezzi	425	885,2	81,6	35,4
- altri bioliquidi	86	141,6	109,8	29,2
Totale bioenergie	2199	3801,6	81,3	34,6

Tabella 1.10. Numerosità e potenza impianti a bioenergie nelle regioni italiane – anno 2012 (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

Regione	Numero	Potenza[MW]	Variazione % rispetto all'anno 2011	
			Numero [%]	Potenza [%]
Piemonte	233	284,2	80,6	62,0
Valle d'Aosta	5	2,3	150,0	174,5
Lombardia	580	887,3	81,8	35,4
Trentino Alto Adige	153	94,5	37,8	33,8
Veneto	307	342,0	106,0	63,1
Friuli Venezia Giulia	91	122,7	213,8	60,9
Liguria	14	24,2	40,0	23,9
Emilia Romagna	269	570,7	74,7	19,5
Toscana	116	182,3	100,0	35,8
Umbria	50	51,8	138,1	46,0
Marche	55	38,9	66,7	62,0
Lazio	75	189,0	82,9	18,0
Abruzzo	34	31,7	142,9	206,2
Molise	8	45,1	60,0	6,7
Campania	42	235,6	61,5	12,0
Puglia	49	296,1	53,1	29,5
Basilicata	14	79,5	133,3	143,3
Calabria	31	153,2	40,9	17,3
Sicilia	44	80,8	29,4	49,9
Sardegna	29	89,7	61,1	15,7
ITALIA	2199	3801,6	81,3	34,6

In tabella 1.10. si riporta il contributo delle varie regioni italiane in termini di numerosità e potenza agli impianti a bioenergie. La Lombardia è la regione con maggior numero di impianti e maggiore potenza installata, rispettivamente il 26,37 e il 23,34% del totale nazionale (Figura 1.4. e 1.5.). La regione con crescita maggiore per numero di impianti rispetto all'anno precedente è il Friuli Venezia Giulia (+213,8% rispetto al 2011), mentre il maggior incremento in termini di potenza installata si è avuto in Abruzzo (+206,2% rispetto al 2011).

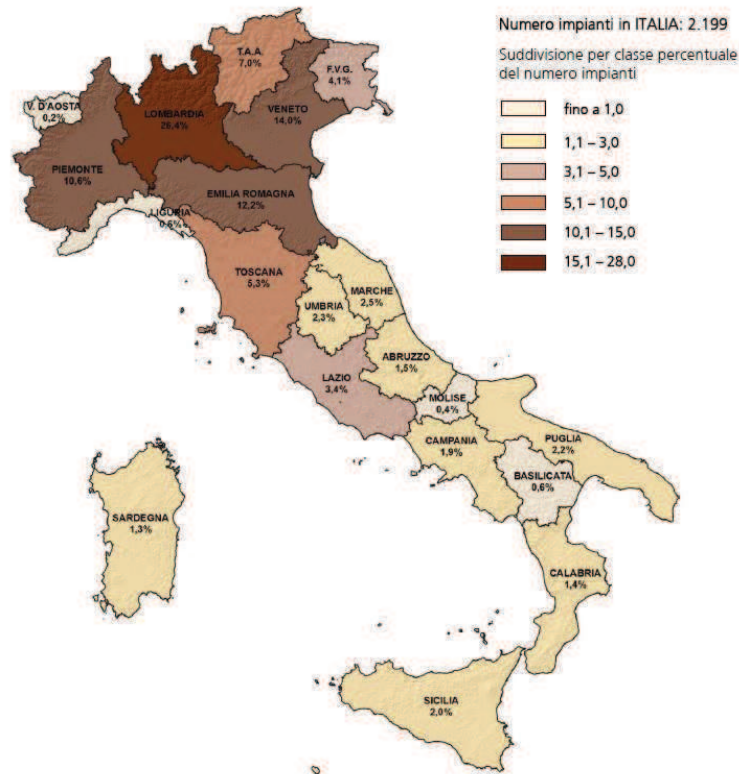


Figura 1.4. Suddivisione per classe percentuale del numero di impianti a bioenergie nelle regioni italiane (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

I maggiori contributi all'energia prodotta da bioenergie nel 2012 derivano da impianti a biomasse e biogas, in particolare gli impianti a biogas derivanti da attività agricole e forestali il cui apporto è cresciuto del 74,4% rispetto all'anno precedente (Tabella 1.11.).

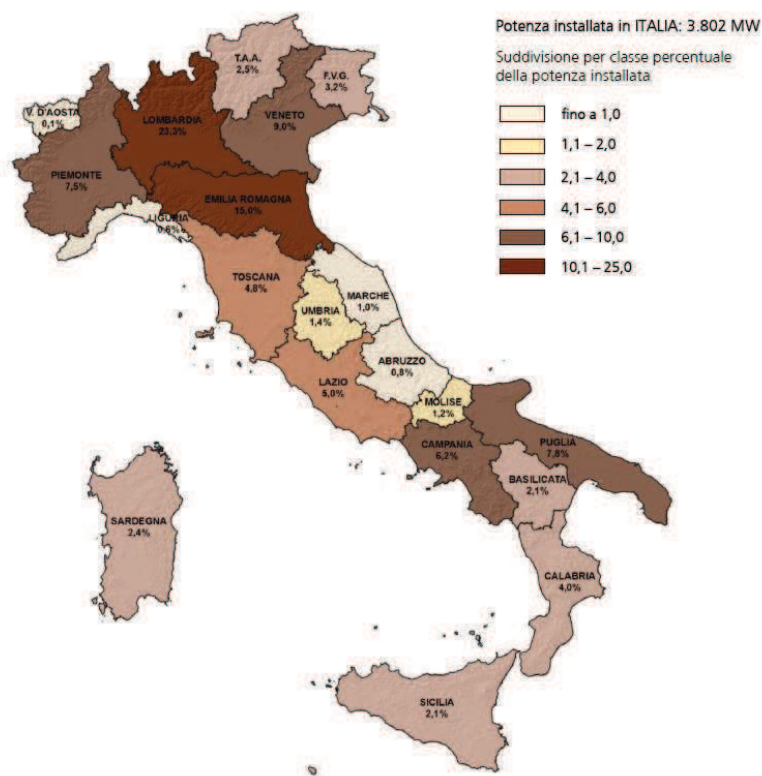


Figura 1.5. Suddivisione per classe percentuale della potenza installata in impianti a bioenergie nelle regioni italiane (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

Tabella 1.11. Produzione lorda degli impianti alimentati a bioenergia nel 2012 in Italia (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

	Anno 2012 [GWh]	Variazione rispetto all'anno 2011 [%]
Biomasse	4745,5	0,3
- da rifiuti urbani	2176,3	-1,9
- altre biomasse	2569,2	2,3
Biogas	4619,9	35,7
- da rifiuti	1486,9	-2,7
- da fanghi	80,6	28,9
- da deiezioni animali	518,6	43,4
- da attività agricole e forestali	2533,8	74,4
Bioliquidi	3121,5	15,7
- oli vegetali grezzi	2756,0	8,9
- altri bioliquidi	365,6	119,8
Totale bioenergie	12486,9	15,3

Nel complesso è doveroso sottolineare come negli ultimi 12 anni il trend degli impianti a bioenergie, sia come numero che come potenza installata, è andato crescendo senza arresti, come è possibile osservare in figura 1.6. In particolare il tasso medio annuo di crescita della potenza è stato del 15,4%.

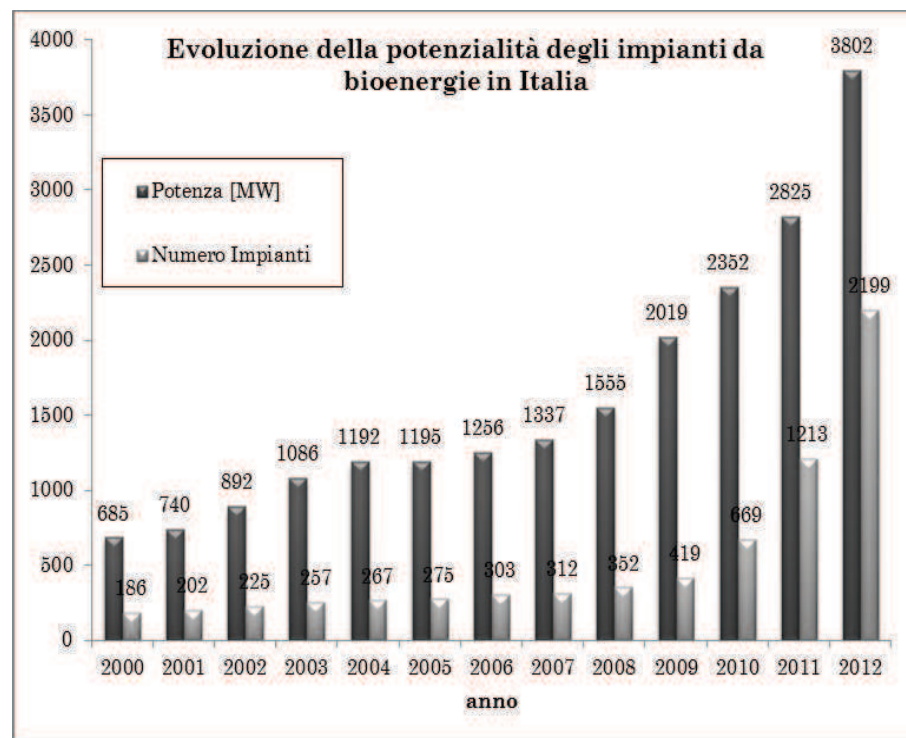


Figura 1.6. Evoluzione della potenza e della numerosità degli impianti a bioenergie in Italia – anni 2000-2012
(Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

L'aumento complessivo della potenza è accompagnato però da una diminuzione della potenza del singolo nuovo impianto, infatti dal 2009 in poi si può osservare come la taglia media degli impianti sia diminuita passando da 4,8 MW a 1,7 MW nel 2012 (Tabella 1.12.).

Tabella 1.12. Evoluzione della potenza degli impianti a bioenergie in Italia – anni 2005-2012 (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

Taglia media MW	Anno di riferimento							
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
$P \leq 1$ MW	0,6	1,0	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7
$1\text{MW} \leq P \leq 10$ MW	3,1	4,2	2,9	2,9	3,3	3,4	3,3	3,2
$P > 10$ MW	21,6	21,5	23,2	23,4	27,4	28,0	28,6	27,4
Bioenergie	4,3	4,1	4,3	4,4	4,8	3,5	2,3	1,7

In figura 1.7 si riporta la distribuzione del numero di impianti a bioenergie in base alla classe di potenza. La maggioranza degli impianti ha una potenza variabile tra i 200 kW e 1 MW.

In tabella 1.13. si riporta il contributo delle varie regioni italiane alla produzione energetica suddiviso per tipologia di bioenergia utilizzata.

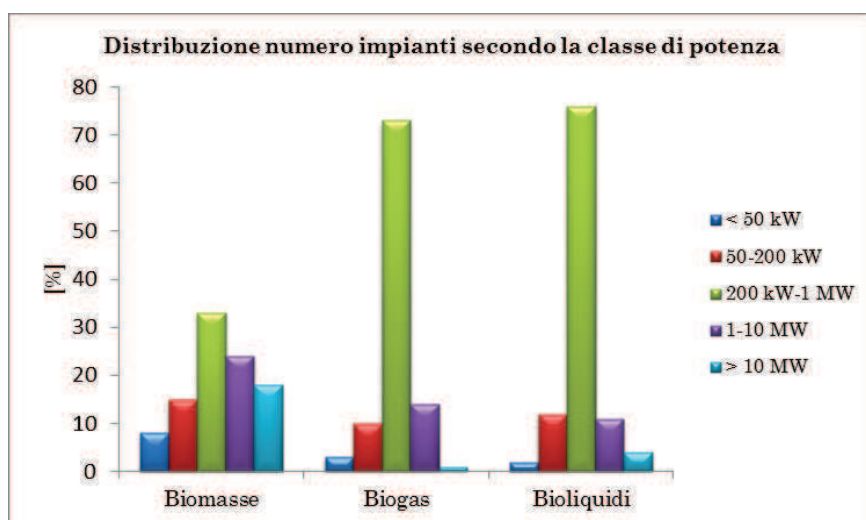


Figura 1.7. Distribuzione del numero di impianti a bioenergia in base alla classe di potenza – anno 2012 (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

Tabella 1.13. Contributo della Regioni italiane alla produzione energetica per tipologia di bioenergia – anno 2012 (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

Regione	RSU bio [GWh]	Altre Biomasse [GWh]	Biogas [GWh]	Bioliquidi [GWh]	Totale bioenergie [GWh]
Piemonte	3,5	248,0	631,5	40,5	923,5
Valle d'Aosta	0	0	8,0	0	8,0
Lombardia	961,7	245,2	1593,1	133,0	2933,0
Trentino Alto Adige	11,1	52,0	62,7	70,3	196,0
Veneto	141,2	363,4	572,0	60,3	1136,9
Friuli Venezia Giulia	54,0	22,6	143,7	64,2	284,6
Liguria	0,5	0	125,8	0	126,3
Emilia Romagna	302,2	441,9	658,9	328,2	1731,2
Toscana	71,4	8,3	149,5	124,7	353,9
Umbria	0	1,3	48,8	4,3	54,3
Marche	0,4	0	105,8	3,5	109,7
Lazio	176,8	94,8	175,0	82,2	528,9
Abruzzo	0,2	10,5	47,9	0,6	59,2
Molise	46,5	69,0	15,7	0,1	131,4
Campania	306,1	13,7	56,5	550,7	927,0
Puglia	27,6	76,8	84,3	1281,7	1470,5
Basilicata	10,2	2,8	2,4	218,5	234,0
Calabria	32,8	461,2	50,3	0	544,2
Sicilia	0	0	69,2	0,4	69,6
Sardegna	30,2	457,3	18,9	158,1	664,5
ITALIA	2176,3	2569,2	4619,9	3121,5	12486,9

Come facilmente deducibile dai dati precedentemente analizzati, il contributo maggiore è dato dalla Lombardia (23,5% del totale – Figura 1.8.); anche per quanto riguarda l’apporto specifico degli impianti legati ai rifiuti solidi urbani biodegradabili (961,7 GWh pari al 44,2% del totale – Figura 1.9.) e di quelli a biogas (1593,1 GWh, 34,5% del totale – Figura 1.10.). Tuttavia il maggior apporto alla produzione da altre biomasse è dato dalla regione Calabria (461,2 GWh pari al 18% del totale) seguita da Sardegna ed Emilia Romagna (Figura 1.11.), mentre quello da bioliquidi riguarda la regione Puglia (41% del totale nazionale con 1281,7 GWh prodotti – Figura 1.12.).

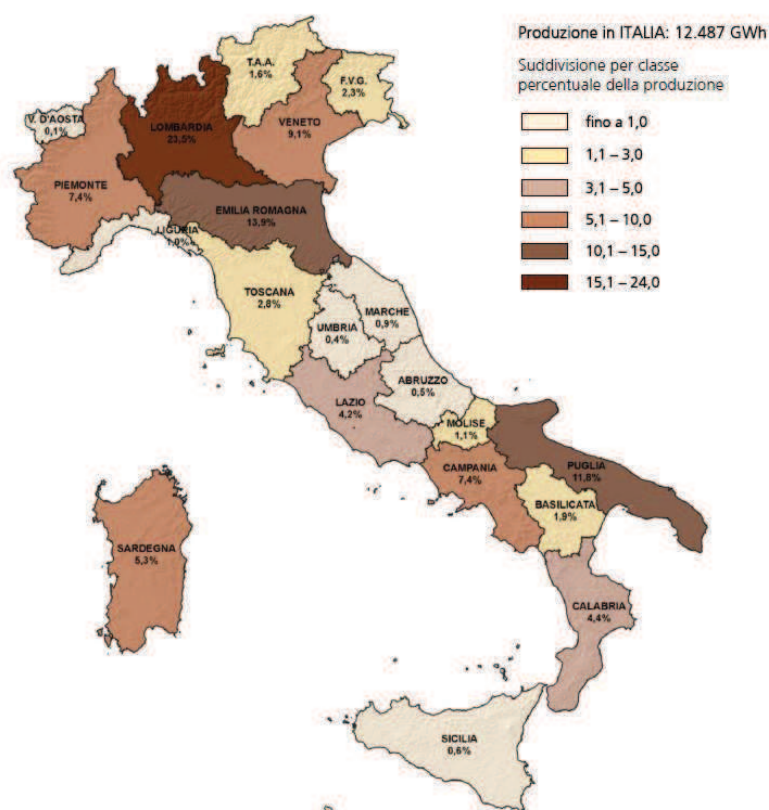


Figura 1.8. Suddivisione per classe percentuale dell'energia prodotta da impianti a bioenergie nelle regioni italiane (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

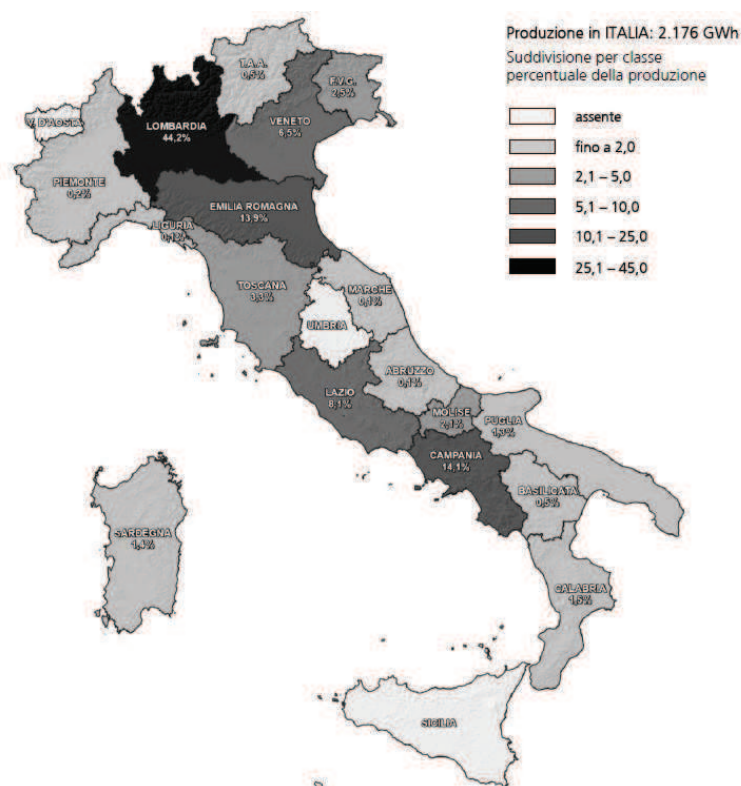


Figura 1.9. Suddivisione per classe percentuale dell'energia prodotta da impianti alimentati dallarazione organica dei rifiuti solidi urbani nelle regioni italiane (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

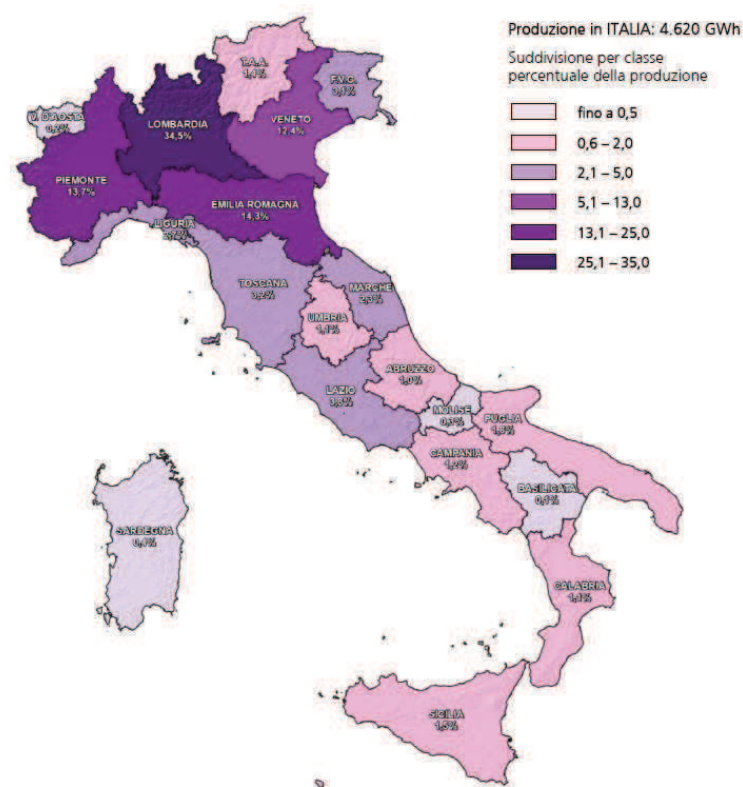


Figura 1.10. Suddivisione per classe percentuale dell'energia prodotta da impianti a biogas nelle regioni italiane (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

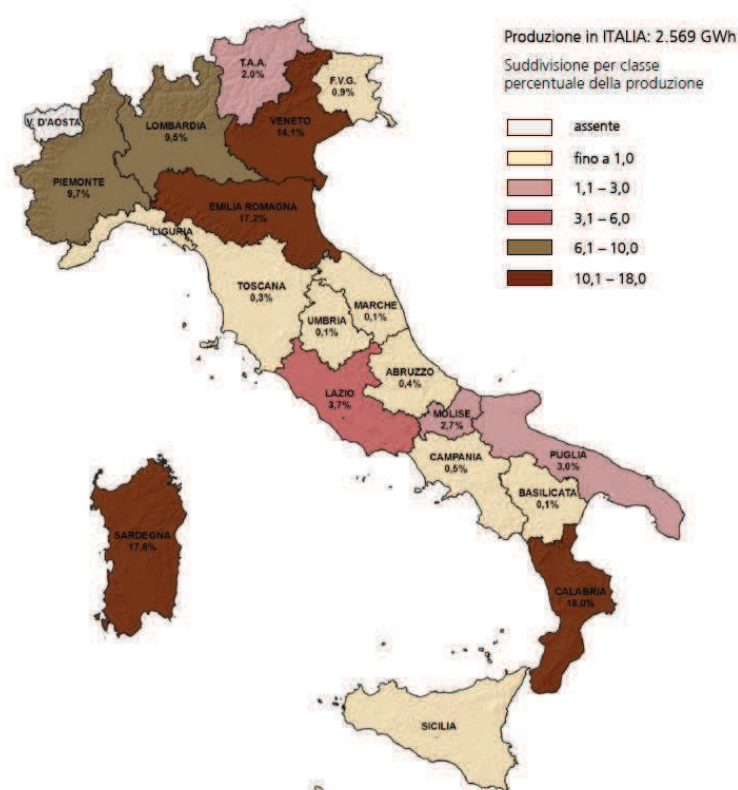


Figura 1.11. Suddivisione per classe percentuale dell'energia prodotta da impianti alimentati da "altre biomasse" nelle regioni italiane (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

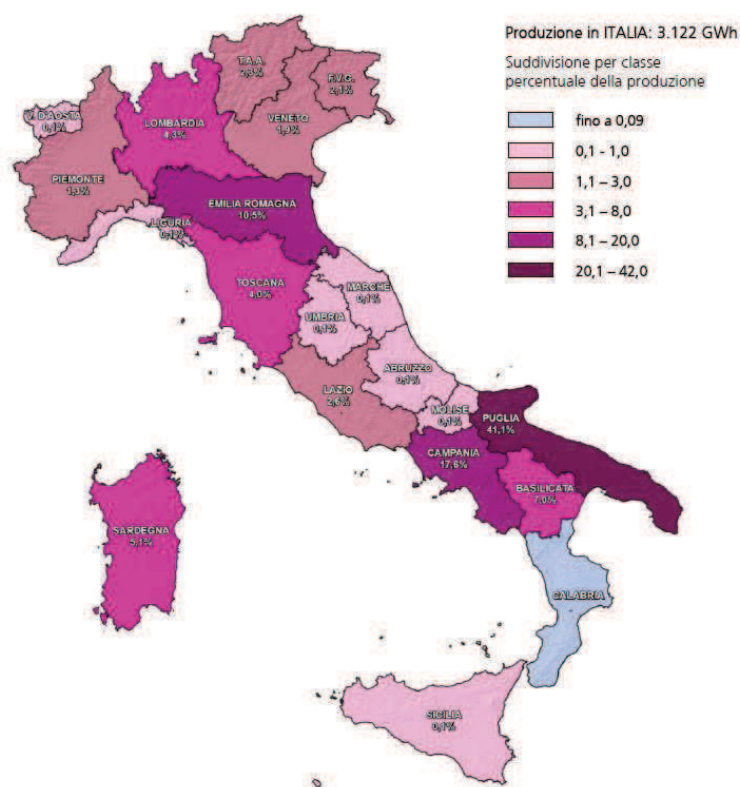


Figura 1.12. Suddivisione per classe percentuale dell'energia prodotta da impianti alimentati da bioliquidi nelle regioni italiane (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

In tabella 1.14. sono riportate le ore di utilizzo degli impianti a bioenergie confrontati con gli altri impianti a FER. Ad eccezione della geotermia, gli impianti a bioenergie sono quelli maggiormente utilizzati.

Tabella 1.14. Ore di utilizzo degli impianti a bioenergia rispetto agli altri impianti a FER – anno 2012 ((Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

Fonte	Ore di utilizzo			
	2009	2010	2011	2012
Idraulica	2774	2862	2531	2322
Eolica	1573	1748	1563	1855
Solare	1163	1195	1325	1312
Geotermica	7355	7110	7324	7243
Bioenergie	3831	3991	3799	3817

Per quanto riguarda la produzione per tipologia di bioenergia è possibile notare come tra il 2002 e il 2009 l'apporto maggiore sia stato quello delle altre biomasse, mentre era praticamente nullo in contributo dei bioliquidi, cresciuto repentinamente tra il 2009 e il 2010, anno in cui ha rappresentato il maggior contributo alle bioenergie. Tra il 2011 e il 2012 invece è cresciuto notevolmente l'apporto del biogas tanto da rappresentare in questi due anni il contributo principale alle bioenergie italiane.

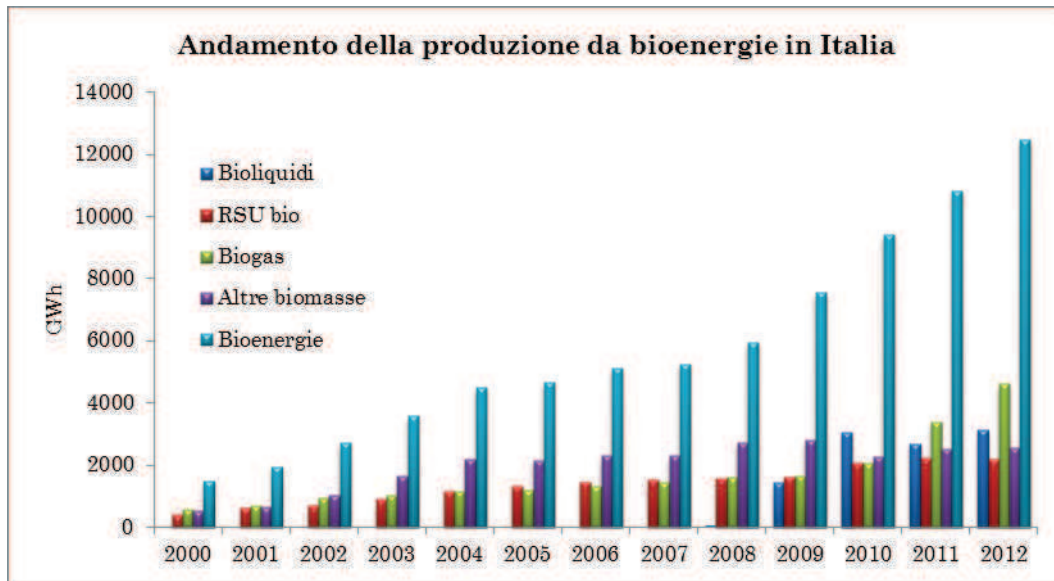


Figura 1.13. Andamento della produzione da bioenergie in Italia per tipologia di bioenergia (Fonte: rapporto statistico sugli impianti a FER - GSE 2012)

Tutti i dati finora analizzati mostrano come le tecnologie di conversione energetica delle biomasse stiano riscontrando un successo crescente negli ultimi anni, grazie anche alle misure intraprese a livello europeo e volte all'incentivazione della diffusione delle FER.

Capitolo 2.

Allestimento del Laboratorio e Caratterizzazione Energetica delle Biomasse

Il presente capitolo riporta l'attività svolta per lo studio della fase di caratterizzazione energetica delle biomasse: predisposizione del laboratorio con descrizione dei macchinari, modalità di esecuzione delle prove e risultati ottenuti dalle analisi.

Al fine di scegliere in modo appropriato il processo di conversione energetica più idoneo per una specifica tipologia di biomassa è infatti opportuno effettuare preliminarmente delle analisi di laboratorio, in particolare l'analisi prossima, l'analisi ultima e le prove calorimetriche. Le proprietà basilari da conoscere sono: contenuto di umidità, rapporto C/N e potere calorifico inferiore. Si riportano i risultati ottenuti dalla caratterizzazione di tutte le biomasse studiate, per le quali si suggeriscono gli impieghi. I tests di laboratorio sono stati eseguiti seguendo scrupolosamente le norme tecniche di riferimento a livello europeo. Parte dei risultati sono stati riportati in pubblicazioni scientifiche.

2.1. L'importanza della caratterizzazione energetica

Al fine di individuare quali biomasse risultano essere le più adatte per una specifica tecnologia di conversione energetica e dunque permettere l'ottimizzazione del processo stesso, è opportuno effettuare una caratterizzazione preliminare delle biomasse da utilizzare, ed identificarne le principali proprietà energetiche, le quali influiscono notevolmente sulla scelta della tipologia di processo.

Le principali caratteristiche in termini di energia vengono individuate per mezzo delle seguenti procedure di analisi (Mc Kendry, 2009c; Telmo *et al.*, 2010):

- analisi prossima (umidità, ceneri e contenuto di sostanze volatili),
- analisi ultima (contenuto di C, H, N e O),
- calorimetria (potere calorifico).

Per questo motivo si è voluto allestire presso in CIRDER (Centro Interdipartimentale di Ricerca e Diffusione delle Energie Rinnovabili) di Orte un laboratorio di caratterizzazione energetica delle biomasse.

La fase di predisposizione del laboratorio è durata circa un anno ed è cominciata con uno studio delle procedure di analisi, sono state individuate ed acquistate delle norme tecniche di riferimento valide a livello internazionale e rese disponibili in Italia dall'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI). Al fine di permettere un confronto tra i risultati dei test effettuati in laboratori differenti, è in fatti fondamentale seguire delle procedure di analisi standardizzate. In particolare, nel presente studio, sono stati tenuti in considerazione gli Standards del Comitato Europeo di Standardizzazione - European Committee for Standardization (CEN) - l'unica organizzazione europea riconosciuta, in accordo alla Direttiva 98/34/CE, per la pianificazione, la redazione e l'adozione degli Standards Europei:

- EN 14774-1:2009 "Solid biofuels. Determination of moisture content, oven dry method. Part 1: total moisture, reference method".
- EN 14774-2:2009 "Solid biofuels. Determination of moisture content, oven dry method. Part 2: total moisture, simplified method".
- EN 14774-3:2009 "Solid biofuels. Determination of moisture content, oven dry method. Part 3: moisture in general analysis sample".
- EN 14775:2009 "Solid biofuels: Determination of Ash content".
- EN 15104:2011 "Solid biofuels: determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. Instrumental methods."
- EN14918:2009 "Solid biofuels: determination of calorific value".
- EN 15148 "Solid biofuels: determination of the solid volatile matter".

Si noti che, per quanto riguarda le sopra citate norme tecniche, in quanto coperte da copyright, nel presente lavoro non è stato possibile riportare le procedure in modo completo.

2.2. Attrezzatura di laboratorio

A partire dai requisiti stabiliti dalle norme tecniche di riferimento, sono stati individuati i macchinari necessari e messe a punto le procedure di laboratorio per l'esecuzione delle prove

presso la sede di Orte del CIRDER (Centro Interdipartimentale di Ricerca e Diffusione delle Energie Rinnovabili) (Figure 2.1. e 2.2.)



Figura 2.1. Ingresso della sede del CIRDER, via Cavour 23, Orte (VT).

Figura 2.2. Laboratorio di caratterizzazione energetica delle biomasse del CIRDER.

Tutta la strumentazione è stata individuata ed installata seguendo accuratamente le indicazioni di ACCREDIA, l'ente italiano di accreditamento, al fine di mettere le basi per l'accreditamento del laboratorio per il quale sono state presentate le prime richieste nel 2013.

2.2.1. Stufa, crogioli e Forno a Muffola

In accordo alle Norme Tecniche EN 14774 parti 1, 2 e 3, riferite alla determinazione del contenuto totale di umidità su base secca e su base umida e all'umidità di riferimento del campione generale di analisi, è stata acquistata una stufa Digitheat P Selecta (Figura 2.3. e 2.4.). Tale stufa è adatta per operazioni di essiccazione e sterilizzazione a temperature regolabili tra i 40°C e i 250 °C; la distribuzione del calore all'interno avviene per convezione naturale; la stufa è dotata di regolatore elettronico digitale della temperatura, con sonda pt100, e del tempo di utilizzo (Manuale Utente Digitheat).



Figura 2.3. e 2.4. Stufa a convezione naturale per essiccazione Digitheat, in grado di mantenere la temperatura costante a (105 ± 2) °C, utilizzabile per la determinazione del contenuto totale di umidità e del contenuto di umidità del campione generale d'analisi.

Sono inoltre state acquistate delle vaschette in alluminio di medie e piccole dimensioni, utili per le analisi del contenuto totale di umidità, e dei crogioli in ceramica con coperchio

necessari per la determinazione del contenuto di umidità del campione generale di analisi (Figure 2.5. e 2.6).



Figura 2.5. Crocioli di ceramica per la determinazione dell'umidità del campione generale di analisi e delle ceneri.

Figura 2.6. Vaschette in alluminio con campioni per la determinazione del contenuto totale di umidità della biomassa.

2.2.2. Attrezzatura per la preparazione del campione

La preparazione del campione è un'operazione necessaria per diverse tipologie di prove (umidità relativa del campione generale di analisi, potere calorifico, contenuto in ceneri, contenuto di carbonio, idrogeno e azoto). Per tale operazione il laboratorio è stato attrezzato con i seguenti strumenti: un mulino a taglienti Retsch Tipo SM100, un setacciatore Retsch AS 200 Control.

Il mulino a taglienti SM100 ad elevata potenza serve per la macinazione continuativa di materiali elastici e fibrosi e di miscele di prodotti. L'apparecchiatura non è però adatta alla macinazione di materiali bagnati o umidi. Per tale ragione la biomassa da caratterizzare viene sempre essiccata, anche parzialmente, prima di essere macinata. La particolare struttura degli utensili di taglio, in abbinamento con il sistema di azionamento, è in grado di assicurare una macinazione rapida ed efficiente senza sollecitazioni perturbatrici del materiale da frantumare (Manuale Utente Retsch SM100) (Figure 2.7. e 2.8.).

Il setacciatore AS 200 Control è progettato per setacci analitici con diametro dai 100 ai 203 mm. Ha un'elevata capacità di carico, fino a 3 kg di materiale da setacciare, ripartibile in un unico ciclo operativo. Per i processi di setacciatura più ricorrenti con le stesse condizioni

operative, è possibile memorizzare 9 combinazioni di parametri direttamente sul setacciatore. Per risultati di setacciatura perfettamente riproducibili, il setacciatore AS 200 Control consente l'impostazione dell'accelerazione del fondo vagliante indipendentemente dalla frequenza di rete invece dell'ampiezza di vibrazione (Manuale utente Retsch AS 200 Control) (Figure 2.9. e 2.10.). Sono stati acquistati setacci con apertura variabile tra 1 mm e 5 mm, tuttavia per le prove di caratterizzazione delle biomasse è necessario che le particelle abbiano dimensioni massime di 1 mm.

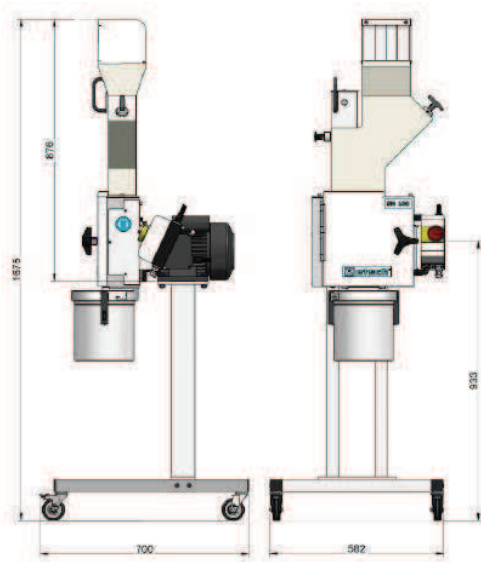


Figura 2.7. Mulino a taglienti Retsch SM100 per la fase di preparazione del campione (Manuale Utente Retsch SM100).

Figura 2.8. Mulino a taglienti Retsch SM100, foto laboratorio.



Figura 2.9. Setacciatore Retsch AS 200 Control per la fase di preparazione del campione (Manuale Utente Retsch AS 200 Control)

Figura 2.10. Setacciatore Retsch AS 200 Control, foto laboratorio.

Per la determinazione del contenuto in ceneri della biomassa, in accordo alla Norma Tecnica EN 14775:2009, è stato necessario attrezzare il laboratorio con un Forno a Muffola ME320 con le caratteristiche riportate in Tabella 2.1 (Figure 2.11. e 2.12.).

Tabella 2.1. Dati tecnici forno a Muffola ME320.

Dati tecnici	
Temperatura massima	1100°C
Volume interno	9,5 l
Dimensione esterna	(h) 650 x (l) 500 x (p) 750 mm
Peso strumento	85 kg
Potenza	4 kW
Alimentazione	230 V/50 Hz

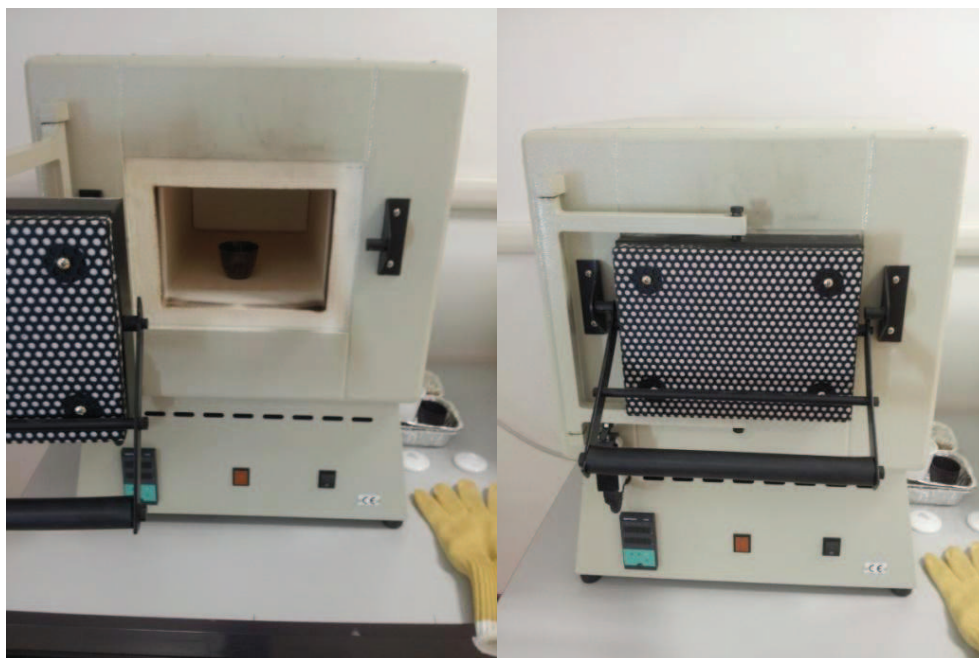


Figure 2.11 e 2.12. Forno a muffola per la determinazione del contenuto in ceneri e delle sostanze volatili.

2.2.3. Analizzatore CHN

Per la determinazione del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto è stato installato il macchinario LECO CHN 2000, uno strumento in grado di misurare il contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto di un'ampia varietà di composti organici attraverso l'analisi dei gas derivanti da un processo di combustione (Figure 2.13., 2.14. e 2.15.). Il processo di combustione converte ogni elemento di carbonio, idrogeno e azoto presente nella biomassa in gas come CO₂, H₂O, N₂ e NO_x. Questi gas vengono poi fatti passare attraverso la cella a infrarossi per determinare il contenuto di carbonio e idrogeno ed in una cella a conducibilità termica per determinare il contenuto di N₂. La sorgente infrarossa (IR) è costituita da un filo di

nicelcromo resistente al riscaldamento a 850°C. La sorgente IR emette energia visibile oltre alle lunghezze d'onda dello spettro infrarosso. La CO₂, per il caso del carbonio - o l'H₂O per il caso dell'idrogeno – assorbe l'energia IR ad una specifica lunghezza d'onda. L'energia della sorgente IR viene assorbita mentre il gas passa nella cella, impedendo che essa raggiunga il rilevatore di IR. Tutta la restante energia IR viene evitato che raggiunga il rilevatore IR tramite un filtro a banda stretta. A causa della lunghezza d'onda del filtro, l'assorbimento dell'energia infrarossa può essere attribuito alla sola CO₂ (o H₂O). La concentrazione di CO₂ (o H₂O) viene rilevata come livello di energia misurato al rilevatore. Sono presenti due celle a IR, una per la CO₂ e l'altra per l'H₂O (Manuale Utente LECO CHN 2000).



Figura 2.13. Bombole di ossigeno ed elio necessarie per il funzionamento del macchinario CHN 2000.

Figura 2.14. Macchinario Leco-CHN 2000 .

Figura 2.15. Dettaglio del dispositivo di caricamento dei campioni nel macchinario.

La cella a conducibilità termica ha la capacità di rilevare le differenze nella conducibilità termica dei gas.

Quando il flusso di gas passa attraverso la cella IR, la risposta della cella non è lineare. Un'equazione programmata linearizza la risposta tra la misura osservata e quella teorica di carbonio e idrogeno, permettendo una accurata misurazione. Viene fatta dunque una integrazione della risposta della cella IR per determinare la misurazione. La calibrazione quindi compensa la differenza tra l'elemento totale misurato e la reale concentrazione dell'elemento.

Ci sono tre tipi di curve di calibrazione da poter utilizzare in questo strumento: lineare, quadratica e cubica. Queste curve vengono utilizzate per creare la migliore calibrazione per un numero selezionato di campioni. Per stabilire la calibrazione più appropriata è necessario effettuare una serie di analisi usando la calibrazione standard per vari valori di peso del campione (50, 100, 150, 200, 300 e 400 mg), effettuando da 3 a 5 prove per ogni valore di peso. A tal punto è possibile fare la calibrazione lineare (Figura 2.16.) che matematicamente può essere rappresentata come segue:

$$\text{Carbonio_o_Idrogeno} = b \cdot \text{area} + a \quad (9)$$

Dove:

b è un coefficiente generato dal software che indica la pendenza della retta;

a è il bianco, cioè l'intercetta.

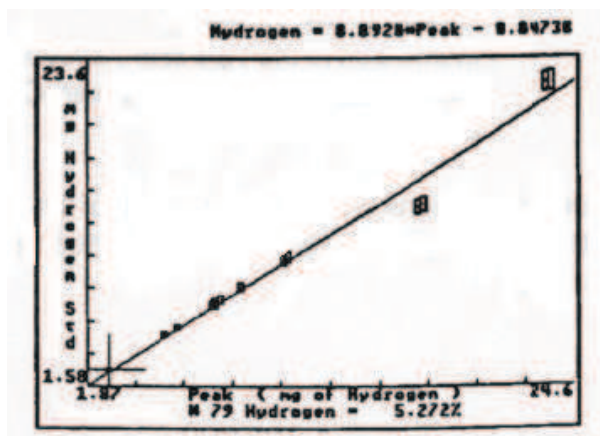


Figura 2.16. Interpolazione lineare per calibrazione CHN (Manuale Utente CHN 2000)

Tutti i punti della calibrazione devono trovarsi sopra o molto vicini alla curva. Generalmente la curva lineare calibra accuratamente la maggior parte dei campioni.

Se il trend invece si discosta dalla linea, è necessario calibrare usando una curva di calibrazione di ordine superiore. Se i punti individuati dalle prove tendono verso una direzione, potrebbe essere appropriata una calibrazione quadratica (Figura 2.17).

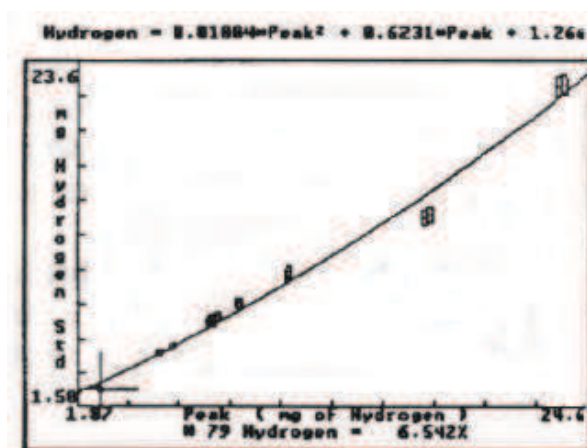


Figura 2.17. Interpolazione quadratica per calibrazione CHN 2000 (Manuale Utente CHN 2000)

La calibrazione quadratica è di secondo ordine e può essere matematicamente rappresentata come segue:

$$\text{Carbonio_o_Idrogeno} = c \cdot \text{area}^2 + b \cdot \text{area} + a \quad (10)$$

Dove:

c è un coefficiente generato dal software che approssima bene la pendenza della linea, permettendogli di curvare e fornire un migliore adattamento agli standards scelti.

Se invece l'andamento dei punti per i campioni analizzati si sviluppa in più di una direzione, è maggiormente appropriato effettuare una calibrazione cubica (Figura 2.18). La calibrazione cubica è di terzo ordine e può essere rappresentata matematicamente come segue:

$$\text{Carbonio_o_Idrogeno} = d \cdot \text{area}^3 + c \cdot \text{area}^2 + b \cdot \text{area} + a \quad (11)$$

Dove:

d è un coefficiente generato dal software che approssima bene la pendenza della linea, permettendogli di curvare in due direzioni diverse e fornire una migliore interpretazione degli standards scelti.

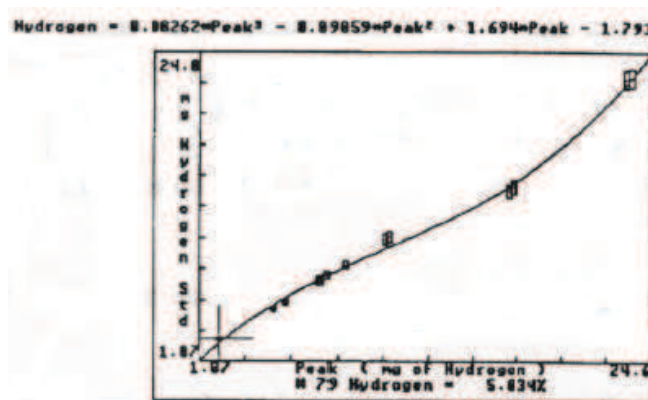


Figura 18. Interpolazione cubica per calibrazione CHN 2000 (Manuale Utente CHN 2000)

In breve, il funzionamento del macchinario si basa sul seguente principio: il campione viene bruciato alla temperatura di 900°C ed in presenza di ossigeno per un intervallo temporale di 2-6 minuti; di conseguenza viene trasformato nei prodotti gassosi risultanti dalla combustione (CO_2 , H_2O , N_2 , NO_x) ed in ceneri. Tutti questi prodotti vengono trasportati, per mezzo di un flusso di elio, attraverso un tubo in rame riscaldato a 750°C nel quale l' NO_x viene ridotto in N_2 e O_2 . Inoltre tutti i prodotti della combustione che potrebbero interferire con le analisi successive vengono rimossi. Le frazioni in massa di CO_2 , H_2O e N_2 vengono analizzate grazie alla procedura di analisi interna precedentemente descritta. La calibrazione dello strumento è stata fatta con il campione standard di EDTA fornito dalla Leco.

2.2.4. Il calorimetro

Per quanto riguarda la determinazione del potere calorifico, è stato attrezzato il laboratorio con un Calorimetro Parr 6200 (Figure 2.17 e 2.18).

La calorimetria è la scienza della misurazione delle quantità di calore. Gli strumenti utilizzati per tali misurazioni sono noti come calorimetri. Lo strumento standard per la misurazione del potere calorifico di campioni di combustibili solidi e liquidi è il calorimetro a bomba di ossigeno. Il potere calorifico può essere definito in generale come il numero di unità di calore liberate da un'unità di massa di un campione quando brucia in presenza di ossigeno in un recipiente a volume costante. In questa reazione il campione e l'ossigeno si trovano all'inizio alla stessa temperatura ed i prodotti della combustione sono più freddi di pochi gradi rispetto alla temperatura iniziale, inoltre il vapor d'acqua formato viene condensato allo stato liquido. Una definizione più esatta considera le temperature alle quali la reazione comincia e finisce. Tuttavia, in genere, la differenza è talmente irrisoria da poter essere trascurata. Il termine potere calorifico, come misurato nel calorimetro a bomba, indica il calore liberato dalla combustione di tutto il carbonio e l'idrogeno con l'ossigeno per formare CO_2 e H_2O , incluso il calore liberato dall'ossidazione di altri elementi che possono essere presenti nel campione, come lo zolfo (Manuale Utente Calorimetro Parr 6200).



Figure 2.19 e 2.20. Calorimetro Parr 6200 per la determinazione del potere calorifico superiore.

Figura 2.21. Bomba di Mahler e crogiolo.

Il calore di combustione determinato in un calorimetro a bomba d'ossigeno viene misurato tramite una procedura sostitutiva con la quale il calore ottenuto dal campione viene confrontato con il calore ottenuto dalla combustione di un quantitativo simile di acido benzoico. Queste misurazioni sono ottenute bruciando un campione rappresentativo nella bomba in presenza di ossigeno ad alta pressione. L'energia rilasciata da questa combustione viene assorbita dal calorimetro e viene misurata la conseguente variazione di temperatura nel mezzo

di assorbimento (acqua). In qualsiasi calorimetro a bomba di combustione devono essere presenti le seguenti parti principali: la bomba di combustione (o di Mahler) (Figura 2.21), un contenitore (bucket) per trattenere la bomba immersa in un quantitativo noto di acqua, un sistema di miscelazione, una copertura (jacket) per proteggere il bucket da stress termici durante il processo di combustione, un termometro o altri sensori che misurino le variazioni di temperatura all'interno del bucket (Figura 2.22) (Manuale Utente Calorimetro Parr 6200).

La bomba di Mahler è costituita da un resistente contenitore metallico che può essere aperto per inserire il campione, rimuovere i prodotti di combustione e per operazioni di pulizia. Sulla bomba è presente una valvola necessaria per riempire la bomba con l'ossigeno in pressione e per far fuoriuscire i gas di combustione. La bomba è realizzata in cromo-nichel, materiale resistente alla corrosività di alcuni prodotti che si generano durante la combustione.

Il calorimetro Parr 6200 è di tipo isoperibolico. In questa tipologia di calorimetri la temperatura del jacket viene mantenuta costante durante la determinazione, mentre la temperatura del bucket cresce in seguito alla combustione del campione. Si applica poi una piccola correzione per tener conto della perdita di calore che deriva dalla differenza di temperatura tra bucket e jacket.

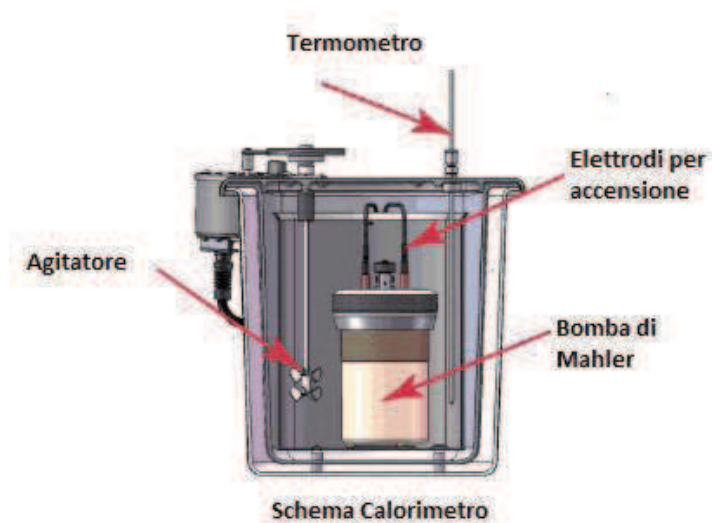


Figura 2.22. Schema interno di un calorimetro (<http://dartmouth.edu>)

Prima di testare nel calorimetro un materiale con un calore di combustione non noto, è necessario determinare l'energia equivalente o capacità termica del calorimetro. Questo valore rappresenta la somma delle capacità termiche di tutti i componenti del calorimetro stesso, cioè principalmente la bomba, il bucket e l'acqua presente nel bucket. Dato che l'esatto quantitativo di ciascun metallo usato nella bomba e nel bucket è molto difficile da determinare e cambia continuamente con l'utilizzo dello strumento, le energie equivalenti vengono determinate empiricamente ad intervalli regolari bruciando un campione di materiale standard, con un calore di combustione noto, sotto condizioni di funzionamento dello strumento controllate e

riproducibili. Per il calorimetro Parr 6200 si utilizza acido benzoico, in quanto brucia completamente in presenza di ossigeno, non è igroscopico ed è disponibile in forma pura (Manuale Utente Calorimetro Parr 6200).

La quantità di calore introdotto dal campione di riferimento viene determinato moltiplicando il calore di combustione del materiale standard (H_{benzoico}) per il peso del campione bruciato (P_{benzoico}). Poi si divide questo risultato per l'incremento di temperatura $\Delta T_{\text{benzoico}}$ prodotto dal test e si ottiene la risultate energia equivalente W del calorimetro (12).

$$W [\text{cal} / ^\circ\text{C}] = \frac{P_{\text{benzoico}} [\text{g}] \cdot H_{\text{benzoico}} [\text{cal} / \text{g}]}{\Delta T_{\text{benzoico}} [^\circ\text{C}]} \quad (12)$$

Una volta determinata l'energia equivalente del calorimetro, lo strumento è pronto per testare i nuovi campioni. I campioni, di peso noto (P_{campione}), vengono bruciati ed il risultante incremento di temperatura ($\Delta T_{\text{campione}}$) viene misurato e registrato. Il quantitativo di calore ottenuto per ogni campione viene poi determinato moltiplicando l'incremento di temperatura osservato per l'energia equivalente del calorimetro W . Poi, dividendo questo risultato per il peso del campione, si ottiene il potere calorifico del campione per l'unità di peso H_g (13).

$$H_g [\text{cal} / \text{g}] = \frac{\Delta T_{\text{campione}} [^\circ\text{C}] \cdot W [\text{cal} / ^\circ\text{C}]}{P_{\text{campione}} [\text{g}]} \quad (13)$$

È necessario considerare che la combustione del filo metallico utilizzato nella prova per innescare la reazione di combustione (il filo viene inserito per collegare gli elettrodi con il campione da analizzare), contribuisce allo sviluppo di calore aggiuntivo rispetto a quello del campione. Dato che il quantitativo di filo bruciato può variare da test a test, è necessario applicare una correzione manuale ad ogni test effettuato.

2.2.5. Bilance

Per l'esecuzione di tutte le prove sono state acquistate due bilance: una *OHAUS Adventurer Pro* e una *METTLER TOLEDO XS Excellence* (Figure 2.23 e 2.24.).

La prima è in grado di pesare con una precisione di 0,1 g e viene utilizzata soltanto per le prove di determinazione del contenuto totale di umidità dei campioni che vengono eseguite su quantitativi di campione dell'ordine del centinaio di grammi. Mentre la seconda bilancia citata è in grado di pesare con una precisione di 0,1 mg e viene utilizzata per tutte le altre prove per le quali il quantitativo di campione utilizzato è molto piccolo (dell'ordine di 1 g).



Figura 2.23. Bilancia OHAUS Adventurer Pro con precisione 0,1 g.

Figura 2.24. Bilancia METTLER TOLEDO XS Excellence con precisione 0,1 mg.

Per entrambe le bilance è stato richiesto un certificato di taratura che è stato rilasciato il 13 settembre 2012 da un ente esterno. Tale certificato è fondamentale per la richiesta di accreditamento del laboratorio ad ACCREDIA.

2.3. Predisposizione delle procedure di analisi

È stata predisposta una procedura di registrazione del campione e di esecuzione delle prove ben definita e adatta anche ai requisiti di ACCREDIA per l'accREDITAMENTO del laboratorio del CIRDER come laboratorio di prova.

Ogni campione che giunge in laboratorio deve essere preferibilmente sigillato al momento del prelievo in modo da conservare il più possibile inalterate le condizioni iniziali di umidità. Il quantitativo minimo di campione per poter eseguire accuratamente tutte le prove di caratterizzazione è di almeno 500 g. Il campione viene registrato su una “scheda di accettazione del campione” (Figura 2.25) ed inserito mensilmente nel registro campioni.

LABORATORIO DI CARATTERIZZAZIONE ENERGETICA DELLE BIOMASSE

CIRDER (Centro Interdipartimentale di Ricerca e Diffusione delle Energie Rinnovabili)

SCHEDA DI ACCETTAZIONE DEL CAMPIONE

Data

N° SCHEDA DI ACCETTAZIONE	
ATTRIBUZIONE CODICE CAMPIONE	
SPECIE CAMPIONE	
TIPOLOGIA CAMPIONE	
DATA CAMPIONAMENTO	
LUOGO CAMPIONAMENTO	
PROVINCIA	
CONSEGNA TO DA	
CONSERVAZIONE CAMPIONE	
QUANTITÀ	
CARATTERISTICHE PARTICOLARI	
DATA PRESUNTA CONSEGNA	
RISULTATI	
PROVE RICHIESTE	☐ contenuto di umidità ☐ contenuto in ceneri ☐ potere calorifico ☐ contenuto di C,H,N ☐ digestione anaerobica

1 CIRDER – CENTRO INTERDIPARTIMENTALE DI RICERCA E DIFFUSIONE DELLE ENERGIE RINNOVABILI
VIA CAVALOUR 23, ORTE
TEL. 0781 - 401343

Figura 2.25. Scheda di accettazione del campione presso il laboratorio del CIRDER.

Le principali informazioni contenute nella scheda di accettazione del campione sono le seguenti:

- data di consegna del campione;
- numero della scheda di accettazione: composto dalla lettera A più il numero progressivo annuale del campione e l'anno di riferimento (es. A9/2013);
- codice del campione: composto dal numero progressivo annuale del campione, le prime tre lettere della descrizione del tipo di campione e la data di registrazione (es. 09NOC130512);
- specie e tipologia di campione;
- data e luogo di campionamento;
- modalità di conservazione con cui è pervenuto il campione;
- quantità
- eventuali caratteristiche particolari;
- prove da effettuare.

Ogni campione, una volta giunto in laboratorio, viene diviso in due parti. Una parte viene sottoposta ad essiccazione per la prova di determinazione dell'umidità totale e successivamente utilizzato per la determinazione del contenuto in ceneri e del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto. Una seconda parte viene utilizzata per la determinazione del

potere calorifico, tal quale o dopo essiccazione parziale a temperatura ambiente nel caso di biomasse particolarmente umide.

2.4. Analisi Prossima

La fase di analisi prossima permette di determinare il contenuto di umidità su base secca e su base umida, il contenuto in ceneri e quello di sostanze volatili.

2.4.1. Contenuto totale di umidità

Il contenuto di umidità o contenuto d'acqua rappresenta la quantità di acqua contenuta nella biomassa. Al fine di determinare la percentuale di umidità presente, sarebbe stato possibile utilizzare diverse metodologie (Samuelsson *et al.*, 2006), tuttavia nel presente studio sono state considerate le procedure fornite dalle norme tecniche EN14774-1:2009 e EN14774-3:2009.

Ogni campione è stato sottoposto alla determinazione del contenuto totale di umidità al fine di valutare il contenuto d'acqua reale del campione al momento del prelievo (EN14774 part 1). Per questo motivo è preferibile preservare le condizioni originali del campione chiudendolo in un piccolo contenitore sigillato o in una busta di plastica prima di inviarlo al laboratorio per le analisi. Ovviamente, non sempre questo valore rappresenta il contenuto di umidità al momento dell'utilizzazione energetica, in quanto molte biomasse, saranno soggette ad una fase di stoccaggio prima di essere impiegate nell'impianto e ciò produrrà una riduzione del contenuto di umidità, in particolare nel caso di impiego di processi termochimici.

Il campione, in quantitativo di 300 g, viene posizionato in una vaschetta di alluminio e viene essiccato in una stufa a temperatura di $(105 \pm 2)^\circ \text{C}$ fino al raggiungimento della costanza in massa.

Il tempo di essiccazione può dipendere da diversi fattori, come la dimensione delle particelle del campione, oppure i ricambi d'aria nella stufa, ma, il tempo non dovrebbe eccedere le 24 ore al fine di evitare la perdita delle sostanze volatili.

La costanza in massa è definita come una variazione non maggiore dello 0,2% della perdita di massa totale durante un successivo periodo di riscaldamento di 60 minuti. Per questa prova è necessario pesare il campione con una bilancia con precisione di 0,1 g.

Il contenuto di umidità totale su base umida M_{ar} viene calcolato con specifica formula presente in normativa, considerando, quando necessario, anche la massa in grammi dell'umidità associata all'imballaggio del campione alla consegna e la massa della vaschetta di riferimento.

Successivamente, l'umidità totale su base secca U_d può essere calcolata come segue (14) :

$$U_d = \frac{M_{ar}}{100 - M_{ar}} \times 100 \quad (14)$$

Dove:

M_{ar} è il contenuto di umidità su base umida [%];

U_d è il contenuto di umidità su base secca [%];

A volte il campione ha bisogno di essere pre-essiccato poiché la biomassa deve essere sottoposta alla fase di preparazione del campione prima dell'esecuzione di alcune prove, come ad esempio la determinazione del potere calorifico, che prevede la macinazione del campione nel mulino a taglienti. In questi casi, il contenuto totale di umidità su base umida può essere calcolato andando a sommare l'umidità della pre-essiccazione a quella determinata successivamente secondo le relazioni riportate nella norma tecnica di riferimento.

2.4.2. Contenuto di umidità nel campione generale di analisi

Un test fondamentale consiste nella determinazione dell'umidità di riferimento del campione generale di analisi M_{ad} . Questa prova deve essere effettuata contemporaneamente alla misurazione di alcune altre proprietà della biomassa, infatti il risultato di questo test viene utilizzato per calcolare l'effettiva umidità del campione impiegato per l'esecuzione delle altre prove; dunque si procede alla correzione della proprietà determinata tramite il contenuto di umidità effettivo del campione in quel momento. In particolare il valore ottenuto sarà importante per correggere il potere calorifico, il contenuto di sostanze volatili, le ceneri ed i risultati dell'analisi ultima. Infatti, le piccole particelle di biomassa sono molto igroscopiche ed il loro contenuto d'acqua varia facilmente in funzione dell'umidità dell'ambiente circostante, pertanto, durante i tests eseguiti, il contenuto di umidità del campione generale di analisi M_{ad} è stato determinato sempre in contemporanea con il contenuto in ceneri, le sostanze volatili e le prove sul CHN.

Per eseguire correttamente il test, il campione deve essere preventivamente sminuzzato con un mulino a coltelli e passato al setaccio con apertura 1 mm.

Ogni campione di analisi, in quantità di $(1 \pm 0,1)$ g, deve essere essiccato a temperatura di (105 ± 2) °C fino al raggiungimento della costanza in massa. Il campione deve essere posizionato in un crogiolo con un coperchio e, per ogni campione, sono necessarie almeno due determinazioni. La costanza in massa è definita come una variazione inferiore a 1 mg in massa durante un successivo periodo di riscaldamento di 60 minuti a una temperatura di (105 ± 2) °C. Generalmente il tempo di essiccazione per questa prova è di 2 o 3 ore. Dato il bassissimo peso

del campione, la bilancia utilizzabile per le pesate per una prova di questo tipo deve avere una precisione di 0,1 mg. Il contenuto di umidità nel campione generale di analisi può essere infine calcolato usando la relazione prevista dalla norma tecnica di riferimento.

2.4.3. Contenuto in ceneri

Il contenuto in ceneri su base secca rappresenta la massa di residui inorganici rimanenti dopo la combustione di una biomassa sotto specifiche condizioni, espressa come percentuale di massa su base secca.

Per quanto riguarda le modalità di determinazione di questa fondamentale proprietà, il campione deve essere macinato con un mulino a coltelli e passato al setaccio di apertura 1 mm. I crogioli devono essere precedentemente riscaldati in un forno a muffola a $(550 \pm 10)^\circ\text{C}$ di temperatura per almeno 60 minuti. Infine, una quantità di campione di $(1 \pm 0,1)$ g deve essere riscaldata nel forno a muffola a due diversi livelli di temperatura: 250°C e $550 \pm 10^\circ\text{C}$. Queste temperature devono essere raggiunte nei tempi stabiliti dalla norma tecnica di riferimento EN 14775:2009, la quale fissa anche gli intervalli di tempo per i quali tali temperature devono essere mantenute costanti. Per ogni tipologia di campione è necessario effettuare almeno due determinazioni.

Il contenuto in ceneri su base secca del campione, espresso come percentuale in massa su base secca, può essere calcolato usando la relazione contenuta nella norma tecnica, in funzione della massa del crogiolo vuoto, della massa del crogiolo più il campione e della massa del crogiolo più le ceneri. I risultati devono essere espressi come la media delle due determinazioni.

2.4.4. Contenuto di sostanze volatili

Le sostanze volatili rappresentano quei prodotti, esclusa l'umidità, che fuoriescono dalla biomassa, come gas o vapori, e che possono essere determinati come perdita in massa in condizioni standardizzate. Più in dettaglio, esse rappresentano la porzione di combustibile che brucia in forma gassosa; si distinguono dal carbonio fisso, il quale invece rappresenta la porzione di combustibile che brucia in forma solida.

Il campione tritato e passato al setaccio da 1 mm, in quantità di $(1 \pm 0,1)$ g deve essere posizionato in un crogiolo e riscaldato in un forno a muffola alla temperatura di $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ per 7 minuti con una tolleranza di 5 secondi.

Le sostanze volatili V_d su base secca, espresse come percentuale di massa, possono essere calcolate usando la relazione riportata nella norma tecnica di riferimento in funzione della massa del crogiolo più il campione prima e dopo la fase di riscaldamento, eventualmente correggendo il risultato con il contenuto dell'umidità di riferimento del campione generale di analisi.

2.5. Analisi ultima

La fase della cosiddetta analisi ultima riguarda la determinazione del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto della biomassa. I tests di laboratorio sono stati eseguiti con il macchinario Leco CHN 2000 precedentemente descritto.

Il campione da utilizzare nei test deve essere preventivamente macinato con il mulino a coltelli e passato al setaccio di apertura 1 mm. Un quantitativo di campione di circa 0,150 g viene utilizzato per l'esecuzione del test.

Il contenuto di ossigeno non viene misurato dal macchinario a disposizione, ma può essere facilmente calcolato utilizzando alcune relazioni empiriche che sottraggono i vari componenti dal 100% (Garcia-Perez *et al.*, 2007; Naik *et al.*, 2010):

$$O = 100 - (C + N + H + S) \quad (15)$$

Lo strumento Leco CHN 2000 non permette di misurare il contenuto di zolfo nel campione, tuttavia, dato che quest'ultimo è presente in quantità minime nelle biomasse, si è deciso di utilizzare valori di letteratura per questo elemento, semplicemente al fine di calcolare una percentuale approssimativa di ossigeno tramite la relazione (15). Pertanto i dati riguardanti il contenuto di zolfo sono stati desunti da pubblicazioni scientifiche, come quella di Roberto Garcia per i valori relativi agli ulivi, agli alberi di kiwi, ai castagni, ai meli, ai ciliegi ed ai gusci di nocciola (Garcia *et al.*, 2012); sono stati ricavati invece dalle pubblicazioni di Yao Bin Yang gli intervalli di variazione dei contenuti di zolfo delle altre biomasse analizzate (Yang *et al.*, 2005).

I contenuti su base secca di C, H e N possono essere calcolati, come media di ripetute determinazioni, grazie alle equazioni riportate nella norma tecnica di riferimento EN 15104:2011 e in funzione dell'umidità di riferimento del campione generale di analisi.

2.6. Potere calorifico

Il potere calorifico di un combustibile è definito come il quantitativo di calore sviluppato quando una unità in peso (o volume nel caso di un gas) del combustibile viene completamente bruciata ed i prodotti della combustione vengono raffreddati ad una temperatura standard di 15°C.

Generalmente si considerano due tipologie di potere calorifico: il Potere Calorifico Superiore PCS – o Higher Heating Value (HHV) – ed il Potere Calorifico Inferiore PCI – o Lower Heating Value (LHV). La differenza tra le due tipologie di poteri calorifici è legata al calore latente di condensazione del vapore d'acqua prodotto durante il processo di combustione. Si parla di PCS (o HHV) quando tutto il vapore acqueo prodotto durante la combustione viene completamente condensato. Si parla invece di PCI (o LHV) quando l'acqua non è completamente condensata. Il confronto tra i vari combustibili viene generalmente fatto considerando il potere calorifico inferiore.

Il PCS dei biocombustibili solidi può essere determinato secondo la norma tecnica EN 14918:2009 usando un calorimetro. Nel caso di calorimetri isoperibolici, come lo strumento Parr 6200, l'involucro del calorimetro si trova ad una temperatura costante di 30°C. Il calore generato dalla reazione di combustione produce un incremento della temperatura della bomba di Mahler inserita nel contenitore e, conseguentemente, del contenitore stesso precedentemente riempito con 2 litri di acqua distillata ad una temperatura di 25-27°C. Grazie alla misura di questa variazione di temperatura, lo strumento è in grado di fornire il valore del potere calorifico superiore del campione analizzato come descritto nel paragrafo 2.2.4.

La fase di preparazione della bomba di Mahler rappresenta lo step più delicato ed importante dell'intera prova. Ogni campione, dopo una parziale essiccazione, deve essere tritato e passato al setaccio con apertura 1 mm, infine, in quantità di circa $(1 \pm 0,1)$ g deve essere pressato per formare un pellet da inserire in un crogiolo all'interno della bomba calorimetrica. Quest'ultima viene poi chiusa e riempita con ossigeno in pressione a 40 atmosfere. Il test fornisce il potere calorifico superiore riferito al campione con umidità relativa di riferimento pari a quella misurata per il campione generale di analisi.

Devono essere effettuate almeno tre prove per ogni tipologia di biomassa e la differenza tra i risultati non deve eccedere i 120 J/g per lo stesso campione (in accordo alla norma tecnica EN 14918). Il risultato finale viene fornito come media pesata tra i tre valori ottenuti (16). Questo risultato rappresenta il potere calorifico superiore all'umidità di riferimento del campione generale di analisi.

$$PCS = \frac{\sum PCS_i \cdot P_i}{\sum P_i} \quad (16)$$

Dove:

PCS rappresenta il potere calorifico superiore all'umidità del campione generale di analisi;

PCS_i rappresenta il potere calorifico superiore al contenuto di umidità del campione generale di analisi per la i -esima determinazione, forniti dallo strumento in cal/g;

P_i rappresenta il peso dell' i -esimo campione usato per la determinazione, in g.

Dal potere calorifico superiore così determinato è possibile calcolare, seguendo le relazioni riportate sulla normativa tecnica di riferimento, le seguenti proprietà:

- il potere calorifico superiore su base secca, correggendo il valore con il contenuto di umidità di riferimento del campione generale di analisi;
- il potere calorifico inferiore su base secca in funzione del contenuto totale di idrogeno nel campione.

2.7. Elaborazione dei dati in MATLAB

I dati ricavati dalle prove di laboratorio sono stati elaborati in una prima fase con un foglio di calcolo in Microsoft Excel, successivamente sono stati elaborati degli script con il Software MATLAB[®] della MathWorks. Gli script sono stati sviluppati per ogni tipologia di prova. A partire dai valori derivanti dalle analisi e riportati in un foglio di calcolo Excel, per tutti i campioni analizzati, lo script in MATLAB permette di eseguire i calcoli delle proprietà energetiche di interesse e creare un altro file Excel con i risultati finali. Questa operazione risulta essere utile quando si abbia la necessità di riportare in un file Excel i risultati finali di numerosi campioni senza dover riportare la fase di calcolo preliminare.

A questo proposito, ringrazio la Dott.ssa e Ingegnere Clara Benavent Celma della Universitat Politècnica de Valencia per la gentile e professionale collaborazione nella fase di elaborazione dei risultati con il MATLAB e preparazione degli script. Gli script sviluppati ed utilizzati sono riportati in appendice.

2.8. Fase di analisi delle biomasse

Durante il secondo anno di dottorato di ricerca sono state analizzate diverse biomasse. Le biomasse studiate derivano da:

- residui agro-industriali (gusci di nocciola, sansa),
- colture agricole (favetta, trifoglio, grano, insilato di mais),
- residui di potature e giardinaggio (potature di alberi da frutto, potature del verde pubblico, sfalci d'erba del verde urbano, albero di magnolia, ippocastano, lauroceraso).

Per quanto riguarda le potature di ulivo e nocciolo, nella Provincia di Viterbo sono stati analizzati numerosi campioni dato che tali colture sono molto comuni in questa area: sono infatti presenti 180,466 km² di coltivazioni di nocciolo e 144,546 km² di coltivazioni di alberi di ulivo (V Censimento dell'Agricoltura). Per quanto riguarda queste tipologie di biomasse, i campioni pervenuti derivano da varie zone della provincia di Viterbo; alcuni campioni sono stati prelevati nel mese di gennaio 2012 e classificati come “Potature Invernali” (indicato con WP), altri nel mese di marzo 2012 e classificati come “Potature primaverili” (indicato con SP). Sono state poi analizzate molte altre biomasse prelevate nella Provincia di Viterbo nell'anno 2012, come ad esempio: ghiande, ramaglie di pino nero, gusci di nocciola, potature di kiwi, ciliegio, melo e kaki; lauroceraso, tiglio, magnolia, ippocastano; campioni di favetta, trifoglio, orzo e grano; misto di potature del verde pubblico e sfalci d'erba prelevati dall'attività di manutenzione del verde pubblico della provincia di Terni; insilato di mais; sansa d'oliva.

2.8.1. Risultati

I risultati ottenuti per le biomasse sono stati riportati nelle tabelle seguenti e sono stati discussi considerando come valori di confronto i seguenti intervalli di variazione presenti in letteratura (Yang *et al.*, 2005):

- 5÷50% per l'umidità (valori minori se le biomasse subiscono una procedura di pre-essiccamento, valori superiori al 50% per colture appena raccolte);
- 0,5÷20% per le ceneri (nella maggior parte dei casi inferiore a 5%);
- 15÷20 MJ/kg per il potere calorifico inferiore (PCI);
- 38÷53% per il contenuto di Carbonio (C);
- 4,5÷7% per il contenuto di Idrogeno (H);
- 0,15÷2.7% per il contenuto di Azoto (N);
- 32÷45 % per il contenuto di Ossigeno (O).

I risultati di molti campioni sono invece stati confrontati con quelli riportati da Garcia *et al.* per alcune tipologie di biomasse spagnole.

I risultati di contenuto di umidità su base secca e su base umida, contenuto in ceneri e potere calorifico superiore al contenuto di umidità di riferimento del campione generale di analisi sono riportati in tabella 2.1.

Tabella 2.1. Risultati dell'analisi prossima sulle biomasse analizzate.

	M_{ar} [%]	U_d [%]	A_d [%]	PCS [MJ/kg]	M_{ad} [%]
Potature di nocciolo					
1(B)SP	18,94±0.09	23,37	4,3664±0,1217	17,575±0,074	18,06±0,08
2(B)SP	20,44±0.13	25,69	4,1863±0,0355	16,981±0,130	19,66±0,35
3(B)SP	17,58±0.20	21,33	4,6856±0,0704	17,404±0,083	16,39±0,23
4(B)SP	28,84±0.32	40,53	4,6110±0,2488	16,971±0,056	19,99±0,01
5(B)SP	28,85±0.08	40,54	5,0284±0,1248	15,181±0,043	28,31±0,25
6(B)WP	22,18±0.18	28,50	5,3096±0,1148	17,458±0,065	19,94±0,03
7(B)WP	21,18±0.10	26,86	5,3247±0,2876	17,458±0,065	19,77±0,21
8(B)WP	16,15±0.23	19,26	3,9563±0,0114	17,402±0,038	16,01±0,03
9(B)WP	21,33±0.06	27,11	3,6206±0,0224	15,726±0,057	20,84±0,25
10(B)WP	40,69±0.07	68,61	4,8310±0,0482	11,766±0,107	39,84±0,11
11(B)WP	18,49±0.12	22,68	4,3110±0,0809	15,907±0,056	17,94±0,15
12(B)WP	37,79±0.10	60,75	6,0202±0,0015	13,516±0,050	37,42±0,04
13(B)WP	46,97±0.02	88,57	7,7923±0,1634	11,081±0,047	43,88±0,07
Gusci di nocciolo					
	6,41±0.08	6,85	1,7168±0,0649	18,728±0,066	6,22±0,03
	6,81±0.09	7,31	1,8671±0,0335	18,714±0,061	6,35±0,01
	6,35±0.10	6,78	1,8026±0,0220	18,669±0,054	6,10±0,01
Potature di ulivo					
1(B,L)WP	21,43±0,07	65,06	6,2226±0,0211	17,409±0,109	15,00±0,03
2(B,L)SP	39,41±0,20	65,06	6,4901±0,1024	17,376±0,037	19,99±0,29
3(B,L)SP	50,51±0,12	102,05	6,4007±0,0135	18,275±0,076	14,04±0,02
4(B,L)WP	31,84±0,17	46,73	6,2010±0,0410	18,292±0,041	15,15±0,11
Altre biomasse					
Ghiande	29,08±0,05	40,99	5,6138±0,01320	15,724±0,082	20,84±0,25
Kiwi (B) - WP	17,16±0,30	20,71	5,6017±0,01920	16,613±0,105	16,98±0,02
Pino nero (B)	33,02±0,08	49,31	3,3771±0,01870	18,008±0,033	16,39±0,03
Lauroceraso (B,L) SP	58,14±0,21	138,87	11,8707±0,2573	8,856±0,137	47,40±0,04
Ciliegio (B,L) SP	59,47±0,25	146,71	18,6993±0,1747	14,066±0,043	30,23±0,01
Tiglio (B,L) SP	65,83±0,09	192,70	28,8128±0,0835	14,568±0,113	23,11±0,19
Magnolia (B,L) SP	46,05±0,10	85,37	12,0116±0,1571	16,770±0,013	16,39±0,03
Melo (B,L) SP	49,89±0,13	99,57	11,3126±0,2478	14,785±0,087	24,74±0,09
Ippocastano (B,L) SP	63,13±0,05	171,26	17,9831±0,0234	14,249±0,094	30,46±0,08
Kaki (B,L) SP	65,01±0,12	185,83	16,2027±0,3549	12,563±0,026	32,86±0,01
Favetta	76,74±0,30	329,97	36,0728±0,3607	9,118±0,050	52,67±0,17
Trifoglio	72,67±0,13	265,90	32,4356±0,0974	16,114±0,072	13,75±0,04
Grano (W,S)	37,45±0,17	59,87	8,5356±0,0361	16,071±0,137	12,24±0,06
Orzo (W,S)	45,22±0,08	82,56	11,9394±0,1294	15,391±0,010	16,69±0,02
Orzo (W)	56,50±0,17	129,89	15,5040±0,5699	15,185±0,018	18,76±0,25
Grano (W)	45,87±0,04	84,73	13,6431±0,0545	16,142±0,110	12,48±0,17
Misto di potature del verde pubblico	13,99±0,14	16,27	10,6145±1,1346	17,524±0,054	12,24±0,06
Sfalci d'erba dal verde pubblico	27,55±0,07	38,02	20,0635±0,1086	14,565±0,060	23,12±0,19
Insilato di mais	72,95±0,16	269,65	25,5226±0,1353	16,021±0,021	13,41±0,03
Sansa	69,39±0,20	226,67	13,2994±0,0731	23,110±0,094	7,07±0,18

I valori ottenuti per il contenuto di umidità totale su base umida M_{ar} si trovano effettivamente nel range di valori indicato da Yao Bin Yang (Yang *et al.*, 2005), tuttavia non

possono essere confrontati con quelli di R. Garcia et al. (Garcia *et al.*, 2012) in quanto i risultati ottenuti da quest'ultimo riguardano l'umidità intrinseca e non quella totale.

Il contenuto in ceneri A_d per i campioni di nocciolo ha assunto un valore medio di 4,92%, che non sembra essere influenzato dal periodo di potatura. I gusci di nocciolo assumono valori omogenei per il contenuto in ceneri con una media di 1,79%. A_d assume valori omogenei anche per le potature di ulivo con valori medi di 6,33%. I risultati di contenuto in ceneri per tutte le biomasse analizzate si trovano nell'intervallo di valori indicato da Yao Bin Yang *et al.* ad eccezione del tiglio, la favetta e l'orzo, per i quali i valori ottenuti sono superiori al 20%. I risultati di R. Garcia *et al.* sono confrontabili con i valori ottenuti per il nocciolo e le potature dei meleti, più elevate per gli ulivi, e inferiori per i ciliegi e la magnolia.

Dato che i risultati ottenuti per il potere calorifico superiore si riferiscono a diversi contenuti di umidità, non possono essere confrontati direttamente; il confronto può essere effettuato invece sulla base dei valori di potere calorifico superiore su base secca PCS_D e sul potere calorifico inferiore PCI e sono riportati nel paragrafo delle discussioni.

I risultati dell'analisi ultima sono riportati in tabella 2.2.

Per quanto riguarda i gusci di nocciolo, i risultati dell'analisi ultima sono omogenei ed è dunque possibile considerare i seguenti valori medi: 51,21% per il carbonio, 5,83% per l'idrogeno, 0,47% per l'azoto e 42,38% per l'ossigeno. Per tutte le biomasse studiate i valori del contenuto di carbonio e azoto sono conformi a quelli indicati nello studio di Yao Bin Yang, ma il contenuto di idrogeno supera il 7%, valore indicato dallo studio. I contenuti di ossigeno si trovano nell'intervallo di valori indicati da Yao Bin Yang *et al.* ad eccezione del ciliegio, il trifoglio, il grano e l'orzo, i mix di potature e di sfalci d'erba derivanti dal verde pubblico per i quali l'ossigeno supera la percentuale del 45%.

I risultati possono essere paragonati anche con alcune delle biomasse studiate da R. Garcia *et al.*, in particolare ulivi, meli, ciliegi, noccioli e gusci di nocciola. I valori per le potature del nocciolo sono confrontabili ma nel caso studiato è stata osservata una percentuale maggiore di carbonio (48,58% contro il 45,14% del dato di letteratura) e una minore percentuale di azoto (0,961-1,246 contro i 2,05%); questa differenza potrebbe essere dovuta al fatto che: le potature di nocciolo, nel nostro studio, sono composte da rami e poche foglie, invece nel caso di R. Garcia *et al.* i risultati riguardano le foglie. I valori ottenuti per le potature di ulivo sono paragonabili ma nei nostri campioni sono presenti delle percentuali maggiori di Carbonio e Idrogeno (46,45-48,06% rispetto al 45,36% per il Carbonio e 6,21-10,24% rispetto al 5,47% per l'Idrogeno).

Tabella 2.2. Risultati dell'analisi ultima per le biomasse analizzate.

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]
Potature nocciolo					
1(B)SP	48,660±0,082	6,439±0,090	1,330±0,204	0,02-0,35	43,22-43,55
2(B)SP	48,700±0,106	6,103±0,165	1,318±0,165	0,02-0,35	43,53-43,86
3(B)SP	48,210±0,073	6,122±0,326	1,220±0,082	0,02-0,35	44,10-44,43
4(B)SP	47,800±0,065	6,009±0,163	1,187±0,149	0,02-0,35	44,65-44,98
5(B)SP	49,253±0,135	5,988±0,180	1,177±0,163	0,02-0,35	43,23-43,56
6(B)WP	48,600±0,122	6,934±0,143	1,099±0,088	0,02-0,35	43,02-43,35
7(B)WP	48,633±0,069	6,002±0,245	0,956±0,115	0,02-0,35	44,06-44,39
8(B)WP	49,020±0,166	6,127±0,328	0,862±0,099	0,02-0,35	43,64-43,97
9 (B)WP	48,587±0,118	5,987±0,219	0,866±0,162	0,02-0,35	44,21-44,54
10(B)WP	48,537±0,086	5,948±0,169	1,086±0,241	0,02-0,35	44,08-44,41
11(B)WP	49,473±0,102	5,984±0,275	0,921±0,245	0,02-0,35	43,27-43,60
12(B)WP	48,077±0,102	6,048±0,324	1,147±0,193	0,02-0,35	44,38-44,71
13(B)WP	48,027±0,388	6,063±0,159	0,755±0,184	0,02-0,35	44,80-45,13
Gusci di nocciolo					
	51,143±0,045	5,784±0,166	0,425±0,054	0,16	42,488
	51,440±0,158	5,846±0,061	0,471±0,028	0,16	42,243
	51,047±0,062	5,869±0,091	0,508±0,011	0,16	42,416
Potature ulivo					
1(B,L)WP	48,02±0,151	6,128±0,189	0,599±0,163	0,28	44,97
2(B,L)SP	46,45±0,317	10,246±1,333	1,563±0,173	0,28	41,46
3(B,L)SP	46,453±0,434	10,247±0,047	1,564±0,028	0,28	41,45
4(B,L)WP	48,108±0,063	6,299±0,037	0,677±0,016	0,28	44,64
Altre biomasse					
Ghiande	45,773±0,063	9,455±0,348	2,095±0,183	0,02-0,35	42,34-42,67
Kiwi (B) - WP	46,820±0,133	5,924±0,431	2,006±0,173	0,97	44,29
Pino nero (B)	49,100±0,390	8,381±0,624	1,059±0,505	0,02-0,35	41,11-41,44
Lauro(B,L)SP	44,980±0,086	8,675±0,803	1,771±0,367	0,02-0,35	44,22-44,55
Ciliegio (B,L) SP	45,594±0,502	11,156±0,330	1,399±0,090	0,17-0,19	55,86-55,87
Tiglio(B,L)SP	43,160±0,710	10,590±0,326	2,173±0,081	0,02-0,35	43,72-44,06
Magnolia (B,L) SP	43,840±0,244	10,777±0,145	0,820±0,077	0,02-0,35	44,29-44,62
Melo (B,L) SP	44,520±0,408	11,110±0,571	0,978±0,024	0,23-0,39	43-43,16
Ippocastano (B,L) SP	43,833±0,171	10,620±0,298	1,469±0,033	0,43	43,63
Kaki (B,L) SP	43,887±0,110	9,668±0,245	1,310±0,073	0,02-0,35	44,78-45,11
Favetta	41,660±0,326	10,480±0,225	2,754±0,035	0,02-0,35	44,76-45,09
Trifoglio	41,120±0,450	9,288±0,008	2,352±0,016	0,02-0,35	46,89-47,22
Grano (W,S)	40,910±0,094	11,723±0,139	1,245±0,037	0,02-0,35	45,75-46,08
Orzo (W,S)	41,630±0,233	10,237±0,204	1,362±0,016	0,02-0,35	46,42-46,75
Orzo (W)	34,640±0,245	9,401±0,065	2,054±0,028	0,02-0,35	53,55-53,88
Grano (W)	39,843±0,118	7,833±0,057	1,208±0,057	0,02-0,35	50,75-51,08
Mix di potature verde pubb.	40,560±0,483	6,516±1,194	1,972±0,186	0,02-0,35	50,60-50,93
Sfalci d'erba verde pubb.	35,097±0,333	8,721±0,532	2,177±0,026	0,02-0,35	53,65-53,98
Ins. mais	39,027±0,274	6,239±0,055	2,072±0,171	0,02-0,35	30,37-30,69
Sansa	51,157±0,041	7,292±0,038	1,478±0,060	0,02-0,35	39,72-40,05

I risultati per il ciliegio sono abbastanza simili ai valori medi derivanti dall'analisi separata di foglie e rami effettuata da R. Garcia *et al.* I valori per i gusci di nocciolo sono confrontabili ma con maggiori percentuali di carbonio (51,21% rispetto a 47,8% dei dati di letteratura).

Come ci si aspettava, nell'analisi ultima, carbonio, ossigeno e idrogeno sono gli elementi contenuti in percentuali maggiori; inoltre i campioni prelevati in condizione di piena vegetazione riportano valori particolarmente alti di azoto. Tuttavia il basso contenuto totale di azoto è una peculiarità di tutti i campioni analizzati e questo comporta sicuramente basse emissioni di NO_x durante gli utilizzi termochimici della biomassa.

2.8.2. Discussione

La caratterizzazione energetica delle biomasse per la determinazione delle proprietà combustibili è necessaria al fine di stabilire gli utilizzi energetici migliori per ogni tipologia di biomassa. A tal fine è fondamentale prendere in considerazione le seguenti proprietà: contenuto totale di umidità iniziale (M_{ar}), rapporto C/N, potere calorifico superiore su base secca PCS_D e potere calorifico inferiore PCI (Tabella 2.3.).

Il rapporto C/N è un parametro fondamentale per il quale viene considerato in genere un valore limite approssimato e convenzionale pari a 30 che può essere utilmente considerato per distinguere tra impieghi biochimici e termochimici della biomassa (Bartolazzi A., 2006): quando C/N è superiore a 30 la biomassa può generalmente essere utilizzata nelle tecnologie termo-chimiche.

Il rapporto C/N, per le biomasse analizzate, risulta superiore per le potature invernali (51,50) e inferiore per le potature primaverili (39,03); per quanto riguarda i gusci di nocciola, questo valore è notevolmente elevato (109,98). Per quanto riguarda le potature di ulivo si può osservare una differenza sostanziale tra potature primaverili e invernali: C/N assume un valore medio di 29,70 per le potature primaverili, mentre è estremamente più elevato per quelle invernali (75,61).

Tra tutte le biomasse analizzate, C/N varia tra 15,12 per la favetta e 109,98 per i gusci di nocciolo. I risultati sono in buon accordo con l'andamento che ci si aspettava, infatti le biomasse in fase di crescita (le colture e le foglie) hanno un basso rapporto C/N dovuto all'elevato contenuto di azoto. Al contrario, dato che le biomasse legnose (alberi) e quelle nella fase finale della loro vegetazione (ad es. gusci di nocciolo) hanno un basso contenuto di azoto, sono caratterizzati dall'avere altri valori del rapporto C/N.

Tabella 2.3. Potere calorifico superiore su base secca, potere calorifico inferiore, rapporto C/N e contenuto di umidità per le biomasse analizzate.

	PCS _D [MJ/kg]	PCI [MJ/kg]	C/N [-]	Umidità [%]
Potature nocciolo				
1(B)SP	21,462	20,136	36,59	18,94
2(B)SP	21,151	19,894	36,96	20,44
3(B)SP	20,830	19,569	39,50	17,58
4(B)SP	21,225	19,988	40,28	28,84
5(B)SP	21,192	19,959	41,84	28,85
6(B)WP	21,822	20,394	44,24	22,18
7(B)WP	21,775	20,538	50,85	21,18
8(B)WP	20,733	19,471	56,89	16,15
9(B)WP	19,880	18,647	56,07	21,33
10(B)WP	19,571	18,346	44,68	40,69
11(B)WP	19,398	18,165	53,73	18,49
12(B)WP	21,613	20,367	41,91	37,79
13(B) WP	19,758	18,509	63,65	46,97
Gusci di nocciolo				
	19,984	18,793	120,20	6,41
	19,995	18,791	109,22	6,81
	19,948	18,739	100,52	6,35
Potature di ulivo				
1(B,L)WP	20,494	19,232	80,17	21,43
2(B,L)SP	21,733	19,623	29,71	39,41
3(B,L)SP	21,276	19,165	29,70	50,51
4(B,L)WP	21,572	20,274	71,06	31,84
Altre biomasse				
Ghiande	19,877	17,930	21,85	29,08
Kiwi (B) - WP	20,025	18,805	23,33	17,16
Pino nero (B)	21,554	19,828	46,37	33,02
Lauroceraso (B,L) SP	16,849	15,062	25,39	58,14
Ciliegio (B,L) SP	20,174	17,874	32,57	59,47
Tiglio (B,L) SP	18,961	16,780	19,86	65,83
Magnolia (B,L) SP	20,073	17,853	53,44	46,05
Melo (B,L) SP	16,660	17,371	45,52	49,89
Ippocastano (B,L) SP	20,506	18,318	29,84	63,13
Kaki (B,L) SP	18,726	16,734	33,51	65,01
Favetta	19,278	17,119	15,12	76,74
Trifoglio	18,696	16,782	17,48	72,67
Grano (W,S)	18,327	15,912	32,87	37,45
Orzo (W,S)	18,489	16,381	30,56	45,22
Orzo (W)	18,705	16,768	16,86	56,50
Grano (W)	18,421	16,808	32,98	45,87
Mix di potature del verde pubblico	19,984	18,641	20,56	13,99
Sfalci d'erba da verde pubblico	18,958	17,162	16,12	27,55
Insilato di mais	18,515	17,229	18,83	72,95
Sansa	24,885	23,382	34,61	69,39

Le biomasse con valori superiori a 30 del rapporto C/N sono: potature del nocciolo, pino nero, ciliegio, magnolia, melo, kaki, gusci di nocciolo, grano e sansa. Pertanto queste

biomasse potrebbero essere adatte ai processi di gassificazione, tuttavia, la semplice valutazione del C/N non è sufficientemente significativa per stabilire la modalità di conversione energetica se non viene contemporaneamente considerato anche il contenuto di umidità.

Al fine di stabilire la categoria di processi più appropriata per una particolare biomassa, anche per quanto riguarda il contenuto di umidità, si considera un valore limite convenzionale ed approssimato corrispondente al 30% (Bartolazzi A., 2006): se M_{ar} è inferiore al 30% la biomassa è probabilmente più adatta a processi termochimici. M_{ar} e C/N devono dunque essere considerati contemporaneamente; in figura 2.26. è riportato il loro andamento. I valori di umidità dei campioni di nocciolo non è stato riportato in quanto, in questo caso, il calcolo del valore medio non è significativo.

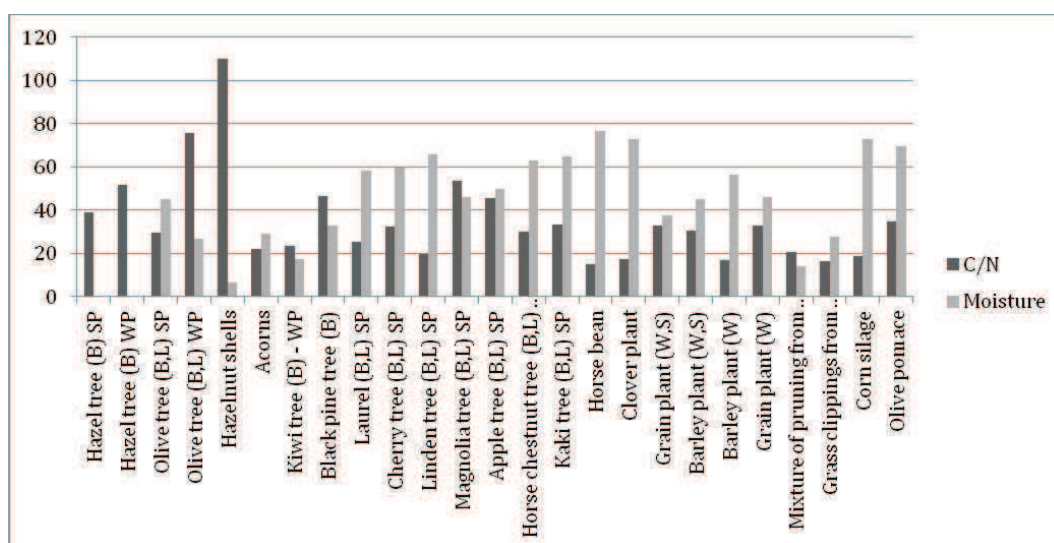


Figura 2.26. Rapporto C/N e contenuto di umidità per le biomasse analizzate.

Tre biomasse sembrano essere appropriate per i processi termochimici dato che hanno $C/N > 30$ e $M_{ar} < 30\%$: gusci di nocciola, potature del nocciolo e dell'ulivo. Il lauroceraso, la favetta, le spighe d'orzo e grano, l'insilato di mais, il tiglio e l'ippocastano potrebbero essere adatti per i processi biochimici ($C/N < 30$, $M_{ar} > 30\%$).

L'alto contenuto di umidità ed il basso rapporto C/N del tiglio rappresentano senza dubbio un caso particolare, in realtà è necessario spiegare che le potature sono in generale ricche di rami e dunque parte legnosa (alto C/N e bassa umidità) tuttavia in questo caso osserviamo un comportamento abbastanza vicino alle piante erbacee dato che i campioni sono stati prelevati in primavera e dunque erano già molto ricchi di foglie. Per la stessa ragione, elevati contenuti di umidità possono essere rilevati per il ciliegio, la magnolia, il melo, l'ippocastano ed il kaki.

Alcune biomasse appartengono ad una situazione intermedia, tuttavia possono essere usate in processi termochimici sottoponendole preliminarmente ad essiccamento, come ad esempio pino nero, magnolia, melo, ciliegio, ippocastano e kaki. Infatti i campioni prelevati in

condizioni di piena vegetazione hanno valori particolarmente elevati di umidità, quindi è necessaria una fase preliminare di essiccazione.

Alcune particolarità sono rappresentate dalla sansa, dal mix di potature e di sfalci d'erba del verde urbano. La sansa rappresenta il residuo dei frantoi ed è caratterizzata da elevato contenuto di C e rapporto C/N, ma anche il contenuto di umidità risulta elevato; questa biomassa non è adatta a processi termochimici a meno che non venga effettuata una essiccazione preliminare, che talvolta, tuttavia, viene effettuata, e che però comporterebbe un grande dispendio energetico vista l'elevata presenza d'acqua.

Il mix di potature dal verde pubblico include molte diverse piante e grandi quantità di foglie, perciò il basso rapporto C/N può essere comprensibile. Anche il basso contenuto di umidità è un valore ampiamente atteso dato che queste biomasse sono state campionate alcune giorni dopo la potatura e dunque dopo la perdita di un certo quantitativo d'acqua. Comunque è possibile prendere in considerazione un utilizzo termochimico. Questo spiega anche il basso contenuto di umidità dei campioni di sfalci d'erba, ma in questo caso i processi termochimici non sono applicabili a causa del basso rapporto C/N e del contenuto di umidità elevato al momento del prelievo della biomassa.

Per quanto riguarda le potature del nocciolo, il potere calorifico inferiore varia tra 18,509 and 20,539 MJ/kg, mentre il potere calorifico inferiore delle potature di ulivo assume un valore medio di 19,573 MJ/kg. Non ci sono differenze sostanziali per il potere calorifico per i casi di potature primaverili o invernali. I gusci di nocciolo raggiungono invece valori medi di potere calorifico inferiore di 18,774 MJ/kg.

Per tutte le biomasse studiate, il potere calorifico inferiore si trova nell'intervallo di valori indicato da Yao Bin Yang *et al.*, ad eccezione della sansa.

Il confronto tra potere calorifico superiore all'umidità M_{ar} e potere calorifico superiore su base secca PCS_D e la percentuale di incremento di potere calorifico nel caso di campione secco sono riportati in tabella 2.4.

La variazione minore riguarda i gusci di nocciolo (6,78-7,31%), le potature di nocciolo (< 40% ad eccezione di tre campioni), il kiwi (20,71%) e il mix di potature del verde urbano (16,27%), quindi queste biomasse sono tutte adatte a processi termochimici poiché la fase di essiccazione richiede piccoli quantitativi di energia.

Tabella 2.4. Percentuale di incremento del potere calorifico superiore in seguito alla riduzione dell'umidità.

	PCS _D [MJ/kg]	PCS (M _{ar}) [MJ/kg]	Incremento percent. [%]
Potature di nocciolo			
1(B)SP	21,462	17,397	23,37
2(B)SP	21,151	16,828	25,69
3(B)SP	20,830	17,168	21,33
4(B)SP	21,225	15,104	40,53
5(B)SP	21,192	15,078	40,55
6(B)WP	21,822	16,982	28,50
7(B)WP	21,775	17,163	26,87
8(B)WP	20,733	17,385	19,26
9(B)WP	19,880	15,640	27,11
10(B)WP	19,571	11,608	68,61
11(B)WP	19,398	15,811	22,68
12(B)WP	21,613	13,445	60,75
13(B)WP	19,758	10,478	88,57
Gusci di nocciolo			
	19,984	18,703	6,85
	19,995	18,633	7,31
	19,948	18,681	6,78
Potature di ulivo			
1(B,L)WP	20,494	16,102	27,28
2(B,L)SP	21,733	13,168	65,04
3(B,L)SP	21,276	10,529	102,06
4(B,L)WP	21,572	14,703	46,71
Altre biomasse			
Ghiande	19,877	14,097	41,00
Kiwi (B) - WP	20,025	16,589	20,71
Pino nero (B)	21,554	14,437	49,30
Lauroceraso (B,L) SP	16,849	7,055	138,83
Ciliegio (B,L) SP	20,174	8,177	146,73
Tiglio (B,L) SP	18,961	6,479	192,65
Magnolia (B,L) SP	20,073	10,829	85,36
Melo (B,L) SP	16,66	8,348	99,56
Ippocastano (B,L) SP	20,506	7,561	171,22
Kaki (B,L) SP	18,724	6,552	185,80
Favetta	19,278	4,484	329,92
Trifoglio	18,696	5,110	265,90
Grano (W,S)	18,327	11,464	59,87
Orzo (W,S)	18,489	10,128	82,55
Orzo (W)	18,705	8,137	129,89
Grano (W)	18,421	9,971	84,74
Mix di potature del verde pubblico	19,984	17,188	16,27
Sfalci d'erba da verde pubblico	18,958	13,735	38,03
Insilato di mais	18,515	5,008	269,69
Sansa	24,885	7,617	226,69

Osservando dunque tutti i risultati, tra le biomasse analizzate le migliori per i processi termo-chimici sono senza dubbio le potature di ulivo, di nocciolo ed i gusci di nocciolo. Più precisamente i gusci di nocciola rappresentano la soluzione migliore dato che: l'umidità iniziale

è molto bassa (6.52%) e non è necessaria una fase di essiccamento preliminare, il rapporto C/N è elevato (109,98), il potere calorifico inferiore è sufficientemente alto (18,774 MJ/kg) ed il contenuto in ceneri è basso (1,79%). Questa possibilità potrebbe essere una buona soluzione per i settori agricoli e agro-industriali che si basano sul nocciolo, infatti i quantitativi di gusci di nocciolo insieme alle potature potrebbero essere tali da creare un problema se non venissero utilizzati in altri modi. Essi potrebbero essere vantaggiosamente impiegati in piccoli impianti di gassificazione da realizzare in scuole, uffici, edifici commerciali e utenze domestiche, magari anche miscelandoli con le potature di ulivo, disponibili in grandi quantità in questa zona geografica.

Un piccolo impianto di gassificazione per biomasse residuali, accoppiato con un piccolo gruppo cogenerativo, e installato non lontano dalle utenze da servire, permetterebbe di rendere energia disponibile in modo localizzato, sfruttando biomasse con filiere molto brevi e dunque provenienti dalle aree circostanti l'impianto. Questo risulterebbe estremamente interessante in quanto si potrebbero utilizzare risorse disponibili localmente per la produzione di energia elettrica e termica in situ.

2.9. Utilizzo dei risultati ottenuti

Molti dei risultati ottenuti sono stati presentati in pubblicazioni riguardanti diversi impieghi energetici per le biomasse e comprendenti talvolta anche valutazioni di carattere economico. Tali pubblicazioni sono riportate in appendice alla presente tesi, e sono:

- *Caratterizzazione ed Utilizzazione Energetica di Scarti Derivanti dalla Filiera Corilicola nel Comune di Caprarola*, presentato al 67° Congresso Nazionale ATI (Carlini *et al.*, 2012a).
- *Waste Wood Biomass Arising from Pruning of Urban Green in Viterbo Town: Energy Characterization and Potential Uses*, presentato al Computational Science and Its Applications–ICCSA 2013, Lecture Notes in Computer Science, (Carlini *et al.*, 2013a).
- *Italian Residential Buildings: Economical Assessments for Biomass Boilers Plants*, pubblicato in Mathematical Problems in Engineering (Carlini *et al.*, 2013b).
- *Parametric experimental tests of steam gasification of pine wood in a fluidized bed reactor*, pubblicato sul Journal of Agricultural Engineering (Vecchione *et al.*, 2013).

Altri risultati, qui riportati, sono in fase di elaborazione per essere inviati per la pubblicazione in altre riviste.

Inoltre, per quanto riguarda sempre l'utilizzo di biomasse a scopi energetici, ho partecipato, con piccolo contributo, ad uno studio sviluppato dalla collega Ing. Sonia Castellucci sull'impiego di oli vegetali esausti a scopi energetici:

- *A pilot-scale study of waste vegetable oil transesterification with alkaline and acidic catalysts*", pubblicato su Energy Proceedia (Carlini *et al.*, 2014b).

Capitolo 3.

La digestione anaerobica per la produzione di Biogas

La digestione anaerobica (AD) è un processo bio-chimico che permette la conversione energetica delle biomasse, con elevato contenuto di umidità e basso rapporto C/N, in biogas. Nel presente capitolo viene riportata una revisione dei processi di digestione anaerobica considerando le reazioni bio-chimiche che permettono la biodegradazione del substrato, i principali parametri che influenzano il processo, e descrivendo le principali configurazioni impiantistiche.

Inoltre, in conclusione di capitolo, è presente un breve paragrafo che descrive lo studio bibliografico affrontato, e riassunto in due delle pubblicazioni riportate in appendice al presente lavoro, riguardante la possibilità di impiegare Sottoprodotti di Origine Animale (SOA) in impianti di digestione anaerobica per la produzione di biogas.

3.1. Generalità, breve storia e sorgenti di metano

Quando la materia organica (cibo, residui di piante, letame, liquame e frazione biodegradabile dei rifiuti solidi urbani) subisce una decomposizione in assenza di ossigeno, normalmente si genera un gas costituito da: 40-70% di metano, anidride carbonica e altri gas residuali (Weiland *et al.*, 2010; Ferrer *et al.*, 2011). Questo gas brucia in maniera pulita, non sprigionando fuliggine o cattivi odori; viene comunemente chiamato biogas anche se il termine non sarebbe pienamente appropriato, infatti, anche il gas prodotto dalla decomposizione aerobica, l'anidride carbonica, potrebbe essere considerato un biogas visto che deriva da un processo di biodegradazione, tuttavia nella pratica il termine biogas viene usato esclusivamente per indicare un combustibile composto da una miscela di CH₄ e CO₂ generata dalla decomposizione anaerobica della materia organica (Abbasi *et al.*, 2012).

In realtà il mix tra CH_4 e CO_2 non è l'unica miscela di gas possibile derivante dal processo di degradazione anaerobica della sostanza organica. Il metano viene prodotto solo dai batteri metanigeni, mentre nel caso in cui siano presenti altre tipologie di batteri, potrebbero generarsi elevate percentuali di solfuro di idrogeno (Chen *et al.*, 2008; Diaz *et al.*, 2010). In natura, la presenza dei batteri metanigeni è molto diffusa, quindi nella maggior parte dei casi la miscela prodotta sarà costituita essenzialmente da CH_4 e CO_2 , dunque è corretto fare riferimento al termine biogas (Abbasi *et al.*, 2012).

La produzione di metano da digestione anaerobica della materia organica è testimoniata da millenni, già nel 50 a.C. i romani osservarono il fenomeno della luce bluastra in movimento di notte sulle paludi, e che oggi sappiamo dovuta al metano rilasciato dalla degradazione della sostanza organica presente nel suolo umido. Nel 10 a.C. il biogas veniva usato dagli Assiri per riscaldare le vasche da bagno (Abbasi *et al.*, 2012). Nel XVII secolo Van Helmont riportò che la decomposizione della materia organica produceva un gas infiammabile. Nel 1776 Volta scoprì una connessione diretta tra il quantitativo della materia organica impiegata e quello del gas prodotto. John Dalton e Humphrey Davy, tra il 1804 e il 1808, scoprirono la natura del gas prodotto: metano (Abbasi T. e Abbasi S.A., 2010; Hamer, 2010). Rispettivamente nel 1868 e nel 1875, Bechamp e Popoff riportarono che la formazione del metano durante la decomposizione della materia organica era dovuta ad un processo microbiologico. Negli anni '80, Omelianski isolò dei microbi durante la fermentazione della cellulosa e osservò che il metano formatosi era dovuto alla reazione tra idrogeno e anidride carbonica mediata dai microrganismi (Abbasi *et al.*, 2012). Nel 1919 Sohngen scrisse che la fermentazione di materiali complessi avviene tramite reazioni di ossido-riduzione che portano alla formazione di idrogeno, anidride carbonica e acido acetico e dimostrò inoltre che l'idrogeno reagisce con l'anidride carbonica per formare metano (Abbasi *et al.*, 2012).

Nel 1984, Louis Pasteur produsse 100 litri di biogas da sterco di cavallo raccolto sulle strade parigine e affermò che quel quantitativo sarebbe stato sufficiente per coprire il fabbisogno di illuminazione delle strade di Parigi; questo non fu fatto, ma nel 1987 le lampade stradali di Exter, in Gran Bretagna, furono alimentate a biogas prodotto dalle acque reflue. Tutti questi sviluppi suggerirono che ci sarebbe stata la possibilità di produrre biogas da una grande varietà di rifiuti. In Germania il biogas fu utilizzato inizialmente per le opere pubbliche a gas (1923), poi la pratica venne diffusa anche al resto d'Europa. La popolarità del biogas crebbe fino agli anni '50 quando però la grande disponibilità dei combustibili fossili e la drastica diminuzione dei loro prezzi, portò il biogas ad essere meno attraente, soprattutto nei paesi maggiormente sviluppati. Tuttavia, nei paesi in via di sviluppo il biogas è rimasto utilizzato, in particolare Cina e India hanno allargato i loro programmi di sviluppo del settore (Abbasi *et al.*, 2012).

La digestione anaerobica rappresenta inoltre uno dei più antichi trattamenti utilizzati per stabilizzare la materia organica dei fanghi negli impianti di trattamento delle acque reflue civili, in particolare in presenza di elevati carichi organici. Successivamente però l'obiettivo principale della digestione anaerobica è diventato la produzione di energia, quindi il suo campo di applicazione si è esteso a molte altre categorie di biomasse: effluenti zootecnici, residui agricoli, frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), scarti di potature, etc. In particolare, l'applicazione del processo di digestione anaerobica alla FORSU si è sviluppato recentemente in seguito alla diffusione della raccolta differenziata. Precedentemente veniva solamente recuperato il biogas che si sviluppava in discarica (non in presenza di discariche controllate), ricco però di sostanze inquinanti.

Negli ultimi decenni, si è diffusa nel mondo la pratica di utilizzare le coltivazioni energetiche per incrementare le rese di produzione in biogas. In tabella 3.1 si riportano le rese in biogas di alcune tipologie di biomasse.

Tabella 3.1. Resa in biogas di diverse tipologie di biomasse e rifiuti organici [C.R.P.A.]

Materiali	m³ biogas/t_{sv}
DEIEZIONI ANIMALI (suini, bovini, avi-cunicoli)	200-500
RESIDUI COLTURALI (paglia, collietti barbabietola, etc.)	350-400
SCARTI ORGANICI AGROINDUSTRIA (siero, scarti vegetali, lieviti, fanghi e reflui di distillerie, birrerie e cantine, etc)	400-800
SCARTI ORGANICI MACELLAZIONE (grassi, contenuto stomacale ed intestinale, sangue, fanghi di flottazione, etc.)	550-1000
FANGHI DI DEPURAZIONE	250-350
FORSU	400-600
COLTURE ENERGETICHE (mais, sorgo zuccherino, erba, etc.)	550-750

La degradazione della materia organica originaria della biomassa e la conversione in biogas possono variare dal 40 al 90% in funzione delle caratteristiche del substrato, dei parametri del processo e dei batteri.

Il metano può essere emesso sia come componente del biogas che da solo da una grande varietà di sorgenti sia naturali che antropogeniche (Wuebbles e Hayhoe, 2002; Muradov e Smith, 2008). Nelle tabelle 3.2. e 3.3. sono riportate delle stime delle emissioni di metano per entrambe le categorie di sorgenti.

Il quadro sulle emissioni di metano è stato riportato in quanto è oggi noto che il metano è un gas serra circa 25 volte più potente della CO₂ (IPCC, 2007). Se non si trattano i rifiuti organici e non si recupera il metano prodotto, ma invece si lasciano i rifiuti decomporsi in ambiente aperto, si lascia che il metano si diffonda in atmosfera accentuando i problemi del riscaldamento globale (Abbasi T. e Abbasi S.A., 2010). Il quantitativo di metano extra, generato

dalle attività antropogeniche negli ultimi 200 anni ha contribuito ad aumentare il livello di metano troposferico del 150% (Blasing, 2008; Abbasi, 2012). E' stato stimato che più del 60% delle emissioni globali di metano sono oggi dovute all'attività antropica (IPCC, 2007).

Tabella 3.2. Stima globale delle sorgenti di metano naturali (Anderson et al., 2010)

Sorgente naturale	Flusso medio annuo di CH ₄ [TgCH ₄ /anno]	Intervallo
Paludi	174	100-231
Laghi	30	10-50
Termiti	22	20-29
Oceani, Fiumi e estuari	9,1	2,3-15,6
Geologia	9	4-14
Animali selvaggi	8	2-15
Idrati	5	4-5
Incendi	3	2-5
Permafrost	0,5	0-1
<i>Totale</i>	260,6	157,3-352,6

Tabella 3.3. Emissioni globali di metano di origine antropogenica per l'anno 2010 (USEPA, 2011; Abbasi et al, 2012)

Settore	Emissioni di CH ₄ [Tg] Anno 2010
<i>Energia</i>	
Fuoriuscente da gas naturale e sistemi petroliferi	75,96
Fuoriuscente da miniere di carbone	24,54
Combustione	11,65
Combustione delle biomasse	9,70
Altre risorse energetiche	0,02
<i>Agricoltura</i>	
Fermentazione enterica	90,74
Coltivazione del riso	34,87
Gestione del letame	11,28
Altre sorgenti agricole	20,02
<i>Processi industriali</i>	0,32
<i>Rifiuti</i>	
Discariche di rifiuti solidi	38,05
Acque reflue	21,42
Altre sorgenti da rifiuti	0,73
<i>Totale</i>	339,30

Il quantitativo delle emissioni di metano da una determinata sorgente varia molto da un paese o una regione all'altro in quanto dipende molto da fattori climatici, modalità di gestire l'industria, l'agricoltura e i rifiuti. Inoltre la temperatura e l'umidità hanno una particolare influenza sul processo di digestione anaerobica. Il miglioramento delle tecnologie di cattura (e

utilizzo) del metano da varie sorgenti, come discariche, miniere, sistemi di gestione del letame, etc., influenzerebbe positivamente il livello di emissione del CH_4 in atmosfera (Carayannis, 2011; Abbasi *et al.*, 2012). In alcuni casi risulta indubbiamente complicato controllare il quantitativo di metano, ma in altri casi, come, ad esempio, per il letame ed il trattamento delle acque reflue, è possibile catturare il biogas, e dunque il metano, prodotto e utilizzarlo come fonte energetica. Questo può essere fatto con tramite impianti di digestione anaerobica controllati.

Sia per il letame che per le acque reflue, esistono già tecnologie di digestione anaerobica ben stabilite e avanzate per ottenere e catturare il biogas. Si stima che per un sistema ben pianificato sia possibile avere un'efficienza di raccolta del biogas prodotto del 70-85% (Rajeshwari *et al.*, 2000; Holm-Nielsen *et al.*, 2009; Sakar *et al.*, 2009; Singh e Perna, 2009; Reddy, 2011). La frazione organica dei rifiuti solidi urbani e le altre forme di rifiuti biodegradabili hanno potenzialità enormi per la produzione di biogas ma talvolta ci sono ancora dei problemi da superare (Abbasi T e Abbasi S.A., 2010, 2011).

3.2. Fasi del processo di digestione anaerobica

Il processo di digestione anaerobica avviene grazie ad alcune differenti tipologie di batteri e reazioni; la reazione più lenta è quella che determina la fase limitante l'intero processo (Speece R.E., 1983). Alla fine della degradazione, i nutrienti che non possono essere rimossi attraverso reazioni bio-chimiche, come azoto e fosforo, rimangono inalterati nel digestato.

In particolare la digestione anaerobica si sviluppa in presenza di batteri ed in assenza di ossigeno secondo 4 fasi principali, come riportato in Figura 3.1.: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi and metanogenesi (Wilkie A.C., 2005). Le principali specie batteriche e le principali trasformazioni che avvengono durante il processo sono riportate in tabella 3.4.

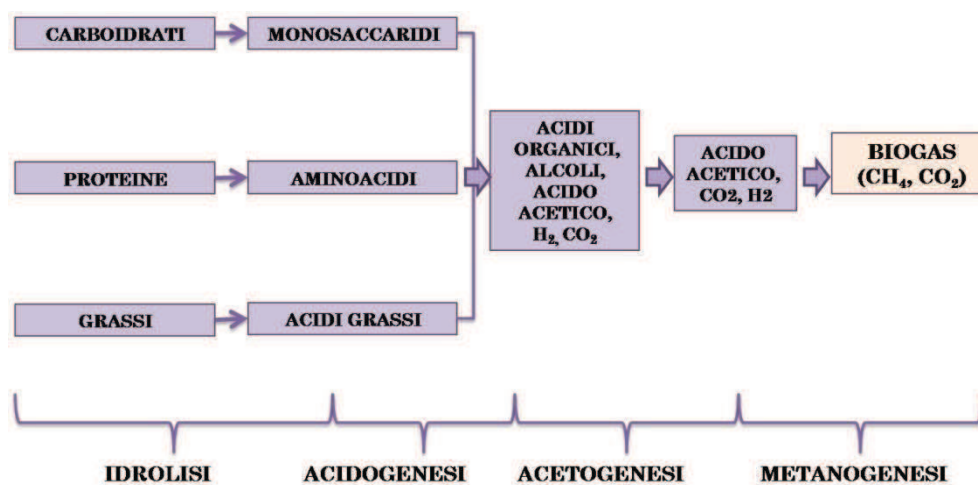


Figura 3.1. Fasi del processo di digestione anaerobica.

La fermentazione porta alla rottura delle sostanze organiche complesse secondo un processo a quattro stadi (Abbasi *et al*, 2012):

- la maggior parte delle macromolecole di proteine, grassi e carboidrati (es. cellulosa e amidi) vengono rotte in monomeri solubili in acqua (aminoacidi, acidi grassi a lunga catena, zuccheri);
- tali prodotti vengono fermentati durante l'acidogenesi fino a formare acidi grassi volatili a catena corta, principalmente acido lattico, propionico, butilico e valerico;
- durante l'acetogenesi i microrganismi consumano i prodotti della fermentazione e producono acido acetico, anidride carbonica e idrogeno;
- i microrganismi metanigeni, strettamente anaerobi, consumano l'acetato, l'idrogeno e una parte dell'anidride carbonica per produrre metano, questo viene fatto secondo tre possibili percorsi biochimici



Tabella 3.4. Specie di batteri coinvolte e fasi del processo di digestione anaerobica (Gujer and Zehnder, 1983).

Fase	Batteri	Conversione	Principali specie di batteri
Idrolisi	Idrolitici	Macromolecole organiche → Monomeri Solubili	Batteroidi, Clostridium, Ruminococcus, Anaerovibrio, Butyrivibrio, Bacillus
Acidogenesi	Fermentativi	Monomeri Solubili → Acidi organici, alcoli, acido acetico, H ₂ , CO ₂	Solomonas, Clostridium, Ruminococcus, Desulfovibrio, Syntrophobacter
Acetogenesi	Acetogeni	Acidi organici, alcoli → acido acetico, H ₂ , CO ₂	Eubacterius, Acetogenium, Clostridium
Metanogenesi Acetotropica	Acetoclasti	Acido acetico → CH ₄ , CO ₂	Metanosarcina, Methanotrix, Methanococcus
Metanogenesi Idrogenofila	Idrogenofili	CO ₂ , H ₂ → CH ₄	Methanobacterium, Methanococcus

Il processo di idrolisi dei diversi componenti del substrato porta alla graduale formazione di sostanze solubili. I prodotti dell'idrolisi delle macromolecole (grassi, proteine e carboidrati) sono: glicerolo, acidi grassi a lunga catena, amino acidi e monosaccaridi. La fase di idrolisi è più veloce se il contatto tra substrato e nuova biomassa è maggiore. La piccola dimensione delle particelle di biomassa (inferiore a 2-4 mm) e un'alta concentrazione dei solidi facilita l'idrolisi e la biodegradazione.

Generalmente, l'idrolisi viene rappresentata cinematicamente come una reazione del primo ordine:

$$r = K \cdot X_s \quad (20)$$

Dove:

r è il tasso di idrolisi del substrato [$\text{g}/\text{m}^3\text{d}$]

K è il massimo tasso di idrolisi [d^{-1}]

X_s è la concentrazione del substrato

Sebbene ci siano molti altri modelli più complessi e dettagliati, i risultati ottenuti non ne giustificano l'utilizzo (Vavilin *et al.*, 1996). La cinetica del primo ordine viene pertanto utilizzata dai principali modelli, come il metodo ADM1 dell'IWA (International Water Association) (Batstone *et al.*, 2002).

La costante K dipende dalla temperature, secondo la legge di Arrhenius:

$$K_T = K \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (21)$$

Dove:

K_T è la costante cinetica alla temperature di esercizio;

E_a è l'energia libera di attivazione [J/mol];

R è la costante dei gas ideali [$8,324 \text{ J}/\text{mol}^\circ\text{K}$];

T_1 e T_2 sono rispettivamente la temperature iniziale e quella di esercizio.

K dipende anche dal valore del pH. Generalmente un pH neutro determina una buona conduzione del processo di idrolisi (Vismara *et al.*, 2010).

La fase di acidogenesi porta alla produzione di acidi grassi volatili, acido acetico, idrogeno ed anidride carbonica. La crescita batterica dei batteri acidogeni viene descritta dall'equazione di Monod:

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_{growth} = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} I_1 X - k_d X \quad (22)$$

Mentre la degradazione del substrato può essere descritta dalla seguente:

$$r = k_{max} \frac{S}{K_s + S} X * I_1 \quad (23)$$

Dove:

$\mu_{\max}$ è il massimo tasso di crescita specifica della biomassa [d^{-1}]

S è la concentrazione di aminoacidi e monosaccaridi [g/m^3]

X è la concentrazione di biomassa acido genica [g/m^3]

K_s è la costante di semisaturazione [g/m^3]

k_d è il tasso di scomparsa batterica

I_i tiene conto dell'inibizione

$k_{\max}$ è il tasso massimo di rimozione del substrato e può essere calcolato come segue:

$$k_{\max} = \frac{\mu_{\max}}{Y} \quad (24)$$

Y è la crescita batterica specifica.

In tabella 3.5. si riportano le principali costanti cinetiche reperibili in letteratura per l'acidogenesi in condizioni mesofile (IWA ADM1, 2002).

Tabella 3.5. Principali costanti cinetiche per l'acidogenesi in condizioni mesofile (Vismara et al., 2010; IWA - ADMI, 2002)

	IWA, 2002 monosaccaridi	IWA 2002 amminoacidi
$\mu_{\max}$ [d^{-1}]	3	4
$k_{\max}$ [d^{-1}]	30	50
K_s [gm^{-3}]	500	300
Y	0,10	0,08
k_d [d^{-1}]	0,02	0,02

Durante l'acetogenesi, due diversi gruppi di batteri agiscono da acetogeni. Un gruppo utilizza gli acidi grassi volatili, l'altro gli acidi grassi a lunga catena e ciascuno può essere rappresentato da una specifica equazione di Monod che ne descrive la crescita. In tabella 3.6. si riportano le principali costanti cinetiche presenti in letteratura.

Tabella 3.6. Principali costanti cinetiche per l'acetogenesi in condizioni mesofile (Vismara et al., 2010; IWA - ADMI, 2002)

	IWA, 2002 (acidi grassi a lunga catena)	IWA 2002 (acido propionico)	IWA 2002 (acido butilico e valerico)
$\mu_{\max}$ [d^{-1}]	0,36	0,52	1,2
$k_{\max}$ [d^{-1}]	6	13	20
K_s [gm^{-3}]	400	300	300
Y	0,06	0,04	0,06
k_d [d^{-1}]	0,02	0,02	0,2

Nella metanogenesi idrogenofila la reazione di interesse è:



Mentre nella metanogenesi acetoclastica la reazione di riferimento dell'acido acetico è:



La velocità di crescita dei batteri metanigeni idrogenotrofi e acetoclasti è espressa dalla relazione di Monod. Le principali costanti cinetiche reperibili in letteratura per queste fasi del processo in condizioni mesofile, sono riportate in tabella 3.7.

Tabella 3.7. Principali costanti cinetiche per la metanogenesi in condizioni mesofile (Vismara *et al.*, 2010; IWA - ADM1, 2002)

IWA 2002	
$\mu_{\max}$ [d ⁻¹]	2,1
$k_{\max}$ [d ⁻¹]	35
K_s [gm ⁻³]	0,025
Y	0,06
k_d [d ⁻¹]	0,02

3.3. Parametri di stabilità del processo ed elementi inibenti

La presenza di adeguate quantità di azoto, macronutrienti e acqua è fondamentale per un substrato organico sottoposto a digestione anaerobica per generare un biogas ricco di metano (Singh *et al.*, 1999; Takashima *et al.*, 2011). In particolare è fondamentale generare condizioni che favoriscono il lavoro dei batteri metanigeni (Demirel and Scherer, 2008; Abbasi *et al.*, 2012). Tuttavia talvolta la presenza di alcune sostanze o valori non appropriati di alcuni parametri possono limitare o inibire il processo rallentando il metabolismo della popolazione batterica. Nel presente paragrafo vengono esaminati i fattori che maggiormente influenzano il processo di digestione anaerobica, prestando attenzione anche alle eventuali sostanze tossiche che possono provocare una inibizione del processo stesso.

3.3.1. pH

Il parametro più importante da considerare, insieme alla temperatura, nei processi di digestione anaerobica è senza dubbio il pH. L'eventuale effetto inibente del pH è dovuto in realtà alla combinazione di diversi fattori, e, pur influenzando tutti i ceppi batterici, ha un impatto maggiore sull'attività dei batteri metanigeni. Il valore del pH nel digestore è legato principalmente dalla presenza di CO₂ nel mezzo liquido e dalla concentrazione degli acidi grassi volatili e dell'ammoniaca. Il pH è in grado di indicare condizioni di squilibrio del sistema, ma soltanto con un certo ritardo.

La produzione ottimale di biogas si ottiene quando il valore del pH della miscela in ingresso è compreso tra 6,7 e 7,5 (Daisy e Kamaraj, 2011; Abbasi *et al.*, 2012). Durante la prima fase di digestione, viene prodotto un gran quantitativo di acidi organici e il valore di pH della miscela diminuisce. Poi mentre la digestione va avanti e il valore dell'ammoniaca aumenta

a causa della digestione dell'azoto, il valore del pH cresce. Quando la produzione di gas metano si stabilizza, il pH si attesta tra 7.2 e 8.2 (Abbasi *et al.*, 2012). Le reazioni di acetogenesi e acidogenesi sono favorite da un pH acido (5-5,5); al contrario, per favorire le reazioni di metanogenesi, è fondamentale che il pH sia compreso nell'intervallo 6,8 - 8,2. Risultati ottimali si hanno per valori del pH compresi tra 7 e 7,5 (Vismara *et al.*, 2010). Nei casi in cui il pH assume valori inferiori, la reazione di metanogenesi viene ridotta fino ad interrompersi per un pH inferiore a 6.

Quando viene fatto fermentare del materiale vegetale in un sistema BATCH, lo stadio di acetogenesi/fermentazione è rapido e produce acidi organici che riducono il pH e inibiscono la successiva digestione (Abbasi *et al.*, 1991).

In genere una diminuzione del pH e una crescita della percentuale di CO₂ nel biogas indicano un disturbo nel processo di digestione; in questi casi la riduzione del pH viene generalmente tenuta sotto controllo aggiungendo della calce (Fricke *et al.*, 2007).

In un processo di digestione a scala reale è essenziale controllare e prevenire fenomeni di instabilità dovuti al pH evitando sovraccarichi e controllando frequentemente sia il valore del pH che il rapporto tra alcalinità e acidi volatili, spesso maggiormente utile per capire la bontà delle condizioni di digestione (Vismara *et al.*, 2010). È infatti necessario associare al controllo del pH anche il controllo di altri parametri fondamentali come l'alcalinità, la concentrazione di acidi grassi volatili e la composizione del biogas, facendo particolare attenzione ai loro andamenti.

3.3.2. Temperatura

La temperatura è un parametro essenziale ai fini del completamento, influenza la velocità con cui avviene il processo di digestione anaerobica e determina la selezione delle specie batteriche. Esistono infatti tre diverse specie di batteri metanigeni che riescono a lavorare in modo ottimale in tre differenti intervalli di temperatura: 50-65°C, 20-40°C e 4-15°C. Tali batteri vengono chiamati rispettivamente termofili, mesofili e psicrofili (Figura 3.2.) (Cowan and Talaro, 2009).

Nei test di laboratorio è stato dimostrato che la formazione di metano può avvenire anche a temperature inferiori agli 0°C, ma al di fuori degli intervalli di temperatura per le condizioni mesofile, termofile e psicrofile, i rispettivi ceppi batterici non sono in grado di lavorare correttamente (Abbasi *et al.*, 2012). Una volta scelto il campo operativo, è necessario limitare le oscillazioni di temperatura entro i $\pm 3^\circ\text{C}$ (Vismara *et al.*, 2010). I batteri acetogeni

invece sono molto meno influenzati dalla temperatura rispetto ai batteri metanigeni (Speece, 1996).

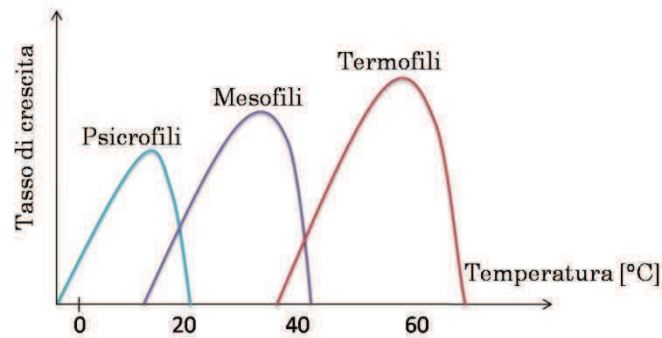


Figura 3.2. Tipologie di batteri in funzione della temperatura

La maggior parte dei processi di digestione anaerobica su larga scala viene applicata in condizioni mesofile, meno in condizioni termofile, molto inferiore l'applicazione delle condizioni psicrofile (Ferrer *et al.*, 2008). Sebbene la digestione in condizioni termofile sia generalmente più efficiente di quella mesofila, è più complicata da controllare e necessita di una maggiore energia in ingresso, quindi determina un bilancio energetico meno favorevole rispetto alla digestione mesofila (Abbasi *et al.*, 2012).

3.3.3. Tossicità

Alcune sostanze possono esercitare un'azione tossica sui batteri anaerobi ed in particolare su quelli metanigeni. Per molte di queste sostanze non vi sono dei limiti di concentrazione riconosciuti come tossici dato che spesso tali limiti sono influenzati dal valore del pH, dalla temperatura e dalla presenza di altre sostanze nel substrato organico (Vismara *et al.*, 2010).

Gli ioni minerali ed in particolare i metalli pesanti e i detergenti inibiscono la normale crescita batterica in un digestore. Piccole quantità di minerali (sodio, potassio, calcio, magnesio, ammonio e zolfo) stimolano la crescita batterica, ma elevate concentrazioni potrebbero essere inibenti per il processo (Chen e Cheng, 2008; Daisy e Kamaraj, 2011). I metalli pesanti, come il rame, nickel, cromo, zinco e il piombo sono essenziali per la crescita batterica in quantità molto piccole, rappresentando dei micro-nutrienti, ma in concentrazioni maggiori determinano effetti tossici per la reazione (Bayenal *et al.*, 1997; Juliastuti *et al.*, 2003; Levent, 2009). Anche i detergenti, come saponi, antibiotici, solventi organici inibiscono i batteri. Il recupero della digestione dopo l'inibizione per la presenza di sostanze tossiche può essere raggiunta solo attraverso la cessazione dell'alimentazione e sciacquando o diluendo il contenuto per abbassarne il livello di concentrazione delle sostanze tossiche (Chen e Cheng, 2008; Abbasi *et al.*, 2012).

Tra le sostanze tossiche per i batteri metanigeni rientrano anche i solventi, le sostanze alogenate, chetoni, esteri, pesticidi, etc (Mata-Alvarez e Macè, 2004). Nel caso dei liquami zootecnici, talvolta l'inibizione al processo potrebbe essere dovuta agli antibiotici (Vismara *et al.*, 2010).

3.3.4. Ammoniaca

Un altro importante parametro da controllare è rappresentato dal contenuto di ammoniaca, dato che potrebbe determinare una seria inibizione del processo di metanogenesi. La reazione di dissociazione dell'ammoniaca in acqua è la seguente:



ed è governata dall'equazione seguente in funzione del valore del pH e della temperatura (Vismara *et al.*, 2010):

$$\frac{[NH_3 - N]}{[NH_4 - N]} = \frac{10^{pH}}{e^{6344/(273+T)}} \quad (28)$$

Quando il pH e la temperatura aumentano, cresce la frazione di ammoniaca non dissociata che porta a fenomeni di inibizione, principalmente nei processi termofili e per pH basici. Le concentrazioni limite inibenti per l'ammoniaca sono in genere dell'ordine di alcune centinaia di mg/l, ma non è possibile stabilire dei valori limite precisi e validi in generale, anche perché influenzati dalla temperatura (Vismara *et al.*, 2010).

3.3.5. Acidi grassi volatili

Gli acidi grassi volatili vengono prodotti dai batteri idrolitici e acidificanti durante la digestione ed il livello della loro concentrazione viene in genere espresso in termini di acido acetico o di COD, a seconda del tipo di substrato trattato. L'indice di stabilità del processo è la variazione di concentrazione: incrementi repentini di acidi grassi volatili indicano che il processo si sta evolvendo verso processi acidogenici piuttosto che metanigeni.

Questo parametro però non può essere analizzato disgiuntamente dal dato di produzione del biogas e dalla sua composizione, oltre che dal pH e dall'alcalinità.

Dal momento che, in caso di problemi, la concentrazione degli acidi grassi aumenta mentre l'alcalinità diminuisce; un indice utile da prendere in considerazione è il rapporto tra queste due grandezze, con gli acidi grassi espressi in termini di concentrazione dell'acido acetico e l'alcalinità espressa in termini di concentrazione del carbonato di calcio.

3.3.6. Alcalinità

L'alcalinità rappresenta la capacità di un sistema di neutralizzare i protoni ed è generalmente espressa in termini di concentrazione del carbonato di calcio. Viene determinata generalmente tramite titolazione con acido cloridrico.

3.3.7. Rapporto C/N

Un rapporto C/N del substrato in digestione nell'intervallo 16:1 – 25:1 viene considerato ottimale per il processo (Yen e Brune, 2007; Ghasimi *et al.*, 2010; Siddiqui Z. *et al.* 2011; Abbasi *et al.*, 2012). Se il rapporto C/N è troppo elevato, l'azoto viene consumato rapidamente dai batteri metanigeni e non ne rimane abbastanza per reagire con il contenuto di carbonio rimanente, in questo modo la produzione di biogas diminuisce (Abbasi *et al.*, 2012). Se invece il rapporto C/N è troppo basso, l'azoto viene liberato e si accumula sotto forma di ammoniaca, ciò determina un aumento del pH del materiale. Quando però il pH supera il valore di 8,5, come precedentemente accennato, comincia generalmente a svilupparsi una tossicità della reazione per i batteri metanigeni (Hartmann H., 2006). Al fine di mantenere il valore del rapporto C/N su livelli ottimali, è buona norma miscelare biomasse ad alto rapporto C/N con biomasse a basso C/N (Gajalakshmi *et al.*, 2001; Abbasi *et al.*, 2012).

3.3.8. Patogeni

Alcuni batteri patogeni (Salmonella, Escherichia coli, Listeria, etc.) e virus presenti nei rifiuti solidi urbani possono determinare dei rischi per la salute. Tali patogeni sono sensibili alla temperatura, quindi il controllo più efficace si ha quando la digestione anaerobica viene effettuata a temperature termofile e per lunghi tempi di ritenzione. Il 90% di riduzione della popolazione di salmonella può essere raggiunto a temperature termofile (53%) per sole 0,7 ore, mentre a temperature mesofile (35°C) sono necessari 2 giorni. Per alcune tipologie di rifiuti, è necessaria una fase di pastorizzazione separata a 70°C per 60 minuti, prima o dopo la digestione, come riportato dal Regolamento Europeo sui Sottoprodotti di Origine Animale (SOA). La pastorizzazione a 70°C è un'efficace alternativa alla sterilizzazione (130°C), ma il digestato pastorizzato è incline alla ricontaminazione (Weiland, 2010; Abbasi, 2012).

3.3.9. Luce

La luce non uccide i batteri metanigeni ma inibisce la fase di metanogenesi, dunque è buona norma non permettere alla luce di raggiungere l'interno del digestore.

3.4. Parametri di gestione del reattore

I parametri di gestione del reattore, insieme ai parametri di stabilità del processo, permettono di dimensionare, valutare e gestire in modo appropriato il processo di digestione anaerobica. In particolare i parametri di gestione permettono di definire l'esercizio del sistema fissando i tempi di permanenza della massa nel reattore, la concentrazione dei microrganismi, le rese di produzione in biogas in funzione della tipologia di reattore e delle proprietà del substrato utilizzato. Il substrato può essere definito utilizzando le seguenti grandezze (UNI EN 10458:2011):

- Solidi Totali (TS)
- Solidi Totali Volatili (TVS)
- Domanda chimica di ossigeno (COD)
- Domanda biologica di ossigeno a 5 giorni (BOD_5)

I Solidi Totali (o sostanza secca) TS rappresentano il contenuto di sostanza secca di un campione e si ottengono mediante l'essiccamento del campione a 105°C fino al raggiungimento della costanza in massa. Rappresentano la somma della sostanza organica e della sostanza inerte.

La Sostanza Inerte (in percentuale sulla sostanza secca) è la frazione residua dopo la combustione a 550°C.

La Sostanza Organica (come percentuale sulla sostanza secca) è il complemento ad 1 della sostanza inerte e comprende sia la Sostanza Organica Volatile, che si trasforma in gas, sia la Sostanza Organica Fissa che non può gassificarsi. Il Solidi Totali Volatili (TVS) vengono considerati come la frazione di sostanza secca che viene volatilizzata in seguito a combustione alla temperatura di 540-580°C. La sostanza Volatile (come percentuale sulla sostanza secca) è la frazione di sostanza organica che si può volatilizzare ed è circa il 70-80% del totale organico. Operativamente si assume che la Sostanza Volatile sia uguale alla Sostanza Organica che si definisce anche substrato (Reale *et al.*, 2009).

Il COD rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per l'ossidazione chimica della sostanza organica del campione, determinata attraverso l'utilizzo di un ossidante forte in ambiente acido a caldo.

Il BOD_5 rappresenta la quantità di ossigeno consumata in 5 giorni per l'ossidazione biochimica delle sostanze presenti in un campione.

3.4.1. Tempo di ritenzione

Il tempo di ritenzione rappresenta la durata per la quale la materia (il substrato) e i microrganismi (i solidi) devono rimanere insieme nel digestore al fine di raggiungere il grado di degradazione desiderato. Minore è il tempo di ritenzione per il raggiungimento dell'obiettivo desiderato e più efficiente è il reattore (Abbasi *et al.*, 2012). Ma per raggiungere un basso tempo di ritenzione del substrato, è necessario che simultaneamente si abbia un elevato tempo di ritenzione dei microrganismi.

Il termine generalmente utilizzato per indicare il tempo di ritenzione del substrato è Tempo di Ritenzione Idraulico (HRT, per Hydraulic Retention Time). Questo è il tempo che un materiale organico, da degradare anaerobicamente, passa all'interno del reattore dall'istante in cui entra a quello in cui esce dal digestore.

‘Solidi’ è il termine comunemente usato per indicare i microrganismi nel digestore. Ovviamente non è un termine preciso in quanto la maggior parte delle alimentazioni del digestore contengono solidi sospesi che non necessariamente sono costituiti da biomassa viva, quindi, oltre ai microrganismi, anche altri solidi sono presenti nella digestione anaerobica. Inoltre, in qualsiasi substrato che partecipa alla digestione anaerobica ci sono i solidi volatili. Pertanto nel campo della produzione del biogas vengono spesso usati termini come “high solids digestion” o “solid-feed digestion” dove la parola solids non sta ad indicare i microrganismi. Così l'utilizzo del termine solidi anziché microrganismi nel contesto del tempo di ritenzione dei microrganismi può generare confusione tuttavia è bene attenersi a questo termine stabilito. Il tempo di Ritenzione dei solidi (SRT da Solids Retention Time) è la durata per la quale i microrganismi attivi risiedono nel digestore (Abbasi *et al.*, 2012).

La relazione tra HRT e SRT e il rapporto alimentazione/microrganismi.

A qualsiasi fissata temperatura, i microrganismi presenti nel digestore possono consumare solo una quantità limitata di cibo ogni giorno. Dunque, al fine di digerire una nota quantità di substrato, è necessario fornire un'adeguata quantità di microrganismi. Il rapporto tra la quantità di substrato e la quantità di batteri disponibili per consumare quel substrato è il rapporto F/M (Food/Microrganisms). Questo rappresenta il fattore di controllo in tutti i trattamenti biologici. Un rapporto minore rispetto a quello adeguato determinerà che una maggiore percentuale di substrato venga convertita in biogas (Abbasi *et al.*, 2012).

L'unica modalità che permette al rapporto F/M di essere fissato adeguatamente basso, è cercare un modo per mantenere alto l'SRT, cioè trovare il modo per far passare velocemente il substrato attraverso il digestore, e lentamente i microrganismi. Questo assicurerebbe, per

qualsiasi intervallo di tempo, una maggiore quantità di microrganismi rispetto al substrato nel digestore (basso F/M) (Abbasi *et al.*, 2012).

Nei digestori convenzionali low-rate e nei Continuously Stirred Tank Reactors (CSTRs) non ci sono modalità di conservazione dei solidi, quindi in questi sistemi $HRT = SRT$. Nei digestori high rate, invece si ha $SRT \gg HRT$, tipicamente SRT è circa 3 volte più alto dell'HRT (Abbasi *et al.*, 2012).

Il tempo medio di ritenzione idraulico è definito come il rapporto tra il volume del reattore considerato e la portata di alimentazione del reattore (Reale *et al.*, 2009):

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad (29)$$

Dove:

HRT è il tempo medio di ritenzione idraulica [d]

V è il volume del reattore [m³]

Q è la portata in ingresso al reattore [m³/d]

Considerando un reattore alimentato con un'influente contenente una concentrazione di solidi sospesi trascurabile rispetto a quella contenuta nel reattore e funzionante in condizioni stazionarie la concentrazione di microorganismi nel reattore sarebbe costante, cioè la quantità di fanghi prodotti sarebbe uguale alla quantità di fanghi smaltiti. In questo caso si definisce il tempo medio di ritenzione dei solidi (o dei fanghi) come il rapporto tra la massa totale dei solidi volatili presenti nel reattore e la portata dei solidi estratta dal reattore (Reale *et al.*, 2009).

$$SRT = \frac{V * X}{W} \quad (30)$$

Dove:

SRT è il tempo medio di residenza dei fanghi [d]

V è il volume del reattore [m³]

X è la concentrazione di solidi volatili nel reattore [kg_{TVS}/m³]

W è la portata di sostanza volatile estratta dal reattore [kg_{TVS}/d]

3.4.2. Carico organico volumetrico

Il carico organico volumetrico OLR è definito come la quantità di substrato in ingresso al reattore in riferimento all'unità di volume del reattore e al tempo (Reale *et al.*, 2009).

$$OLR = \frac{Q \cdot S}{V} \quad (31)$$

Dove:

OLR è il fattore di carico organico volumetrico in termini di substrato riferito al volume del reattore [$\text{kg}_{\text{SV}}/\text{m}^3$]

Q è la portata influente [m^3/d]

S è la concentrazione di substrato nella portata influente [kg/m^3]

V è il volume del reattore [m^3]

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

3.4.3. Carico organico di biomassa o di solidi volatili nel reattore

Il carico organico di biomassa o di sostanza volatile nel reattore viene definito come la quantità di substrato entrante nel reattore riferita alla quantità di sostanza volatile presente nel reattore nell'unità di tempo (Reale *et al.*, 2009).

$$CF = \frac{Q \cdot S}{V \cdot X} \quad (32)$$

Dove:

CF è il fattore di carico organico in termini di substrato (riferito alla biomassa o ai solidi volatili nel reattore) [$\text{kg}_{\text{SV}}/\text{kg}_{\text{TVSd}}$];

Q è la portata influente [m^3/d];

S è la concentrazione di substrato nella portata influente [$\text{kg}_{\text{TVS}}/\text{m}^3$];

V è il volume del reattore [m^3];

X è la concentrazione dei solidi volatili all'interno del reattore [$\text{kg}_{\text{TVS}}/\text{m}^3$].

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

3.4.4. Produzione specifica di gas

La produzione specifica di gas (SGP) rappresenta la quantità di biogas che viene prodotta per unità di sostanza volatile alimentata nel reattore (Reale *et al.*, 2009):

$$SGP = \frac{Q_{biogas}}{Q \cdot S} \quad (33)$$

Dove:

SGP è la produzione specifica di biogas [m^3_{biogas}/kg_{sv}]

Q_{biogas} è la portata di biogas prodotto [m^3/d]

Q è la portata influente [m^3/d]

S è la concentrazione del substrato nella portata influente [kg_{sv}/m^3]

3.4.5. Velocità di produzione del biogas

E' la portata di biogas prodotto rispetto al volume e al tempo (Reale *et al.*, 2009).

$$GPR = \frac{Q_{biogas}}{V} \quad (34)$$

Dove:

GPR è la velocità di produzione del biogas [$m^3_{biogas}/m^3_{reatt}d$]

Q_{biogas} è la portata di biogas prodotto [m^3/d]

V è il volume del reattore [m^3]

3.4.6. Efficienza di rimozione del substrato

Esistono diversi modi di esprimere l'efficienza di rimozione del substrato nel corso del processo di digestione, non solo legati ai diversi parametri utilizzati per esprimere la sua concentrazione (sostanza solida totale, sostanza solida volatile, COD o BOD). In generale, la più semplice relazione per la conversione del substrato in biogas, viene espressa in termini percentuali tramite la (Reale *et al.*, 2009):

$$\eta = \frac{Q \cdot S - Q_e \cdot S_e}{Q \cdot S} \quad (35)$$

Dove:

η è la percentuale di TVS rimossi, [%];

Q è la portata influente [m^3/d];

Q_e è la portata effluente [m^3/d]

S è la concentrazione di TVS nella portata influente, [kg/m^3];

S_e è la concentrazione di TVS nella portata effluente calcolata come differenza tra la massa entrante ed il biogas prodotto [kg/m^3].

3.4.7. Tasso di caricamento

Questo parametro è essenziale, specialmente quando la digestione anaerobica è effettuata in modo continuo, come generalmente avviene nella realtà. Un sovraccaricamento può facilmente determinare un guasto o l'inefficienza del sistema se non avviene una adeguata miscelazione tra parte solida e liquami. Questo provoca una grande crescita della concentrazione di acidi grassi volatili, portando ad un forte calo del pH. Quando si verifica questo, il tasso di alimentazione deve essere ridotto finché il processo non si ristabilizza (Abbasi *et al.*, 2012).

3.4.8. Miscelazione e agitazione

La miscelazione è necessaria per mantenere l'omogeneità del fluido e dunque la stabilità del processo nel digestore (Abbasi *et al.*, 1992; Karim *et al.*, 2005; Kaparaju *et al.*, 2008). Lo scopo della miscelazione è quello di favorire il contatto tra batteri e substrato, evitare la formazione della schiuma, evitare un elevato gradiente di temperatura nel digestore cioè omogeneizzare le temperature, ottimizzare il rilascio di biogas, evitare la decantazione delle frazioni più pesanti. Una miscelazione molto rapida può disturbare la comunità batterica, mentre una miscelazione troppo lenta può causare una miscelazione inadeguata e cortocircuito (Ward *et al.*, 2008). La misura della miscelazione richiesta dipende anche dal contenuto della miscela di digestione (Abbasi *et al.*, 2012).

3.4.9. Superficie specifica del substrato

Maggiore è la superficie specifica del substrato, più efficiente è il contatto tra microrganismi e substrato stesso, tanto più rapido sarà il processo. È bene dunque che le particelle che costituiscono il substrato non siano di grandi dimensioni (Abbasi *et al.*, 2012).

3.4.10. Diluizione

Talvolta è necessario aggiungere acqua al substrato per diluirlo affinché non sia né troppo denso né troppo liquido; infatti se il materiale è troppo diluito, le particelle solide possono sedimentare nel digestore e non degradarsi in modo appropriato. Se invece la miscela è troppo densa, potrebbe diventare troppo complicato agitare il substrato e si potrebbe impedire al flusso di biogas di risalire nella parte superiore del digestore. Ovviamente sistemi di movimentazione differenti possono agitare substrati con diversi livelli di densità (Abbasi *et al.*, 2012).

3.5. Co-digestione e biomasse impiegate

Nei processi di digestione anaerobica è necessario che l'alimentazione dell'impianto sia continua ed omogenea per garantire un processo stabile. Dato che gran parte degli scarti agroindustriali rappresentano una risorsa discontinua e richiedono lo stoccaggio in apposite strutture, si stanno diffondendo sempre più gli impianti di co-digestione di più substrati, con i seguenti vantaggi (Massi E., 2011):

- diluizione di eventuali sostanze inibenti presenti in alcuni residui,
- ottimizzazione del contenuto di nutrienti dell'alimentazione,
- compensazione delle fluttuazioni stagionali di residui e scarti,
- raggiungimento di un processo più stabile con conseguente aumento della resa in metano e riduzione del costo unitario d'impianto grazie all'aumento dei rendimenti dei macchinari.

La digestione anaerobica, come accennato in precedenza, può essere applicata sia a sostanze organiche di natura animale, sia a sostanze organiche di natura vegetale. Il grande vantaggio degli impianti a biomasse in genere sta nel fatto di poter utilizzare come risorse degli scarti che altrimenti diventerebbero dei rifiuti.

L'attività agricola e agro-industriale producono infatti quantitativi non trascurabili di scarti e sottoprodotti di natura organica di ottima qualità. I produttori di materia destinabile a digestione anaerobica sono essenzialmente (Vismara *et al.*, 2011):

- agricoltura (produzioni vegetali e animali), ad esempio con effluenti zootecnici e residui delle coltivazioni;
- industrie della macellazione, ad esempio con i Sottoprodotti di Origine Animale (SOA);

- settori che preparano i vegetali per il consumo fresco e che producono molti scarti dalle operazioni di cernita e pulitura;
- industrie delle conserve vegetali, delle olive, della frutta (bucce di pomodoro, sansa d'oliva, scarti di frutta, vinacce, etc.).

Il liquame suino è caratterizzato da un contenuto di sostanza secca (o solidi totali) dell'1-6% e di sostanza organica (o solidi volatili) molto variabile a causa delle diverse tipologie di allevamento. Per quanto riguarda il liquame bovino, ad esso viene spesso aggiunta della paglia (nelle stalle) che determina un incremento nel contenuto di solidi totali (8-15%) rispetto al liquame suino. L'effetto di diluzione della sostanza organica è minimo rispetto al liquame suino in quanto le zone calpestate dal bestiame vengono pulite con piccole quantità di acqua. Anche in questo caso c'è una forte dipendenza dalla tipologia di allevamento. La pollina di galline ovaiole è quella che si presta di più per i processi di digestione anaerobica; le deiezioni fresche hanno un contenuto di solidi totali del 18-20% ed un alto contenuto di azoto. Anche l'ammoniaca, che si libera per idrolisi enzimatica, può raggiungere delle concentrazioni elevate e può inibire il processo di digestione e dar luogo a forti emissioni durante la fase di stoccaggio del digestato. La pollina può inoltre contenere degli inerti che possono comportare problemi operativi e la riduzione del volume utile del reattore (Vismara *et al.*, 2011).

Matrici come la lettiera avicola, sono maggiormente adatte per l'avvio a stabilizzazione aerobica con produzione di fertilizzanti organici a causa del contenuto elevato di sostanza secca e della presenza di paglia. Invece i liquami sono ottimi per la digestione anche in co-digestione con altri substrati di origine vegetale o animale. Le rese energetiche degli effluenti zootecnici non sono elevatissime, però hanno il vantaggio di esercitare una forte azione tampone e di contenere i microelementi necessari allo sviluppo della flora microbica. Pertanto svolgono un ruolo importante per la stabilità e la regolarità del processo biologico soprattutto se si alimentano i digestori con biomasse a forte acidità. La pollina invece può essere usata solo in co-digestione con altre matrici (Vismara *et al.*, 2011).

Gli scarti di macellazione derivano dagli impianti di produzione di carne per l'alimentazione umana. La destinazione prevalente di questi scarti è il rendering per la produzione di farine animali poi destinate al pet-food o alla produzione di fertilizzanti organici. I SOA sono caratterizzati da elevato contenuto di sostanza organica e elevato contenuto di azoto, ciò produrrebbe elevatissime rese in biogas nel processo di digestione anaerobica, tuttavia la loro fermentescibilità li rende impiegabili solo in co-digestione con altre matrici (Vismara *et al.*, 2011). In realtà l'impiego dei SOA per la digestione è sottoposto al Regolamento CE 1069/2009 che fissa specifici requisiti igienico-sanitari. Dunque pur essendo biomasse molto promettenti è necessario che vengano gestite con molta attenzione (Carlini *et al.*, 2014).

3.6. Le tecniche di digestione

I processi anaerobici per la produzione di biogas possono essere classificati secondo criteri differenti. La prima classificazione, come accennato nei precedenti paragrafi, può essere effettuata in base alla temperatura operativa del processo; in tal caso si distinguono: processi psicrofili (20°C), processi mesofili (35-37°C), processi termofili (55°C) e processi termofili estremi (65-70°C). I processi psicrofili e quelli di termofilia estrema sono poco o per nulla utilizzati a livello industriale. I più utilizzati sono i processi mesofili.

Una seconda classificazione suddivide i processi in base al contenuto di solidi nel reattore:

- processi ad umido (o wet), nel caso in cui il contenuto di solidi totali sia del 5-8%, al massimo fino al 10-12%.
- Processi a semi-secco, nel caso in cui il contenuto dei solidi totali sia compreso tra il 10 e il 20%;
- Processi a secco, nel caso in cui il contenuto di solidi totali sia superiore al 20%.

Un'altra possibile classificazione ordina i processi in base alla suddivisione delle fasi biologiche: nel caso in cui tutte le fasi del processo avvengano nello stesso reattore si parla di fase unica; nel caso invece in cui siano presenti due reattori, il primo per le fasi idrolitica e fermentativa (acidogenica), il secondo per la fase metanigena, si parla di fasi biologiche separate.

L'ultima classificazione può essere fatta in base alle modalità operative, si distinguono quindi:

- Reattori continui miscelati o con flusso a pistone (plug-flow);
- Reattore BATCH (o discontinuo).

La scelta del processo e della configurazione impiantistica dipende essenzialmente dalle caratteristiche della biomassa da trattare (Vismara *et al.*, 2010).

3.6.1. Digestione wet

Nei processi di tipo wet la biomassa viene preventivamente trattata e diluita con acqua al fine di raggiungere un contenuto di solidi totali massimo del 10%. In questi casi spesso si prevede l'utilizzo di una fase di miscelazione in cui si ottiene una miscela con caratteristiche omogenee e il contenuto di solidi desiderato. In realtà la diluizione può avvenire o con

l'aggiunta di acqua o con il ricircolo nel reattore di parte dell'effluente. In figura 3.3. è riportato uno schema tipico di digestione ad umido per il caso della FORSU.

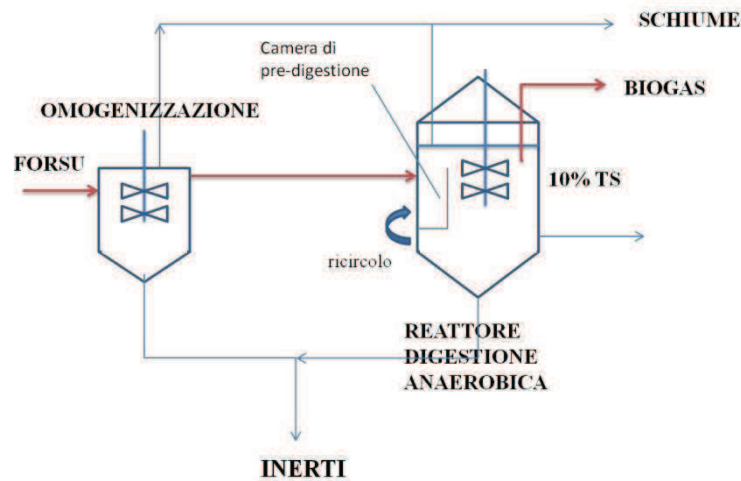


Figura 3.3. Schema tipico di un processo wet a singola fase.

A causa delle proprietà dei rifiuti trattati spesso non si riesce ad ottenere una miscela omogenea, quindi si possono osservare all'interno del reattore delle fasi separate e caratterizzate da densità diverse. La frazione più densa tende ad accumularsi sul fondo e talvolta può provocare danni al sistema di miscelazione, mentre i materiali più leggeri e le schiume si accumulano nella parte superiore. Nella parte intermedia invece avvengono effettivamente le reazioni di degradazione e produzione del biogas. Generalmente, nella gestione dell'impianto, vengono previste operazioni di manutenzione per la rimozione dello strato più pesante e di quello più leggero. Un problema di questa tecnologia è quello della circuitazione idraulica del reattore, cioè il materiale entrante non viene perfettamente miscelato con quello interno al reattore e fuoriesce con tempi di ritenzione ridotti rispetto a quelli previsti. Questo provoca una minore degradazione del substrato, una minore produzione di biogas e talvolta problemi di igienizzazione nei fanghi effluenti. Alcuni brevetti di questa tecnologia prevedono allora uno step di pastorizzazione dell'effluente (Vismara *et al.*, 2010).

In tabella 3.8. si riportano i principali vantaggi e svantaggi di questa tipologia di digestione, mentre in tabella 3.9. sono riportati gli intervalli tipici per i valori dei parametri del processo e delle rese nella digestione wet.

Tabella 3.8. Vantaggi e svantaggi dei processi wet (Vandevivere et al., 2001)

Criterio	Vantaggi	Svantaggi
TECNOLOGICO	Buona conoscenza ed esperienza nel campo del processo; Applicabilità in co-digestione con rifiuti liquidi ad alto contenuto in sostanza organica;	Cortocircuitazione idraulica; Fasi separate di materiale galleggiante e pesante; Abrasione delle parti meccaniche dovuta alla presenza di sabbie ed inerti; Pre-trattamenti di preparazione del rifiuto complessi;
BIOLOGICO	Diluizione dei picchi di concentrazione di substrato e/o sostanze tossiche influenti il reattore;	Forte sensibilità ad eventuali shock per la presenza di sostanze inibitorie e carichi organici variabili che entrano in contatto intimo con la biomassa; Perdita di sostanza volatile biodegradabile nel corso dei pretrattamenti;
ECONOMICO E AMBIENTALE	Spese ridotte per i sistemi di pompaggio e miscelazione, ampiamente diffusi sul mercato.	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per i pre-trattamenti e per i volumi dei reattori; Produzione di elevate quantità di acque di processo.

Tabella 3.9. Parametri tipici del processo wet per il trattamento di rifiuto organico da raccolta differenziata (Vismara et al., 2010)

Parametri di Processo	Intervallo valori
Solidi nel rifiuto trattato, %TS	10-15
Carico organico, kgVS/m ³ d	2-6
Tempo di ritenzione idraulica, d	10-30
RESE DEL PROCESSO	
Produzione biogas, m ³ /t rifiuto	100-150
Produzione specifica di biogas, m ³ /kgVS	0,4-0,5
Velocità di produzione di biogas, m ³ /m ³ d	5-6
Contenuto di metano, %CH ₄	50-70
Riduzione della sostanza volatile, %	50-75

3.6.2. Digestione semi-dry

Nel caso della digestione semi-dry il contenuto di sostanza solida che caratterizza il rifiuto trattato si colloca nell'intervallo di valori intermedio rispetto ai processi wet e a quelli dry (15-20%). Generalmente si usa un reattore miscelato CSTR che può operare sia in regime mesofilo che termofilo. Anche in questo caso spesso si osserva la formazione di tre fasi distinte nel reattore, anche se il fenomeno è meno accentuato.

Nel caso in cui la biomassa sia un rifiuto organico proveniente da raccolta differenziata, le caratteristiche per l'applicazione diretta del processo sono ottimali ed è sufficiente effettuare pre-trattamenti di pulizia del rifiuto con eliminazione del materiale ferroso e di quello grossolano e, successivamente, effettuare triturazione e miscelazione. Quando si tratta di rifiuti organici derivanti da raccolta indifferenziata è necessario eseguire un pre-trattamento di pulizia del rifiuto e, successivamente, una diluizione del rifiuto con acqua. Se un impianto tratta rifiuto indifferenziato sarà necessario pretrattare il rifiuto per separare la frazione organica da inviare al digestore anaerobico. Ciò comporta una perdita di materia organica biodegradabile e sarà poi

necessaria una purificazione del rifiuto da metalli, sassi, vetro e sabbie, che provocherebbero problemi agli organi di miscelazione nel reattore.

Per la miscelazione vengono utilizzati dei miscelatori meccanici che possono essere coadiuvati da lance a gas, che provvedono all'operazione di ricircolo del biogas al fine di incrementare l'efficienza di miscelazione.

In tabella 3.10. sono riportati vantaggi e svantaggi per questo tipo di digestione, mentre in tabella 3.11. sono riportati i principali parametri del processo

Tabella 3.10. Vantaggi e svantaggi del processo semi-dry (Vandevivere et al., 2001)

Criterio	Vantaggi	Svantaggi
TECNOLOGICO	Semplicità dei sistemi di pompaggio e miscelazione; Possibilità di trattare il rifiuto da raccolta differenziata senza particolari pre-trattamenti;	Accumulo di materiali inerti sul fondo del reattore e necessità di scaricarli; Abrasione delle parti meccaniche; Pre-trattamenti complessi per RU indifferenziato;
BIOLOGICO	Diluizione dei picchi di concentrazione di substrato o sostanze tossiche;	Sensibilità ad eventuali shock per la presenza di sostanze inibitorie e carichi organici; Perdita di sostanza volatile biodegradabile nel corso dei pretrattamenti del rifiuto indifferenziato;
ECONOMICO E AMBIENTALE	Spese ridotte per di sistemi di pompaggio e miscelazione.	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per i pre-trattamenti e per i volumi dei reattori; Produzione di elevate quantità di acque di processo.

Tabella 3.11. Intervalli tipici dei parametri operativi e delle rese del processo semi-dry (Vismara et al, 2010)

Parametri di Processo	Intervallo valori
Solidi nel rifiuto trattato, %TS	15-25
Carico organico, kgVS/m ³ g	8-12, fino a 18 in termofila
Tempo di ritenzione idraulica, gg	10-15
RESE DEL PROCESSO	
Produzione biogas, m ³ /t rifiuto	100-150
Produzione specifica di biogas, m ³ /kgVS	0,3-0,5
Velocità di produzione di biogas, m ³ /m ³ g	3-6
Contenuto di metano, %CH ₄	55-60
Riduzione della sostanza volatile, %	40-60

3.6.3. Digestione dry

Nei processi dry il tenore di solidi è del 25-40% e dunque solo particolari tipologie di biomasse necessitano di essere ulteriormente diluite con acqua. I primi impianti di digestione anaerobica erano solamente di tipo wet, negli ultimi decenni invece si è diffuso il sistema dry, particolarmente adatto alla frazione organica dei RSU, proprio perché la biomassa può essere trattata nella sua forma originale, senza bisogno di diluizioni.

Nonostante le differenze da un punto di vista biochimico e microbiologico con gli altri processi siano minime, è necessario utilizzare reattori con tecnologie diverse: in particolare sono necessari specifici metodi di pompaggio e di miscelazione. Il materiale organico viene trasportato con nastri e pompato con speciali pompe appositamente progettate e in grado di operare con fluidi molto viscosi. Ciò ovviamente incide sui costi di impianto.

Questi sistemi però sono in grado di lavorare con flussi di materiale molto densi e resistono ai possibili problemi causati da elementi solidi che in questo caso non provocano inceppamenti o danni. Deve essere previsto un pre-trattamento di vagliatura per rimuovere il materiale con dimensioni > 40 mm, si utilizzano vagli a tamburo nel caso di rifiuto organico separato meccanicamente e trituratorie nel caso di rifiuto organico raccolto separatamente alla fonte.

Per l'elevata densità e viscosità dei fluidi trattati, questi reattori non sono del tipo completamente miscelato, ma a pistone (plug-flow) in cui il liquame viene fatto scorrere orizzontalmente da una estremità all'altra. Si tratta di sistemi dotati di riscaldamento, agitatore e gasometro, ma vengono utilizzati con volumi massimi di 300-400 m³ per motivi tecnici ed economici; sono reattori più semplici dal punto di vista meccanico, ma presentano problemi di miscelazione tra il rifiuto organico fresco e la biomassa fermentante.

I processi di digestione anaerobica dry sono (Figura 3.4.):

- il processo Dranco,
- il processo Kompogas,
- il processo Valorga.

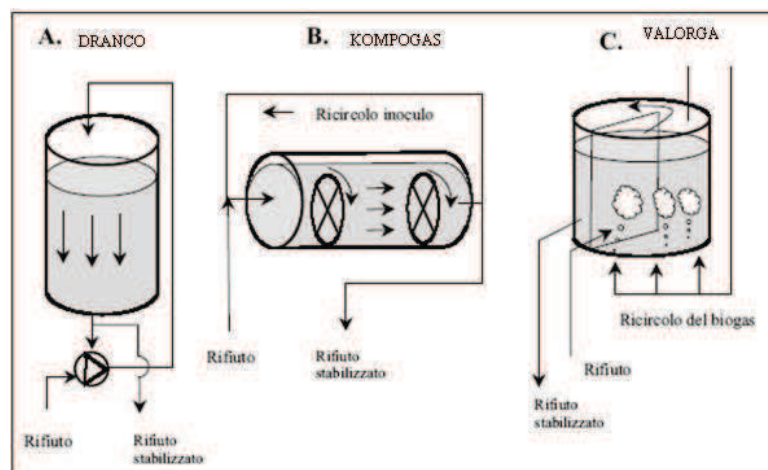


Figura 3.4. Tipologie di reattore nei sistemi dry (Vismara et al., 2010)

Il processo di tipo Dranco, sviluppato in Belgio, opera su substrati con elevato contenuto di solidi e in regime di temperatura termofilo; la materia organica viene introdotta giornalmente dall'estremità superiore del reattore, mentre il materiale digerito viene rimosso dal

fondo. Quest'ultimo viene in parte reintrodotta nel digestore e in parte sottoposta ad ulteriori trattamenti per ottenere un prodotto utile sotto il profilo agronomico. La particolarità del sistema è che la miscelazione tra rifiuto in ingresso e biomassa, già presente nel digestore, può avvenire grazie al ricircolo dell'effluente estratto dal fondo del digestore anaerobico, che viene poi pompato nella parte superiore del reattore stesso o comunque grazie al solo movimento del pistone verso il basso. Il contenuto di solidi totali per questa tipologia di processo è del 20-40%, i tempi di ritenzione sono di 15-30 giorni, la temperatura di esercizio di 50-58°C e le rese in biogas di 100-200 m³/l di substrato.

Il processo di tipo Kompogas, sviluppato in Svizzera, utilizza substrati ad elevato contenuto di solidi totali, trattati in regime termofilo, in un reattore cilindrico orizzontale dove un pistone rimuove la sostanza organica, introdotta ad una estremità, dall'altra estremità dopo circa 20 giorni.

Durante l'avanzamento del materiale da trattare ci sono dei miscelatori a lenta rotazione che omogeneizzano il materiale, lo degasano, e riportano in sospensione il materiale grossolano.

La massima efficienza di conversione si ha per substrati con un tenore di solidi di circa il 25%.

Il materiale digerito viene poi in parte ricircolato e in parte disidratato e trattato ulteriormente per ottenere un materiale utile ai fini agronomici.

Il processo di tipo Valorga, sviluppato in Francia, è adatto a substrati con un contenuto di sostanza secca del 25-35% che rimangono nel reattore per 18-25 giorni. Si ricorre a reattori di forma cilindrica con un flusso del materiale da trattare di tipo circolare e per i quali la miscelazione avviene grazie all'iniezione (ogni 15 min circa) del biogas prodotto dal fondo del reattore.

I processi di tipo dry sono caratterizzati da elevati costi di investimento iniziale a causa della necessità di dotarsi di sistemi di trasporto e pompaggio del rifiuto organico particolarmente resistenti e tecnologicamente avanzati. Ma non sono necessari pre-trattamenti particolarmente raffinati ed i volumi dei reattori sono ridotti, di conseguenza le spese di costruzione dei reattori sono minori rispetto a quelle dei processi wet e semi-dry.

La ridotta dimensione del reattore produce un vantaggio anche sui costi di esercizio, in quanto è necessario riscaldare una minore quantità di biomassa.

Inoltre essendoci uno scarso utilizzo di acqua per la diluizione dei rifiuti, ne consegue una quantità allo scarico minore rispetto agli altri processi.

I principali vantaggi e svantaggi dei processi dry sono elencati in tabella 3.12. I parametri del processo sono riportati in Tabella 3.13.

Tabella 3.12. Principali vantaggi e svantaggi nei processi dry (Vandevivere et al., 2001)

Criterio	Vantaggi	Svantaggi
TECNOLOGICO	Nessun bisogno di miscelatori interni al reattore; Robustezza e resistenza ad inerti pesanti e plastiche; Nessuna corto circuitazione idraulica;	Rifiuti con basso tenore in sostanza solida (< 20%TS) non possono essere trattati da soli;
BIOLOGICO	Bassa perdita di sostanza organica biodegradabile nei pretrattamenti; Elevati OLR applicabili; Resistenza a picchi di concentrazione di substrato o sostanze tossiche;	Minima possibilità di diluire sostanze inibitorie e carichi organici eccessivi con acqua fresca;
ECONOMICO E AMBIENTALE	Pre-trattamenti minimi e più economici; Ridotti volumi dei reattori; Ridotto utilizzo di acqua fresca; Minime richieste di riscaldamento del reattore.	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per il trattamento.

Tabella 3.13. Intervalli tipici dei parametri operativi e delle rese del processo dry (Vismara et al, 2010)

Parametri di Processo	Intervallo valori
Solidi nel rifiuto trattato, %TS	25-40
Carico organico, kgVS/m ³ g	8-10
Tempo di ritenzione idraulica, gg	25-30
RESE DEL PROCESSO	
Produzione biogas, m ³ /t rifiuto	90-150
Produzione specifica di biogas, m ³ /kgVS	0,2-0,3
Velocità di produzione di biogas, m ³ /m ³ g	2-3
Contenuto di metano, %CH ₄	50-60
Riduzione della sostanza volatile, %	50-70

3.6.4. Processi di digestione a due stadi

Nei vecchi impianti a due stadi venivano realizzati due digestori di dimensioni simili, ma con funzioni diverse; il primo digestore era ad alto carico e a miscelazione completa, mentre la seconda fase era di sola stratificazione. I rendimenti furono piuttosto bassi ed i costi elevati.

Oggi per processo bi-stadio si intende invece un processo che prevede la separazione fisica delle due fasi principali: quella idrolitica (e di acidogenesi) e quella metanigena (e acetogenesi). Le reazioni avvengono in due digestori distinti posti in successione; in queste condizioni la gestione del fenomeno risulta più semplice ed è possibile mantenere le condizioni ottimali di digestione in entrambi i reattori.

Il vantaggio maggiore (tabella 3.14) dei processi di digestione bi-stadio consiste nella possibilità di lavorare con substrati molto diversi, difficili da trattare per i sistemi monostadio, come ad esempio residui agricoli industriali e zootecnici con rapporti C/N < 20. I costi di installazione sono però elevati a causa della complessità impiantistica; inoltre tali costi non sono totalmente ripagati dai rendimenti di questi processi.

Tabella 3.14. Principali vantaggi e svantaggi nei processi bi-stadio (Vandevivere et al., 2001)

Criterio	Vantaggi	Svantaggi
TECNOLOGICO	Elasticità del processo.	Complessità impiantistica.
BIOLOGICO	Processo più affidabile anche per rifiuti con basso contenuto in cellulosa;	Minori rese in termini di produzione di biogas quando i solidi non vengono metanizzati;
ECONOMICO E AMBIENTALE	Minor quantità di sostanze tossiche (metalli pesanti) nell'effluente del digestore.	Elevati costi di investimento a causa della complessità impiantistica..

Le rese sono diverse a seconda che gli impianti operino con o senza ritenzione della biomassa.

Nei sistemi senza ritenzione di biomassa le configurazioni possibili sono:

- due reattori miscelati in serie,
- due reattori con flusso a piste in serie.

Nel primo caso è necessario effettuare la triturazione e la diluizione del rifiuto fino ad ottenere un contenuto di solidi di circa 10%; nel secondo caso si può operare con processi wet o dry.

I rifiuti organici ad alta biodegradabilità (es. frutta e verdura) possono essere trattati con sistemi a fasi separate, senza che ne risentano le condizioni ambientali della digestione.

I sistemi con ritenzione della biomassa sono stati sviluppati per poter accrescere il rendimento del processo e la resistenza a repentine variazioni del carico organico e di sostanze tossiche o inibenti.

Un metodo per ottenere la ritenzione è quello che prevede il disaccoppiamento del tempo di ritenzione idraulica (HRT) dal tempo di ritenzione dei solidi (SRT), attraverso l'incremento della biomassa nel reattore metanigeno; ciò viene ottenuto dal ricircolo dell'effluente del digestore, miscelato con rifiuto fresco e reimpresso nel digestore. La separazione dei due tempi di ritenzione può essere effettuata anche tramite un decantatore interno al secondo stadio, oppure grazie ad una membrana per la separazione dell'effluente liquido dalla biomassa che viene ricircolata nel reattore.

Un'altra possibilità è il posizionamento, nel secondo reattore, di appositi supporti per facilitare la crescita e la colonizzazione delle biomasse.

I substrati per questa tipologia di impianto devono essere il più possibile liberi da materiale sospeso, che tenderebbe a ricoprire le colonie impedendone il contatto con i substrati solubili.

E' dunque necessario un affinamento dell'effluente del primo stadio.

3.6.5. Reattori BATCH

Un'altra tipologia di processo è quella che utilizza i reattori Batch che prevedono il riempimento del reattore di digestione con materiale organico con tenore di sostanze solide elevato (30-40% in TS).

Il processo opera per fasi successive: prima una fase idrolitica ed acidogenica, poi una fase in cui gli acidi grassi volatili vengono trasformati in metano. Le soluzioni impiantistiche possono essere tre (Figura 3.5).

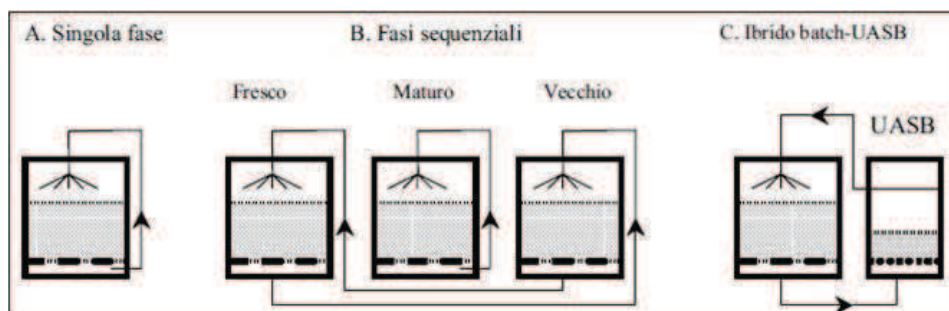


Figura 3.5. Soluzioni impiantistiche per reattori BATCH (Vismara et al., 2010)

La prima soluzione è il reattore BATCH con ricircolo del percolato che viene ricircolato in testa al reattore. Qui c'è il rischio che si otturino i fori posti sul fondo del reattore.

Un'altra soluzione è quella che prevede il ricircolo del percolato prodotto nel reattore che tratta rifiuto fresco nel terzo reattore, che tratta rifiuto stabilizzato, mentre il percolato qui raccolto viene rinviato al primo reattore.

La terza soluzione prevede che il percolato prodotto nel reattore di digestione venga inviato ad un reattore di tipo Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB).

Anche se i costi sono piuttosto bassi, questi impianti non hanno trovato larga diffusione.

Il problema principale per questi reattori (Tabella 3.15) è il pericolo di intasamenti sul fondo, dove sono presenti i fori per il ricircolo del percolato.

Tabella 3.15. Principali vantaggi e svantaggi nei processi BATCH (Vandevivere et al., 2001)

Criterio	Vantaggi	Svantaggi
TECNOLOGICO	Semplice; Tecnologicamente semplice; Robusto;	Può subire intasamenti; Necessita di bulking agent; Rischi di esplosività durante la fase di caricamento del reattore;
BIOLOGICO	Affidabilità di processo;	Rese di biogas ridotte a causa dell'incanalamento nel corpo del reattore;
ECONOMICO E AMBIENTALE	Economico; Applicabile in Paesi in via di sviluppo; Ridotto utilizzo di acqua.	minimi OLR applicabili; Elevata necessità di superficie (confrontabile con il compostaggio).

3.7. Digestione anaerobica degli scarti di macellazione

Durante il terzo anno del dottorato di ricerca, nell'ambito dello studio sui possibili impieghi di biomasse di scarto e residuali per la produzione di biogas, è stato affrontato uno studio bibliografico sulla possibilità di utilizzare in processi di digestione anaerobica i Sottoprodotti di Origine Animale (SOA). Tali sottoprodotti derivano essenzialmente dalla macellazione degli animali per il consumo umano, dallo smaltimento di animali morti e dalle misure di controllo di capi malati.

Lo smaltimento dei SOA può determinare elevati costi e rischi per l'ecosistema, pertanto sarebbe opportuno utilizzare tali matrici secondo modalità sostenibili, minimizzando i rischi per la salute umana ed i rischi ambientali.

In particolare, lo studio ha riguardato la possibilità di impiegare gli scarti di macellazione in processi di digestione anaerobica per la produzione di biogas. In Europa tale possibilità è legiferata attraverso i Regolamenti N. 1069/2009 e N. 142/2011, descritti dettagliatamente nei lavori riportati in appendice:

- *Slaughterhouse Wastes: a review on Regulation and Current Technologies for Biogas Production*; pubblicato sulla rivista *Advanced Material Research* (Carlini *et al.*, 2014a);
- *Anaerobic Digestion and Co-digestion of Slaughterhouse Wastes*; pubblicato sulla rivista *Journal of Agricultural Engineering* (Castellucci *et al.*, 2013);

Nelle pubblicazioni è inoltre riportato un riepilogo dei risultati di studi precedenti riguardanti la digestione e co-digestione di scarti di macellazione, per fissare un punto di partenza per ricerche future.

In realtà, lo studio, con analisi di laboratorio, per la produzione di biogas da SOA, non è stato continuato a causa delle difficoltà nella conservazione dei campioni e, talvolta, la necessità di sottoporli a preventiva pastorizzazione.

Capitolo 4.

Potenziale di bio-metanizzazione: analisi della sansa d'oliva in mini-impianto di digestione anaerobica

Nel presente capitolo si è voluto riportare lo studio del potenziale di bio-metanizzazione di alcuni campioni di sansa analizzati durante il terzo anno del dottorato di ricerca. Nella prima parte del capitolo vengono descritti i fondamenti teorici del potenziale di bio-metanizzazione e le possibili modalità di misura. Successivamente si riporta la descrizione del mini-impianto di digestione anaerobica fatto realizzare per il laboratorio del CIRDER e dell'utilizzo dello stesso per prove di digestione e co-digestione anaerobica della sansa d'oliva, sostanza di scarto presente in elevata quantità nel nostro paese. La prima prova è stata effettuata su sansa senza nocciolino, la quale, tuttavia, richiede l'utilizzo di un denocciolinatore la cui presenza è giustificabile soltanto nei grandi impianti. Vista la presenza sul territorio provinciale di frantoi di piccole dimensioni e viste le maggiori incentivazioni per impianti a biogas di piccola potenza, è stata verificata la possibilità di produrre biogas da sansa non denocciolinata anche in co-digestione con altri substrati.

4.1. Il potenziale di bio-metanizzazione

La valutazione della biodegradabilità anaerobica di una biomassa consente di stabilire la fattibilità dell'impiego della stessa nel processo di digestione anaerobica.

Il potenziale di biometanizzazione - Bio-chemical Methane Potential BMP - è definito come la produzione di metano che si osserverebbe per un tempo di degradazione infinito ed in condizioni ottimali (con inoculo acclimatato, in assenza di inibizione, condizioni ottimali di temperatura, pH e miscelazione). Questo parametro rappresenta in qualche modo, per le condizioni anaerobiche, quello che il BOD (Biochemical Oxygen Demand) rappresenta per le

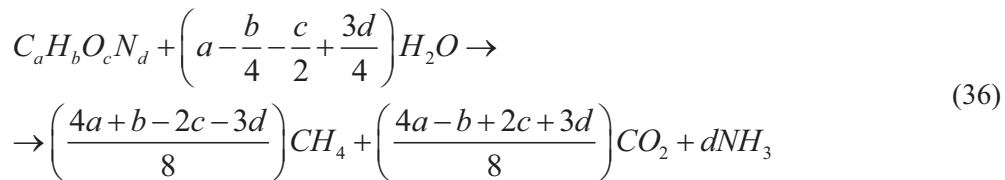
condizioni aerobiche ed è valutabile soltanto per via sperimentale (Vismara *et al.*, 2011). In realtà però il tempo di degradazione è finito ed il BMP può essere stimato studiando la curva di produzione del metano nel tempo (Vismara *et al.*, 2010).

Alcune informazioni preliminari sul BMP possono essere ottenute anche dalla caratterizzazione chimica del substrato, ad esempio attraverso la misura di solidi volatili, COD (Chemical Oxygen Demand), composizione elementare della sostanza organica, natura e concentrazione delle molecole organiche; tali valori sono infatti rappresentativi dell'energia chimica della sostanza organica.

Nella realtà, la reazione di biodegradazione non avviene completamente e non tutto il contenuto di sostanza organica viene convertito in biogas. In condizioni ottimali si può arrivare ad una conversione del 95% (Vismara *et al.*, 2011).

4.2. Metodo di Buswell e Boruff

Il metodo sviluppato da Buswell e Boruff permette di studiare la produzione teorica di biogas a partire dalla composizione elementare della sostanza organica (Buswell e Boruff, 1932). La produzione di biogas e la sua composizione dipendono dalla composizione della sostanza organica e dalla sua biodegradabilità. La composizione del biogas può essere calcolata, partendo da biomasse note, usando la seguente relazione (Vismara *et al.*, 2010):



La produzione di biogas (G_{bio}) per un substrato rimosso SV può essere calcolata come segue (Vismara *et al.*, 2010):

$$G_{bio} \left[\frac{m^3}{kg_{VS}} \right] = \frac{\left[\left(\frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) + \left(\frac{4a - b + 2c + 3d}{8} \right) \right] * 22,414}{12a + 1b + 16c + 14d} =$$

$$= \frac{a * 22,414}{12a + 1b + 16c + 14d} \quad (37)$$

Mentre il volume di metano può essere calcolato come segue:

$$G_{CH_4} \left[\frac{m^3}{kg_{VS}} \right] = \frac{\left(\frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) * 22,414}{12a + 1b + 16c + 14d} \quad (38)$$

La frazione di metano presente nel biogas è pari a:

$$P_{CH_4} \left[\frac{m^3_{CH_4}}{m^3} \right] = \frac{G_{CH_4}}{G_{bio}} = \frac{4a + b - 2c - 3d}{8a} \quad (39)$$

Questa trattazione però non è in grado di tener conto del fatto che non tutte le sostanze presenti nella matrice organica in digestione sono effettivamente biodegradabili, quindi i risultati ottenibili dall'applicazione di questo metodo possono essere considerate solo come un limite superiore.

4.3. Metodiche sperimentali

Le metodologie migliori per conoscere il potenziale di biometanizzazione sono quelle che si basano su misurazioni sperimentali. In genere si prevede che la materia organica venga messa in contatto con inoculo ricco di batteri in condizioni ambientali controllate e ottimali per i microrganismi e si lasci avvenire il processo di digestione. Di seguito si riporta la classificazione dei test per la misura del BMP, anche se le metodologie si differenziano principalmente per la diversità della metodologia di misurazione del BMP.

In funzione del tipo di reattore si possono distinguere:

- Test in reattori BATCH
- Test in reattori multi-BATCH
- Test in CSTR

In funzione della componente misurata si possono distinguere:

- Misurazione dei prodotti di reazione (biogas)
- Misurazione del substrato.

Le procedure basate sulla misurazione del biogas sono le più diffuse e possono essere ulteriormente classificate in base al metodo di misura del volume del biogas prodotto:

- Volumetrica a pressione costante
- Manometrica a volume costante
- Gas-cromatografica in reattori chiusi
- Alcalinità
- Calore

I metodi che seguono la scomparsa del substrato richiedono, generalmente, determinazioni analitiche maggiormente complicate e possono basarsi sulla misurazione delle seguenti grandezze:

- Sostanze volatili
- COD
- Molecole specifiche

In generale comunque il BMP può essere calcolato come segue:

$$BMP \left[\frac{l_{CH_4}}{g_{SV}} \right] = \frac{\sum V_{CH_4} \left[l_{CH_4} \right]}{SV_s \left[\frac{g_{SV}}{l} \right] \cdot V_s [l]} \quad (40)$$

Dove:

V_{CH_4} rappresenta il volume di metano prodotto,

SV le sostanze volatili nel substrato,

V_s il volume di substrato utilizzato.

Generalmente i laboratori utilizzano strumentazione piuttosto semplice per la conduzione delle prove di biometanizzazione, ciò permette di effettuare misure principalmente per via manometrica o volumetrica.

4.3.1. Metodi manometrici

I metodi manometrici si basano sull'impiego di un reattore BATCH a volume costante, nel quale la pressione prodotta dallo sviluppo del gas nella parte superiore del reattore viene valutata mediante un misuratore di pressione (Figura 4.1.).

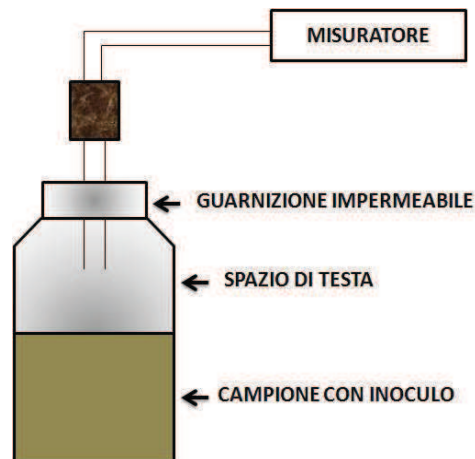


Figura 4.1. Schema di un sistema di misura manometrico

Il gas viene periodicamente sfiatato al fine di evitare che i valori di pressione superino la soglia suggerita dal costruttore. Chiaramente le misure devono essere eseguite a temperatura costante per evitare l'influenza della temperatura sulla pressione misurata.

L'andamento della pressione nel tempo viene poi trasformato in volume di biogas attraverso la legge dei gas perfetti (Vismara *et al.*, 2011):

$$P(t) = n_{biogas}(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V_{ST}} \quad (41)$$

Dove:

n_{biogas} sono le moli di biogas prodotte al tempo t

$P(t)$ è la pressione misurata al tempo t

V_{ST} è il volume dello spazio di testa del contenitore

T è la temperatura operativa

R è la costante universale dei gas

In particolare usando la seguente relazione (Vismara *et al.*, 2010):

$$\Delta V = \frac{\Delta P}{P_{rif}} \cdot V_{libero} \quad (42)$$

Dove:

ΔP è l'incremento di pressione generato dallo strumento;

P_{rif} è la pressione atmosferica;

$V_{libero} = V_{reattore} - V_{miscela}$ è il volume dello spazio di testa dove si accumula il biogas prodotto, dato dalla differenza tra il volume totale del reattore e il volume occupato dalla miscela sottoposta a digestione anaerobica;

ΔV è il volume di gas prodotto corrispondente all'incremento di pressione ΔP misurato.

Per determinare poi il BMP occorre conoscere la percentuale di metano nel biogas, che va determinata per via gascromatografica.

Per valutare la bontà del risultato ottenuto, si potrebbe effettuare il bilancio del carbonio. Il carbonio presente nella miscela all'inizio della prova è dato dalla somma di carbonio organico totale e carbonio inorganico; tale valore dovrebbe essere pari alla somma del carbonio totale presente a fine prova più quello presente nello spazio di testa che può essere valutato a partire dal numero di moli di CH_4 e CO_2 .

4.3.2. Metodi volumetrici

Nei metodi volumetrici invece si mantiene la pressione costante, il gas sviluppato viene sfiatato dal reattore di digestione e inviato ad un sistema di misura. Il sistema più semplice è quello che prevede di collegare la parte alta del reattore con un pistone graduato o siringa che eserciti una limitata resistenza all'espansione. Lo spostamento permette di quantificare l'ammontare di gas prodotto (Owen *et al.*, 1079). Altri sistemi di misura si basano sullo spostamento di liquido: il gas viene inviato in un apposito contenitore dove determina lo spostamento di un liquido in equivalente volume. In questo caso si parla di eudiometro (Figura 4.2.).

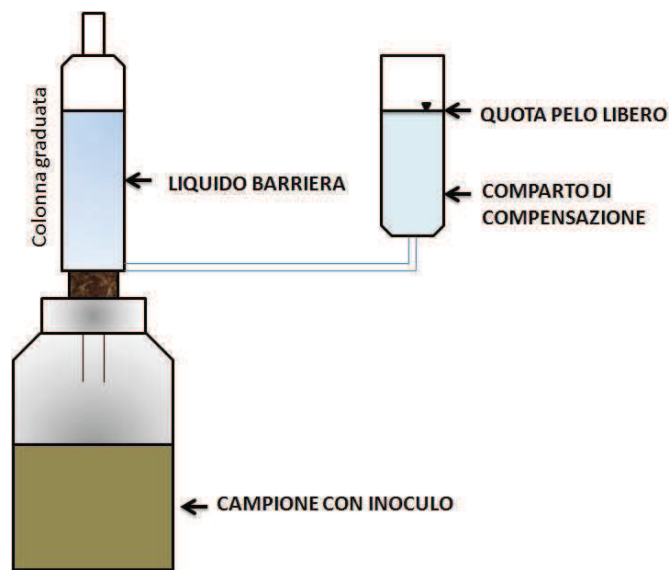


Figura 4.2. Eudiometro.

4.4. Il mini-digestore da laboratorio

E' stato realizzato per il laboratorio del CIRDER, un mini-digestore con una configurazione molto simile ad un impianto reale per la produzione di biogas, in modo che le misurazioni fossero il più possibile fedeli alla realtà (Figura 4.3.).

Il mini-impianto è costituito da:

- un reattore BATCH con un volume di 5 litri in acciaio inox
- un sistema di miscelazione,
- una colonna d'acqua che permette l'ingresso del biogas prodotto, in questo modo, in seguito allo spostamento dell'acqua, è possibile misurare il volume del gas,
- un sensore di pH,
- un sensore di temperatura,

- una pompa del vuoto,
- una resistenza riscaldante,
- un manometro,
- uno sfiatore con valvola di apertura,
- valvola e tubazione per il prelievo del gas. Tale valvola può essere azionata manualmente, inoltre si aziona automaticamente quando la pressione all'interno del reattore raggiunge il valore di 0,1 bar.



Figura 4.3. Mini-impianto di digestione anaerobica

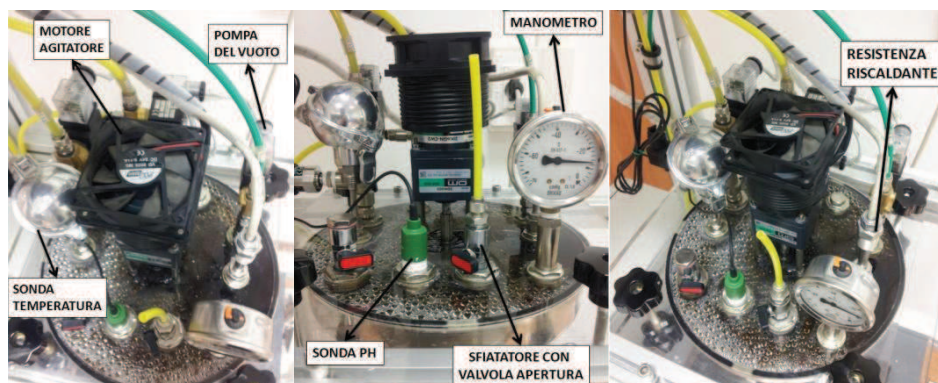


Figura 4.4. Elementi applicati al reattore.

Il gas viene poi prelevato tramite delle sacche tedlar ed inviato ad analisi in un gascromatografo AGILENT TECHNOLOGY.

In particolare, per le analisi effettuate, non essendo presente un gascromatografo sul posto, le sacche sono state portate in un laboratorio di Roma dove il collega e dottorando Ing. Luigi Vecchione ha eseguito le analisi.

4.5. La sansa d'oliva

Nelle regioni mediterranee è diffusa, da migliaia di anni, la tradizione della coltivazione degli ulivi e dell'estrazione dell'olio d'oliva. Oggi circa 10 milioni di ettari di terreno in tutto il mondo sono coltivati con 900 milioni di ulivi, di questi circa il 98% si trova nell'area mediterranea (Sesli e Yegenoglu, 2009). L'Unione Europea, tra il 2007 e il 2013, ha contribuito in media al 71,9% della produzione mondiale totale di olio d'oliva, mentre l'Italia ha contribuito al 22,2% della produzione europea con una media di 455,8 migliaia di tonnellate prodotte annualmente e rappresenta il secondo produttore europeo dopo la Spagna (International Olive Oil Council, 2013). L'Italia è anche il secondo paese esportatore, dopo la Spagna, con 402000 tonnellate di olio esportate nel 2011. Le principali regioni produttrici sono nell'ordine: Puglia, Calabria e Sicilia; il Lazio si colloca al quinto posto di questa classifica con 17337 tonnellate di olio d'oliva prodotte nel 2011 (ISMEA, 2012). Secondo l'ISTAT, nel 2010, nella Regione Lazio sono state prodotte 1797650 tonnellate di olive da olio. La Provincia di Viterbo contribuisce a quest'ultimo dato per un 29,97% con 538650 t di olive da olio (ISTAT).

La lavorazione di questi enormi quantitativi di olive nei frantoi per l'estrazione dell'olio determina la produzione di grandi quantitativi di sansa.

La sansa costituisce un rifiuto che può essere sfruttato a scopi energetici. La sansa, dato l'elevato rapporto C/N (superiore al 34%) dovuto alla presenza del nocciolino ed il buon potere calorifico, può essere utilizzata in processi di conversione termochimica che però necessitano di una preliminare essiccazione della risorsa che tuttavia, dato l'elevatissimo contenuto di umidità (superiore al 46% per tutti i campioni da noi analizzati) della sansa, determina costi e impiego elevato di energia sotto forma di calore.

Un'altra possibilità di utilizzo energetico della sansa potrebbe essere la digestione anaerobica per la produzione di biogas. Per questo sono stati utilizzati campioni di sansa in codigestione con altri substrati per effettuare prove di biometanizzazione in laboratorio.

4.5.1. Processi di estrazione dell'olio d'oliva e sottoprodotti

L'estrazione dell'olio d'oliva può essere effettuata attraverso processi discontinui (pressatura) o continui (centrifugazione), Figura 4.5. In alcune di queste fasi viene utilizzata acqua per favorire la spremitura. Dopo la fase di frangitura delle olive, la pasta risultante viene miscelata e ammorbidita durante la fase di gramolatura per aumentare la percentuale di olio disponibile e favorire la separazione dell'olio dalla fase acquosa. La pressatura discontinua rappresenta il metodo di spremitura delle olive più antico e più diffuso. L'invenzione della pressa idraulica rappresentò una rivoluzione per questo settore e per gli antichi frantoi. Queste presse vengono ancora usate nei frantoi tradizionali. Dopo la frangitura, la pasta di olive viene sparsa sui dischi impilati e poi posizionata nella pressa. I dischi sono tradizionalmente fatti in fibre di canapa e cocco, ma ora sono fatte di fibra sintetica per una più facile pulizia e manutenzione. La pressione viene applicata sui dischi per compattare la fase solida della pasta d'oliva e per far percolare la fase liquida (olio e acque di vegetazione). Vengono aggiunti piccoli quantitativi di acqua per separare più facilmente la fase oleosa dalle altre fasi. Il processo di estrazione per pressione produce come sottoprodotto la sansa, una sostanza solida costituita da polpa di olive, pelle, nocciolino e acqua. Tramite la fase di decantazione si separa l'olio d'oliva dalle acque di vegetazione.

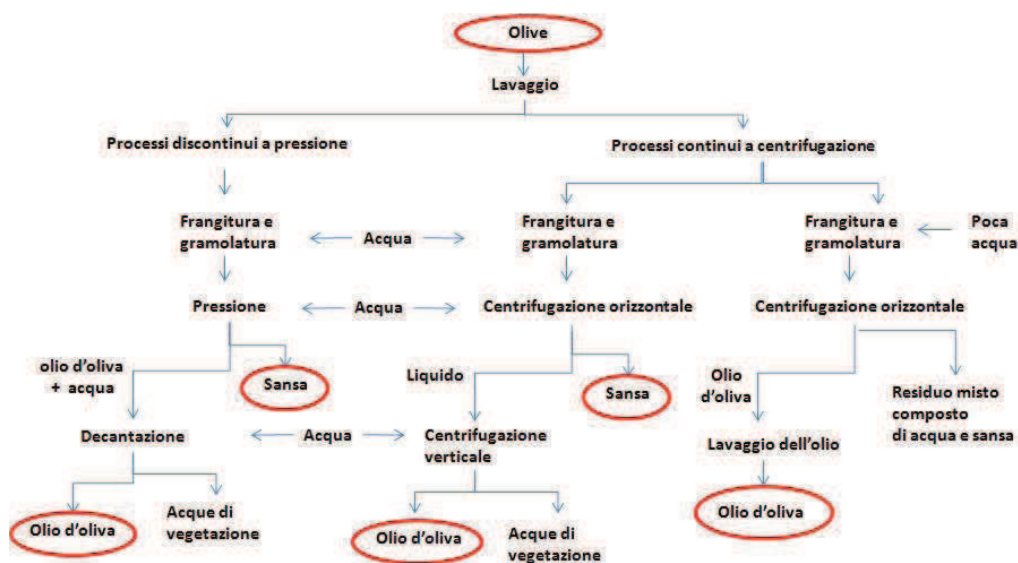


Figura 4.5. Processi di produzione dell'olio d'oliva (Dermeche *et al.*, 2013).

Questi metodi di estrazione sono caratterizzati da bassi costi e semplicità tecnica. Inoltre, data la poca aggiunta di acqua, questi sistemi producono bassi quantitativi di acque di vegetazione (40-60 l ogni 100 kg di olive) (Dermeche *et al.*, 2013). Gli svantaggi sono specialmente legati alla discontinuità del processo e agli elevati costi di manodopera. Le acque di vegetazione di questi frantoi hanno però un elevato COD se comparati con altri tipologie di

frantoi. Nonostante ragioni economiche spingano ad abbandonare questa tipologia tradizionale di estrazione dell'olio d'oliva, nei maggiori paesi produttori sono ancora in funzione molti frantoi tradizionali, in Italia se ne contano circa 5000 (Niaounakis M. e Halvadakis C.P., 2006).

I processi di estrazione dell'olio d'oliva di tipo continui separano le fasi per centrifugazione. Si basano sulla differenza di densità tra i vari componenti della pasta di olive. Possono operare a 2 fasi o a 3 fasi. Nel caso delle 3 fasi si aggiunge acqua calda allo step di centrifugazione (da 1,25 a 1,75 volte maggiore rispetto al caso dei sistemi a pressione), ciò produce una maggiore quantità di acque di vegetazione (80-100 litri ogni 100 kg di olive) (Albuquerque *et al.*, 2004). I sistemi a tre fasi generano tre frazioni: la sansa e un liquido costituito da olio e acque di vegetazione. I vantaggi di questi sistemi sono legati essenzialmente alla completa automazione, ad una migliore qualità dell'olio, e alla necessità di spazi minori; mentre gli svantaggi sono essenzialmente un maggiore quantitativo di acqua e consumi energetici, una maggiore frazione di acque di vegetazione in uscita e costi di installazione maggiori (Roig *et al.*, 2006). I sistemi a tre fasi sono tuttavia i più ampiamente utilizzati, specialmente nei paesi che producono grandissimi quantitativi di olive in tempi molto brevi. Negli ultimi anni i sistemi a tre fasi si sono diffusi anche in Italia. Per minimizzare il volume di acque di vegetazione e ridurre il lavaggio dei fenoli, sono stati sviluppati i sistemi di estrazione continua a due fasi. Usando questi sistemi la pasta di olive viene separata in due fasi: l'olio d'oliva e la sansa bagnata. La sansa bagnata generata da questi sistemi è un sottoprodotto semisolido, una combinazione di sansa ed acque di vegetazione. Questa può essere riutilizzata per un'ulteriore estrazione di olio; infatti ci sono due tipi di olio di sansa: un olio estratto usando solventi tradizionali, un olio attenuto attraverso una estrazione fisica o seconda centrifugazione. I sistemi a 2 fasi vengono definiti come ecologici a causa della forte riduzione nel consumo di acqua. Comunque il residuo risultante, costituito da fase liquida e solida, pari a circa 10 litri ogni 100 kg di olive, è difficile da gestire in quanto il carico inquinante è molto concentrato. Negli ultimi 10 anni questi sistemi sono diventati i sistemi principali in Spagna, dove rappresentano circa il 90% del totale (Dermeche *et al.*, 2013).

Oggi la sansa e le acque di vegetazione rappresentano un grande problema per i frantoi in quanto costituiscono un rifiuto. Il problema della sansa si è fatto più forte negli ultimi anni in seguito alla chiusura di molti sansifici.

Spesso la sansa viene utilizzata in centrali a biomasse dato l'elevato potere calorifico, tuttavia questo tipo di impiego non sempre può essere considerato pienamente conveniente a causa della procedura di essiccazione preliminare a cui deve essere sottoposta la sansa stessa. Affinché lo sia, è opportuno che la sansa in uscita dal frantoio abbia un'umidità massima del 40%. Raramente si è sotto questi valori, soprattutto nel caso dei processi a due stadi.

La sansa può essere utilizzata anche per produrre compost da usare come ammendante agricolo, tuttavia l'uso tal quale è sconsigliabile a causa del pH acido, della presenza di polifenoli e delle sostanze grasse che limitano le potenzialità del compost.

Un interessante possibile impiego della sansa è l'utilizzo negli impianti di digestione anaerobica.

4.6. Digestione e co-digestione della sansa d'oliva

La sansa viene oggi talvolta utilizzata in grandi impianti per la produzione di biogas, dopo aver subito una denocciolinatura. Tuttavia la presenza di un denocciolinatore è giustificata soltanto nel caso di impianti di grande potenza. Il territorio italiano, ed in particolare quello della provincia di Viterbo è caratterizzato dalla presenza di tanti piccoli frantoi, inoltre la normativa vigente incentiva in particolare impianti di produzione di biogas di potenza fino a 100 kW, senza la necessità di iscrizione ai Registri (DM 6 Luglio 2012). Per questo motivo si è voluto verificare: la produzione di biogas da digestione anaerobica di sansa denocciolinata e la produzione di biogas da sansa non denocciolinata, sia in processi di digestione che in processi di co-digestione con altre matrici organiche.

4.6.1. Digestione anaerobica di sansa denocciolinata ed inoculo

Il primo studio è stato effettuato su una sansa d'oliva senza nocciolino con umidità del 69,38% su base umida. La sansa, date le modeste quantità, è stata denocciolinata manualmente in laboratorio prima di essere utilizzata in digestione con un inoculo costituito da digestato proveniente da un reale impianto per la produzione di biogas da liquame bovino e prelevato presso l'azienda agricola Palombini di Nepi (VT). Il rapporto di alimentazione tra sansa e digestato è stato di 2:1. In tabella 4.1. si riportano le caratteristiche dell'inoculo utilizzato, mentre in tabella 4.2. si riportano le caratteristiche della sansa. Considerato il rapporto 2:1 per la miscela, il contenuto totale iniziale di sostanza secca era del 24%. Tale valore è stato poi modificato nelle prove successive per ottenere condizioni di digestione di tipo wet.

Tabella 4.1. Caratteristiche del digestato di liquame bovino.

Inoculo – Digestato da liquame bovino		
pH	8.26±0.3	-
Sostanza secca	12.2±0.13	[%]
Ceneri	3.1±0.08	[% su sostanza secca]
Sostanza Organica	96,9±0.08	[% su sostanza secca]

Il biogas è stato prelevato ogni 5 giorni, conservato in sacche tedlar ed analizzato con un gascromatografo AGILENT TECHNOLOGIES 7890 AGL SYSTEM, il tempo di ritenzione totale è stato di 60 giorni.

Durante tutta la prova, un sensore di pH ha misurato le variazioni con continuità per verificare l'evoluzione della reazione chimica all'interno del reattore. L'andamento del pH in funzione del tempo è riportato in Figura 4.6.

Tabella 4.2. Caratteristiche della sansa usata per la prima analisi.

Sansa d'oliva		
C	51.157±0.041	[%]
H	7.292±0.038	[%]
N	1.478±0.060	[%]
S	0.10	[%]
O	39.973	[%]
Rapporto C/N	34.61	-
Umidità su base umida	69.38±0.83	[%]
Umidità su base secca	226.67	[%]
Sostanza Secca	30,62±0.83	[%]
Contenuto in ceneri	4,381±0.183	[% sulla sostanza secca]
Sostanza Organica	95,619±0.183	[% sulla sostanza secca]
Potere calorifico superiore	23.110±0.094	[%]
Potere calorifico superiore su base secca	24.885	[MJ/kg]
Potere calorifico inferiore	23.382	[MJ/kg]
pH	5.4±0.2	-

All'inizio della prova il pH era pari a 7,5, dovuto all'elevato pH dell'inoculo. Generalmente il pH diminuisce velocemente all'inizio del test. La frazione biodegradabile della materia organica viene infatti idrolizzata e convertita in acidi organici a corta catena e acidi grassi. Il valore minimo di pH misurato è stato di 5,9. La diminuzione del pH è causata soprattutto dall'elevata concentrazione degli acidi grassi volatili prodotti dai batteri acetogeni e dalle eventuali sostanze inibenti (Sampaio *et al.*, 2011).

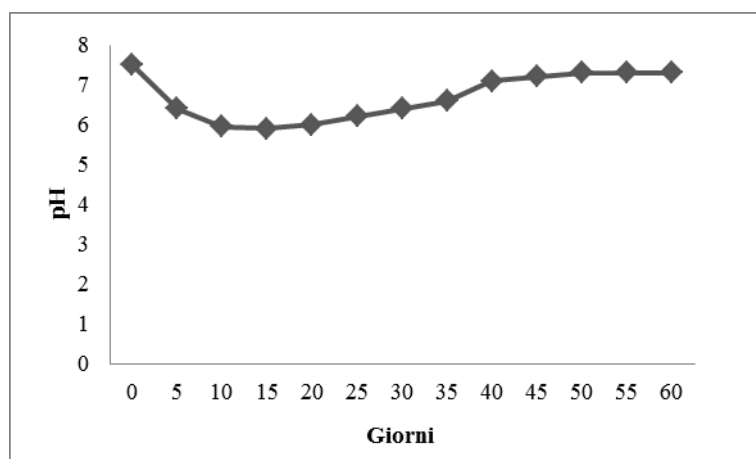


Figura 4.6. Andamento del pH durante la prima analisi.

Dopo 24 giorni il pH ha cominciato lentamente a risalire mentre gli acidi grassi sono stati soggetti alla fase di metanizzazione e sono stati consumati dai batteri metanigeni (Marcias Corral *et al.*, 2008). La crescita del pH conferma infatti l'inizio della fase metanogenica.

L'inizio della metanogenesi è anche provato dall'andamento della produzione di biogas (Figura 4.7). Alla fine del test il valore del pH era 7,3.

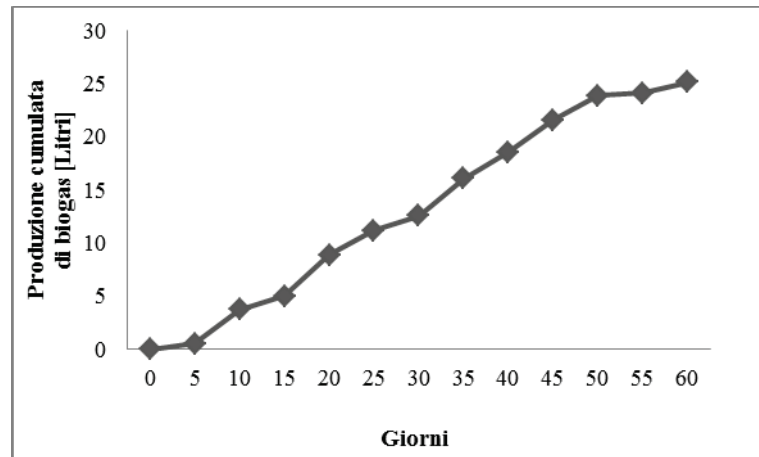


Figura 4.7. Andamento della produzione cumulata di biogas.

Per quanto riguarda il trend di produzione del biogas, la quantità massima di biogas prodotto è stata di 25,14 litri dopo 60 giorni.

In accordo con l'andamento del pH, la percentuale di metano nel biogas è cresciuta con l'aumentare del pH (Figura 4.8). La maggiore percentuale di metano nel biogas è stata del 57%. A partire dal 55esimo giorno, il contenuto di metano è andato gradualmente diminuendo fino al valore minimo del 40%, raggiunto al 66esimo giorno, quando è stata interrotta la prova. Risultati simili sono stati ottenuti da Erguder et al. (Erguder *et al.*, 2000).

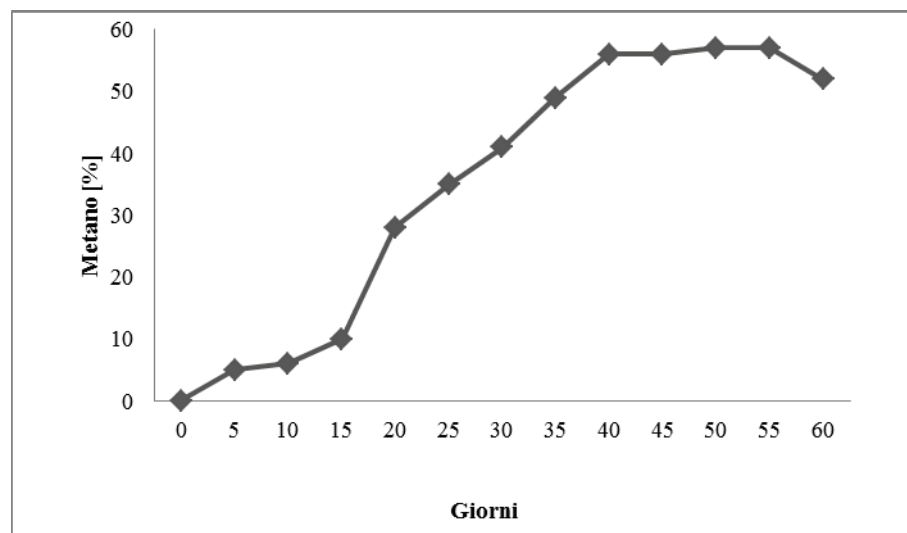


Figura 4.8. Andamento della percentuale di metano presente nel biogas.

In figura 4.9 si riporta l'andamento della produzione cumulata di metano, che ha raggiunto i 9,58 litri alla fine del test.

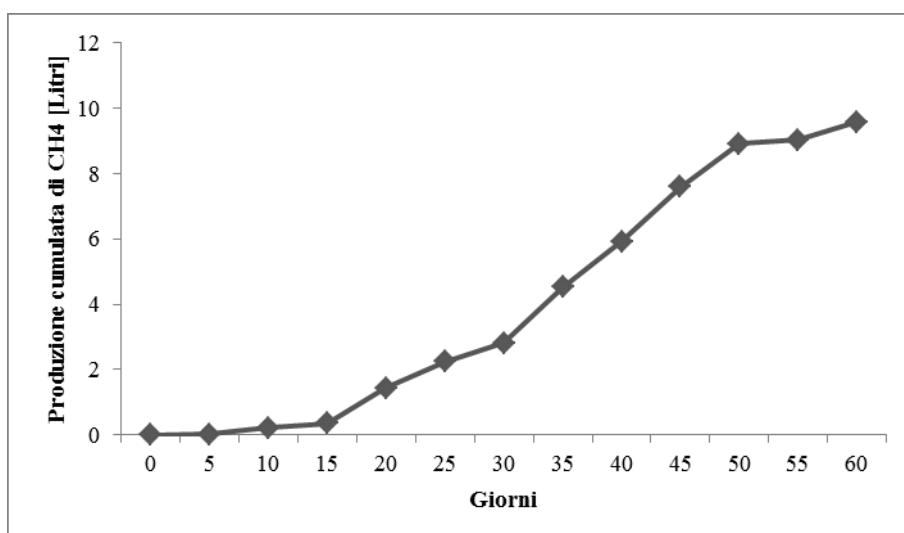


Figura 4.9. Andamento della produzione cumulata di metano.

Il potenziale di biometanizzazione, calcolato con la (40), è risultato pari a 0,0147 l/g_{SV}.

4.6.2. Digestione anaerobica di sansa con nocciolino ed inoculo

Una seconda prova è stata effettuata su sansa d'oliva non denocciolinata e digestato da impianto per produzione di biogas da liquame bovino, prelevato anche in questo caso presso l'azienda agricola Palombini. Alla miscela è stata aggiunta dell'acqua per ottenere un contenuto di sostanza secca di circa il 12%, che garantisca cioè condizioni di digestione di tipo wet.

Si riportano in tabella 4.3 le caratteristiche della miscela di co-digestione.

Tabella 4.3. Caratteristiche miscela di co-digestione.

Caratteristiche delle biomasse utilizzate				
	Sostanza secca SS [%]	Quantitativo [kg]	Ceneri [% su SS]	Sostanza Organica [% su SS]
Digestato	5,15	1	1,5	98,5
Sansa	21,86	1,867	2,1	97,9
Acqua	0	1		
Caratteristiche della miscela				
	Sostanza secca [%]	Quantitativo [kg]	pH iniziale	Sostanza Organica [% su SS]
Miscela	11,88%	3,867	6,51	98%

Le misurazioni sono state effettuate ogni 4 giorni e hanno riguardato prelievi per la determinazione del contenuto delle sostanze volatili nella miscela, prelievi del biogas prodotto ed analisi del gas in gascromatografo.

Si è voluto in questa analisi tenere sotto controllo la sostanza organica della miscela con continuità durante tutta la reazione di digestione. Per il calcolo delle sostanze volatili è stata seguita una procedura che si basa sulla misurazione della sostanza secca (residuo determinato per essiccamento a 105°C) e della sostanza inerte (residuo dopo combustione a 550°C). Si è

calcolata la sostanza organica come complemento a 100 rispetto alla percentuale della sostanza inerte. La sostanza volatile è stata considerata, in prima approssimazione, pari alla sostanza organica, detta anche substrato (Reale *et al.*, 2009). La sostanza organica comprende sia la sostanza organica volatile che si trasforma in gas, sia la sostanza organica fissa che non può gassificarsi. In genere la parte volatile rappresenta circa il 70% del totale organico. Si è cercato di risalire alle due percentuali misurando la sostanza organica rimanente alla fine della produzione dal processo di degradazione anaerobica.

In figura 4.9 si riporta l'andamento della sostanza organica durante la reazione. È possibile notare un andamento decrescente dovuto all'utilizzo della sostanza organica da parte dei microrganismi durante la reazione di digestione per lo sviluppo di biogas. La reazione è cominciata con un contenuto di sostanza organica di poco superiore al 98% sulla sostanza secca ed è terminata con un valore tendente al 90%. Infatti la sostanza volatile viene approssimativamente ed operativamente considerata pari alla sostanza organica o substrato organico, ma in realtà solo una parte della sostanza organica può essere volatilizzata, l'altra parte è fissa (Reale *et al.*, 2009).

L'andamento della sostanza organica può essere confrontato con quello della produzione cumulata di biogas durante la reazione, riportato in Figura 4.10. Effettivamente è possibile osservare come la produzione di biogas cresca al diminuire del contenuto di sostanze volatili nella matrice in digestione.

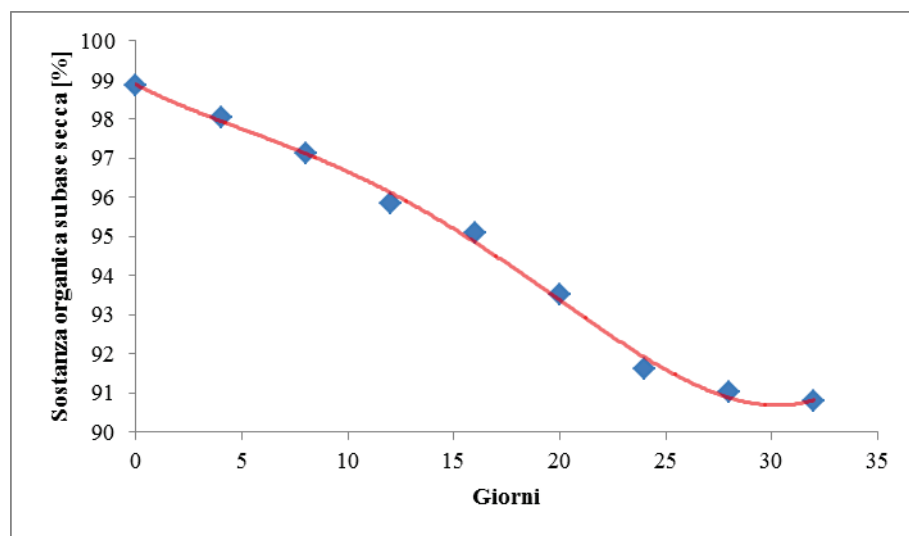


Figura 4.10. Andamento delle sostanze volatili, come percentuale sulla sostanza secca, nella biomassa in co-digestione.

La reazione di digestione è stata interrotta al 32esimo giorno quando la produzione totale di biogas aveva raggiunto i 16,05 litri.

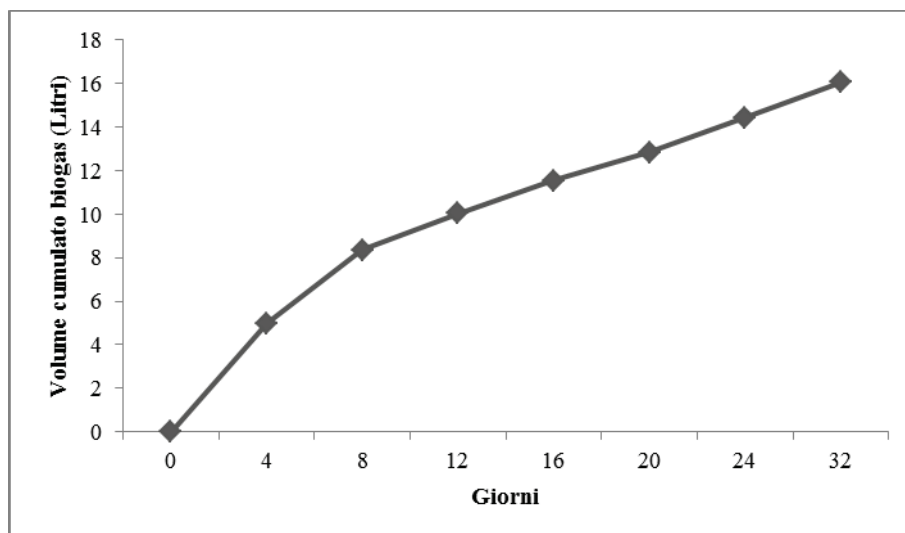


Figura 4.11. Andamento del volume cumulado di biogas durante il processo di digestione.

Anche il confronto con il volume cumulado di metano nel biogas è conforme a quanto ci si poteva aspettare visto l'andamento della sostanza organica (Figura 4.11). Quando la sostanza organica inizia a tendere ad un valore costante, anche la produzione di metano tende ad arrestarsi.

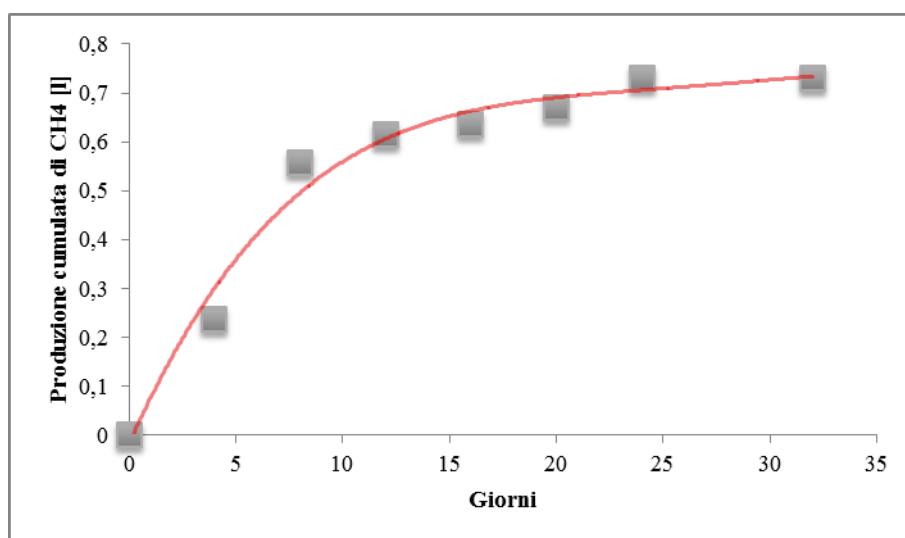


Figura 4.11. Andamento del volume cumulado di metano durante il processo di digestione.

Inoltre, come è possibile vedere dalla Figura 4.12., la produzione percentuale di CH₄ ha avuto un andamento molto altalenante e le percentuali sono state molto basse, per questo motivo si è deciso di interrompere la prova.

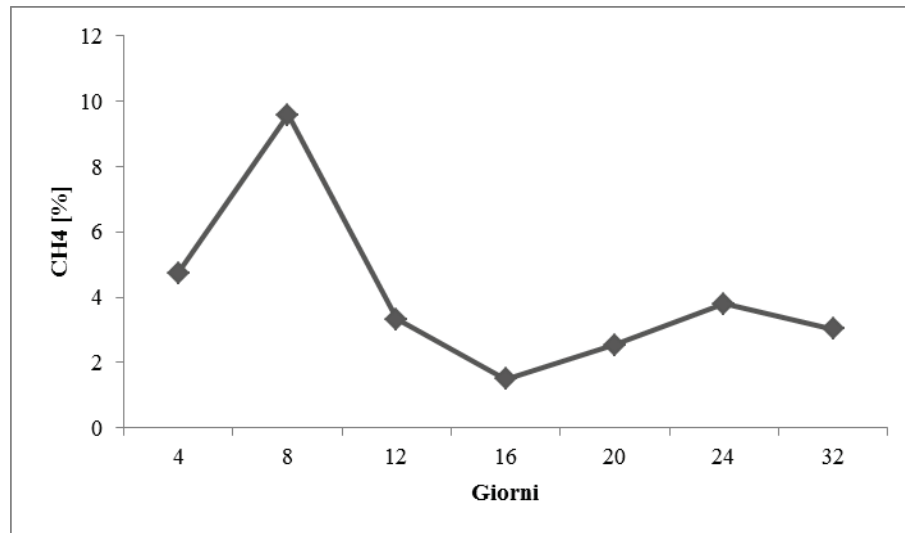


Figura 4.122. Andamento percentuale della produzione di metano.

Il volume cumulato di metano ha raggiunto 0,73 litri dopo i 32 giorni di analisi. La percentuale è piuttosto bassa rispetto alla produzione totale di biogas. Il BMP, calcolato con la (40) è pari a 0,0023 l/g_{SV}.

In figura 4.13. è riportato l'andamento del pH durante la reazione. All'inizio della reazione era pari a 6,51, l'andamento tuttavia non è stato quello conforme ad una buona reazione di digestione anaerobica essendo molto altalenante.

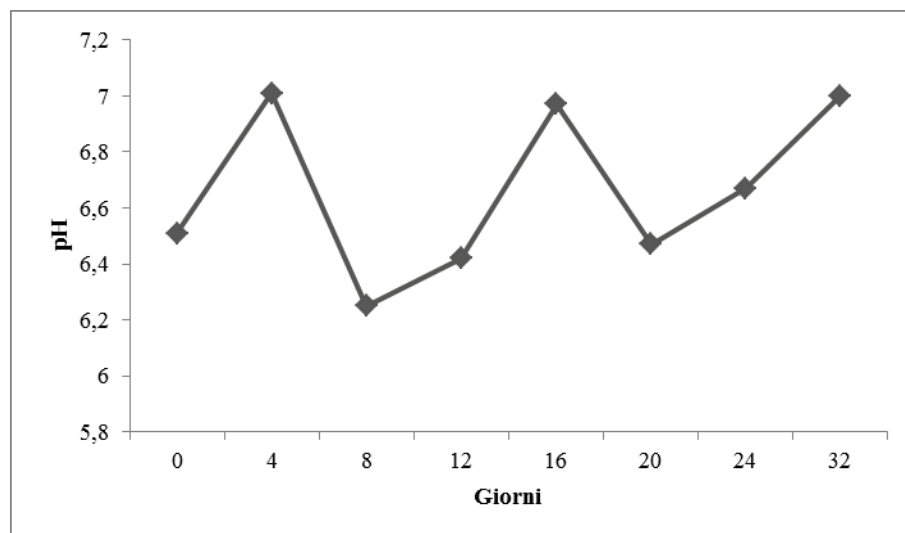


Figura 4.133. Andamento del pH nella miscela durante la reazione di digestione.

Per tutte le considerazioni precedenti si è deciso di interrompere la prova e di effettuarne una di co-digestione della sansa con altri substrati.

4.6.3. Co-digestione di sansa con nocciolino con liquame e letame bovino

La prima prova tentata per queste biomasse ed in condizione wet è stata avviata con le matrici riportate in tabella 4.4.

Tabella 4.4. Caratteristiche miscela di co-digestione.

	Sostanza secca [%]	Quantitativo [kg]
Digestato	7,66	1,33
Letame bovino	23	0,465
Sansa	30	0,6
Acqua	0	0,83
TOT SS 12%		

Questo carico non è andato a buon fine per problematiche al digestore, ci si è accorti della mancanza di tenuta del reattore che non permetteva di mantenere il vuoto per consentire condizioni anaerobiche, inoltre è stata sostituita la sonda di pH per malfunzionamenti. Quindi la prova è stata arrestata e non si hanno risultati significativi.

Sono state dunque risolte le problematiche del reattore e successivamente sono state reperite le biomasse necessarie per eseguire una seconda prova. Il test di co-digestione della sansa con liquame e letame bovino è stata avviata utilizzando i quantitativi di biomassa riportati in tabella 4.5.

Tabella 4.5. Proprietà caratteristiche delle biomasse utilizzate

Caratteristiche delle matrici utilizzate					
	Sostanza secca [%]	Umidità su base umida [%]	Contenuto in ceneri su base secca [%]	Sostanza organica su base secca [%]	Quantitativo [kg]
Liquame bovino	1,04	98,96	35,02	64,98	3,1
Letame bovino	18,46	81,54	15,96	84,04	0,2
Sansa	54,12	45,89	4,75	95,99	1
Totale					4,3
Caratteristiche della miscela					
Totale Sostanza Secca 14 %					
pH iniziale 7,07					
Totale sostanza organica su base secca				95,5 %	
Totale sostanza organica su base umida				13,3 %	

Il digestore è stato tenuto in funzione dal 18 febbraio al 14 aprile 2014, per un totale di 56 giorni in condizioni mesofile ad una temperatura di 37,5°C.

Il pH iniziale, grazie alla presenza del liquame e del letame bovino si attestava su valori di circa 7,07, mentre il contenuto totale di sostanza organica su base secca era del 95,5%.

Nelle figure 4.14 e 4.15 è riportato l'andamento del pH nel substrato sottoposto a digestione anaerobica durante tutto il processo. È possibile notare come in questo caso il pH durante il processo si mantenga più stabile rispetto alle prove di digestione effettuate in precedenza. Ciò è segno di una maggiore stabilità del processo.

È comunque possibile osservare una decrescita iniziale con successiva risalita alla quale corrisponde l'inizio della fase di maggiore produzione di metano all'interno del biogas. Successivamente si registra una diminuzione a partire dal 40esimo giorno di prova con risalita durante gli ultimi dati registrati.

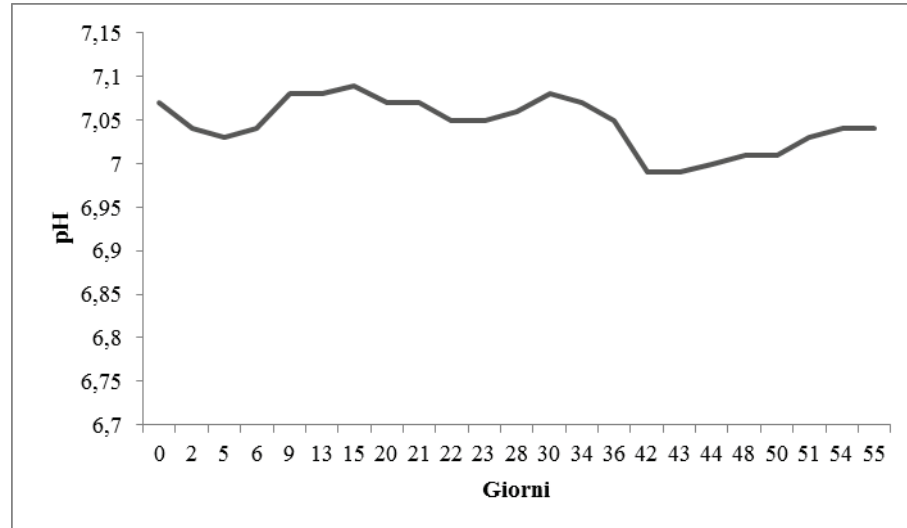


Figura 4.144. Andamento del pH durante il test di co-digestione della sansa non denocciolinata con liquame e letame bovino.

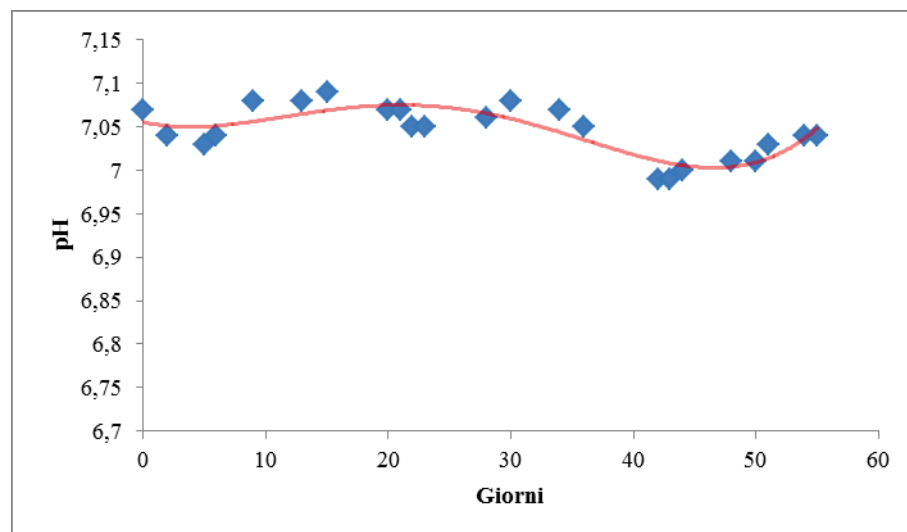


Figura 4.155. Punti rappresentativi dei valori di pH e linea di tendenza durante il processo di co-digestione anaerobica della sansa non denocciolinata con liquame e letame bovino.

Nella figura 4.16 è stato riportato l'andamento della percentuale di metano all'interno del biogas prodotto dal processo di digestione anaerobica. L'andamento è crescente inizialmente, si mantiene su percentuali elevate tra il settimo e il quarantesimo giorno, dopo il quale inizia a decrescere.

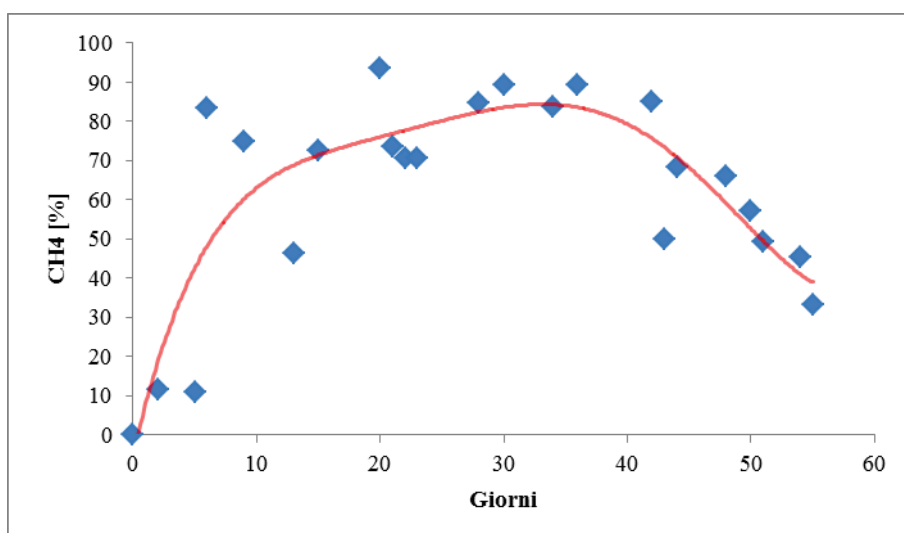


Figura 4.166. Valori misurati della percentuale di metano nel biogas e linea di tendenza.

In figura 4.17 è riportato l'andamento della produzione cumulata di metano durante il processo. La produzione ha raggiunto i 40,5 litri quando è stata arrestata la prova.

In figura 4.18 è riportato l'andamento della produzione cumulata di biogas che ha raggiunto i 62,92 litri al termine della prova.

La presenza media di metano all'interno del biogas prodotto è stata dunque del 64%.

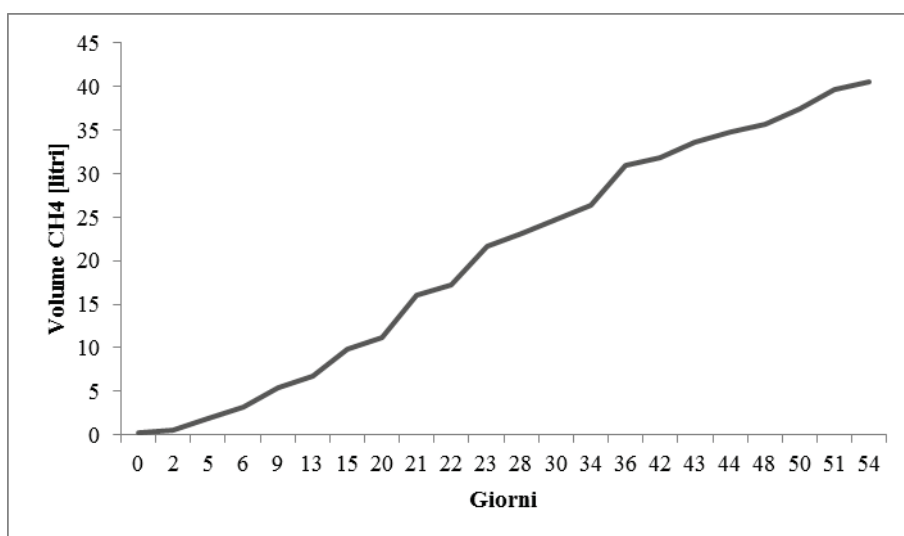


Figura 4.177. Andamento del volume cumulato di metano in litri.

In figura 4.19 è riportato l'andamento della sostanza organica all'interno della miscela in digestione. Come nella analisi precedenti, la sostanza volatile è stata assunta in prima approssimazione pari alla sostanza organica. I primi campioni hanno evidenziato dei valori di sostanza organica leggermente superiori rispetto al valore di SO della miscela iniziale, questo è dovuto al fatto che la miscela in digestione non era omogenea e dunque dai prelievi in piccole quantità, anche se effettuati con triplice campionamento, non è stato possibile ottenere valori

sempre totalmente rappresentativi, tuttavia l'andamento nel tempo della SO evidenzia un comportamento compatibile con quanto atteso: riduzione del quantitativo di SO all'aumentare del tempo di prova.

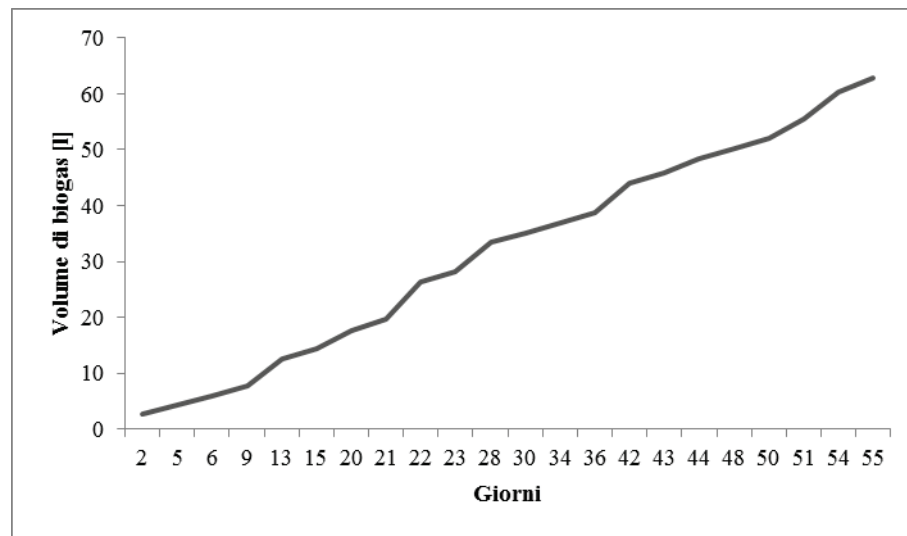


Figura 4.188. Andamento del volume cumulato di biogas in litri.

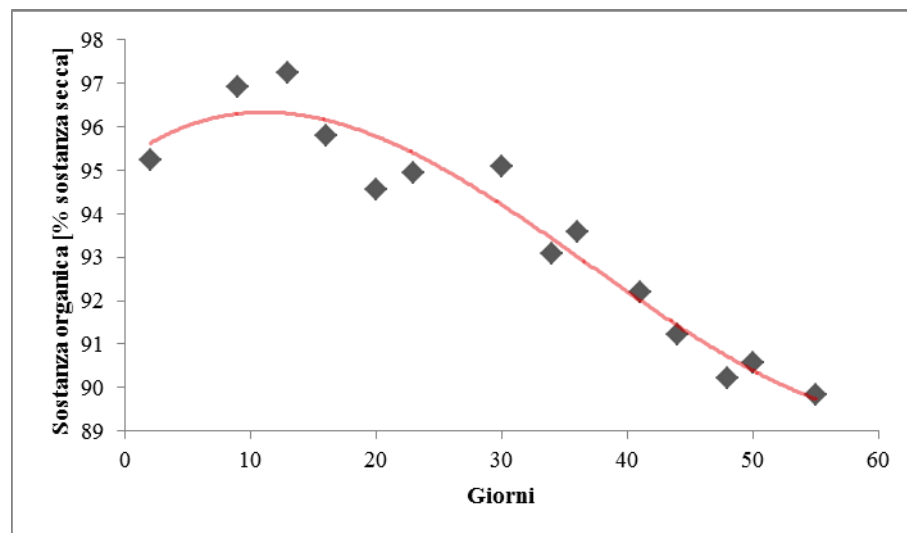


Figura 4.19. Valori di sostanza organica nella miscela in digestione come percentuale sulla sostanza secca e linea di tendenza.

Alla fine del processo il digestato rimasto nel reattore è stato sottoposto nuovamente alla determinazione del contenuto di sostanze volatili per avere un valore maggiormente realistico in quanto misurato su un quantitativo di biomassa maggiore. La prova ha rilevato un contenuto di sostanza organica finale (in percentuale sul secco) pari al 37,47%.

Considerando questo valore finale del contenuto di sostanza organica, il valore iniziale ed il contenuto di sostanza secca, è stato possibile andare a determinare la percentuale di sostanza organica volatilizzabile (solidi volatili) presente inizialmente nel reattore: 68,84% della sostanza secca iniziale, pari al 72,183% della sostanza organica iniziale.

Il potenziale di biometanizzazione, e dunque la produzione in metano, calcolato con la (20), in questo caso ha raggiunto un valore di 0,103 l/g_{SV}. Mentre la produzione totale di biogas ha avuto un rendimento medio di 0,161 l/g_{SV}.

Calcolando approssimativamente i quantitativi di biomassa necessari per alimentare un impianto di 99 kW, sono stati ottenuti i seguenti risultati: 14581 tonnellate di liquame, 4859 tonnellate di letame e 968 tonnellate di sansa. Si tratta di un calcolo approssimato, sia per la peculiarità di ogni biomassa che avrebbe bisogno di essere caratterizzata ogni volta, sia per il fatto che i dati sul rendimento in biogas sono stati ottenuti per un reattore BATCH, mentre nella realtà generalmente i reattori lavorano in continuo.

4.6.4. Conclusioni

L'ipotesi di utilizzo di sansa non denocciolinata rappresenta una possibilità molto attrattiva per i piccoli frantoi, per i quali l'acquisto di un denocciolinatore non risulterebbe conveniente da un punto di vista economico. Dalle analisi effettuate su un reattore anaerobico da laboratorio è stato rilevato che la sansa, ed in particolare quella denocciolinata, presente nel processo di digestione anaerobica produce risultati migliori se utilizzata in co-digestione con altri substrati. In particolare, presentando un confronto sulla base dei potenziali di biometanizzazione calcolati per le tre prove (Tabella 4.6.) è possibile osservare come il caso della co-digestione di sansa non denocciolinata con liquame e letame bovino abbia prodotto risultati di gran lunga migliori.

Tabella 4.6. Valori del potenziale di biometanizzazione e percentuale media di metano nel biogas per le tre tipologie di prova effettuate.

Tipo di test	BMP	Percentuale media di metano nel
	[l _{CH4} /g _{SV}]	biogas [%]
Digestione di sansa denocciolinata con inoculo	0,0147	38
Digestione di sansa non denocciolinata con inoculo	0,0023	4,55
Co-digestione di sansa non denocciolinata con liquame e letame bovino	0,1034	64

Anche per quanto riguarda la percentuale media di metano presente nel biogas è possibile osservare come il caso della co-digestione garantisca percentuali molto elevate (64%).

Per ottimizzare lo studio si suggeriscono alcune migliorie al protocollo seguito, in modo tale da evitare possibili errori durante alcune fasi sensibili delle analisi, come ad esempio:

- utilizzare un analizzatore in continuo di gas in modo da poter effettuare l'analisi del biogas sul posto, subito dopo la produzione, evitando la raccolta in sacche tedlar ed il trasporto in altro laboratorio;

- attrezzare il digestore con una colonna di raccolta gas di volume maggiore per evitare di dover spegnere lo strumento in caso di assenza di controllo per più giorni, evitando così la modifica delle condizioni termiche di digestione.

I risultati sulla produzione di biogas da digestione anaerobica della sansa, ottenuti con la prima delle tre prove precedentemente descritte, sono stati pubblicati e riportati in appendice:

- *Mesophilic Fermentation of SOMW in a Micro Pilot-Scale Anaerobic Digester*, pubblicato su Advanced Material Research (Carlini et al., 2014c).

Capitolo 5.

Il Software CHEMCAD e le possibilità di simulazione del processo di digestione anaerobica

Nell'ultimo periodo del Dottorato di Ricerca, sono stati individuati dei software da poter utilizzare in futuro per la simulazione del processo studiato: il CHEMCAD ed il COMSOL Multiphysics®. In particolare, il CHEMCAD è un software di simulazione di processi chimici, calcolo dei prodotti delle reazioni chimiche coinvolte nel processo e dimensionamento di impianti chimici. È stato studiato al fine di poterlo applicare al processo di digestione analizzato. Il COMSOL Multiphysics® è un software di simulazione agli elementi finiti di processi fisici di ogni genere; permetterebbe di simulare il sistema complesso di reazioni chimiche e scambio termico all'interno del reattore.

5.1. Il software di simulazione CHEMCAD

Il software di simulazione CHEMCAD è utilizzabile per simulare processi chimici di vario genere. Nel software sono presenti un database di componenti chimici e una libreria di dati termodinamici.

Il software CHEMCAD è in grado di modellare processi continui, batch e semi-batch e può simulare sistemi dinamici e stazionari. Il programma viene utilizzato per lo studio della progettazione, il funzionamento e la manutenzione di processi chimici in industrie di diversa tipologia (es. ricerca di petrolio e gas, raffinazione, industrie farmaceutiche, biocombustibili, etc.). Può essere utilizzato per il progetto iniziale di un nuovo processo, il monitoraggio delle performance di un processo esistente, la progettazione e la scelta dei componenti da usare nel processo (valvole, colonne, scambiatori, condotte, etc.), il dimensionamento degli scambiatori, i bilanci di flusso e pressione, il confronto economico di processi alternativi.

Il pacchetto CHEMCAD comprende vari moduli che possono essere utilizzati per obiettivi specifici:

- CC-STEADY STATE che permette di progettare nuovi processi, valutare quelli esistenti e ottimizzare processi in stato stazionario;
- CC-DYNAMICS che permette di progettare e valutare progetti esistenti usando la simulazione dinamica. In questo modulo sono presenti dei componenti utili per simulare i reattori completamente miscelati CSTR.
- CC-BATCH che permette di progettare e ottimizzare una colonna di distillazione BATCH.
- CC-THERM che permette di progettare gli scambiatori di calore.
- CC-SAFETY NET che permette di progettare e valutare fasci tubieri e valvole e sistemi di sicurezza sia in stato stazionario che per sistemi dinamici.
- CC-FLASH che fornisce proprietà fisiche e dati di equilibrio di fase, previsioni e regressioni.

5.2. La simulazione in CHEMCAD

5.2.1. Le impostazioni iniziali

Una volta aperto il programma, l'area centrale rappresenta il workspace (Figura 5.1). Questa è l'area dove si costruisce e il modello, si visualizzano i grafici e si modifica il processo di simulazione.

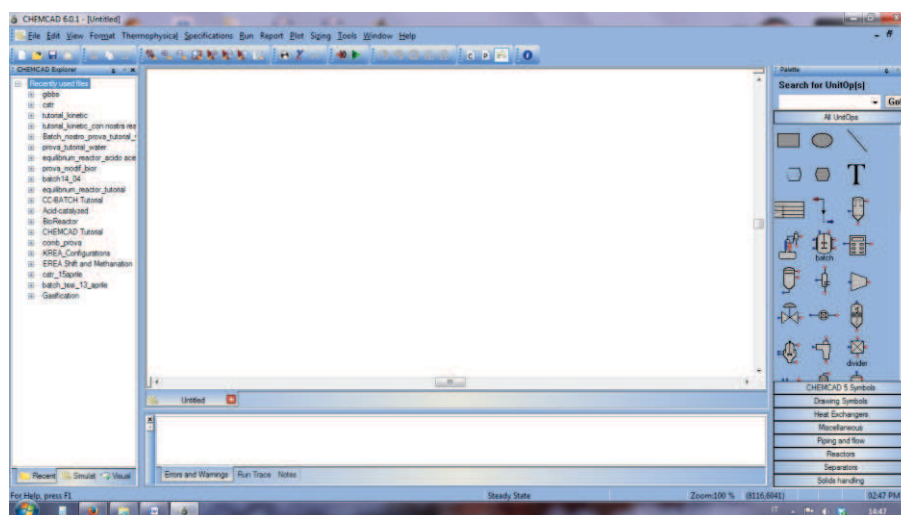


Figura 5.1. Schermata principale del software CHEMCAD.

Nella parte destra della pagina è invece presente il *Palette Pane* dove sono rappresentate le icone di tutti i componenti del software suddivisi per tipologie:

- drawing symbols,
- heat exchangers,
- miscellaneous,
- piping and flow,
- reactors,
- separators,
- solid handling.

Nella parte bassa della pagina è invece presente il *Message Pane*, suddiviso per: errors and warning, run trace e notes.

Quando si comincia una nuova simulazione, per prima cosa occorre impostare il sistema di unità di misura da utilizzare (Format > Engineering Units – Figura 5.2) e successivamente scegliere i componenti chimici necessari per le reazioni da simulare (Thermophysical > Select Components – Figura 5.3).

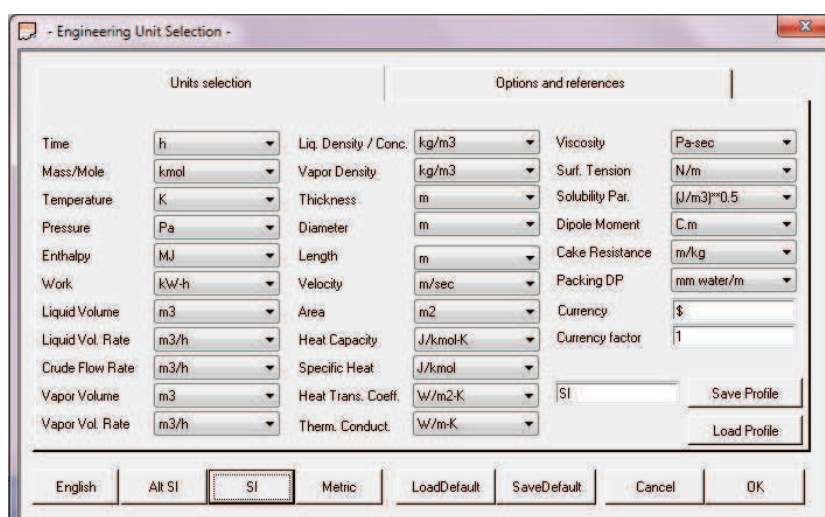


Figura 5.2. Finestra di impostazione delle unità di misura in CHEMCAD.

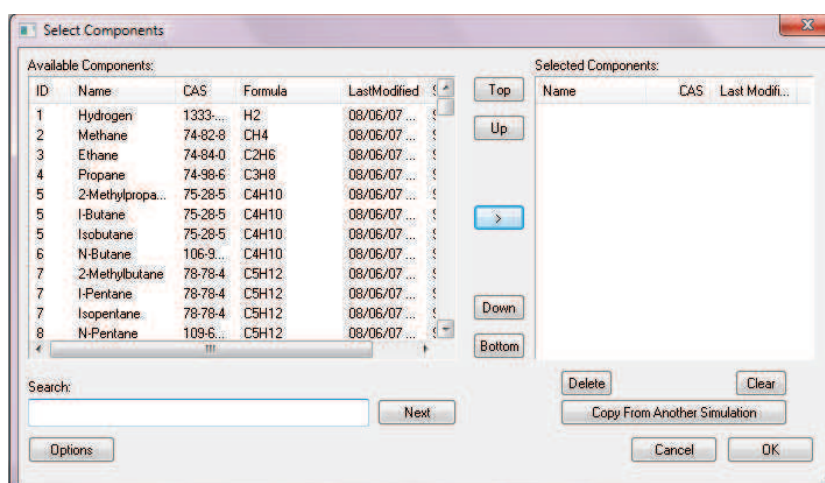


Figura 5.3. Finestra di impostazione dei componenti chimici in CHEMCAD.

Successivamente è necessario impostare le condizioni termodinamiche (Figura 5.4).

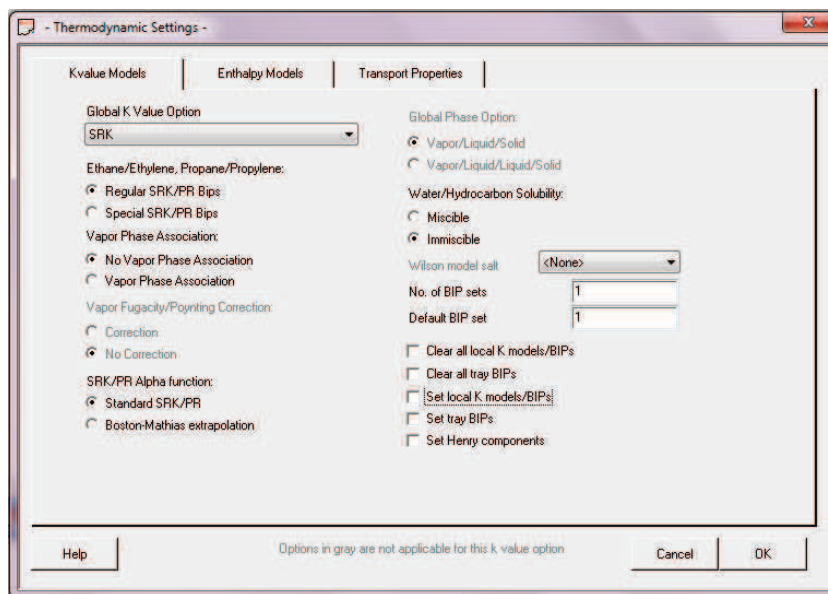


Figura 5.4. Finestra di impostazione delle proprietà termodinamiche in CHEMCAD.

L'equazione di stato di default utilizzata dal CHEMCAD è la Soave Redlich-Kwong (SRK) (43) (Manuale Utente Software Chemcad).

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a\alpha(T)}{\tilde{V}(\tilde{V} + b)} \quad (43)$$

Dove:

P = pressione;

R = costante dei gas (8,314472 J/(mol*K));

T = temperatura assoluta;

$\tilde{V} = \frac{V}{n}$ = volume molare;

$$a = \frac{0,42747 \cdot R^2 T_c^2}{P_c} = \text{parametro attrattivo}; \quad (44)$$

$$b = \frac{0,08664 \cdot R T_c}{P_c} = \text{parametro repulsivo o covolume}; \quad (45)$$

c = pedice che sta per “critico”

$$\alpha(T) = \left(1 + \left(0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2\right) \cdot \left(1 - T_r^{0,5}\right)\right)^2 \quad (46)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (47)$$

Dove ω è il fattore acentrico per la specie. Per l'idrogeno, ad esempio, è dato da:

$$\alpha = 1,202 \cdot \exp(0,30288 \cdot T_r) \quad (48)$$

5.2.2. I reattori in CHEMCAD

Successivamente è possibile andare a creare il modello di simulazione individuando le icone necessarie da utilizzare. Nel nostro caso, per un modello base, si avrà la necessità di inserire un flusso di alimentazione, un reattore ed il flusso dei prodotti in uscita.

Nel software CHEMCAD sono presenti diverse tipologie di reattori (Figura 5.5):

- BATCH
- Equilibrium
- Gibbs
- Stoichiometric
- Kinetic (CSTR e Pug-flow)

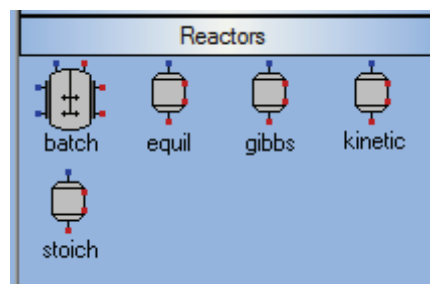


Figura 5.5. Tipologie di reattori nel Palette Pane di CHEMCAD.

Il reattore BATCH è un'unità di simulazione dinamica e rappresenta un modello cinetico di un STR (Stirred-Tank-Reactor). Risolve simultaneamente diversi gruppi di equazioni. Per la risoluzione secondo la reazione di massa determina:

- il bilancio di massa che coinvolge fino a due alimentazioni, un flusso di vapore e un flusso di liquido in uscita (entrambi opzionali), l'equazione di velocità di reazione e le relazioni della fase di equilibrio (flash) .
- Il bilancio termico che include le entalpie delle alimentazioni, il calore di reazione, il calore trasferito dai/ai sistemi di riscaldamento, le perdite/guadagni di calore dell'ambiente.

- Il calcolo della pressione (opzionale), utilizza la geometria del reattore e le relazioni di equilibrio di fase per determinare la pressione e la velocità.

Per la risoluzione secondo i sistemi di riscaldamento (Jacket and coils):

- il bilancio di massa,
- il bilancio termico che include le entalpie dei flussi di ingresso e uscita, il calore trasferito alla/dalla massa in reazione e le perdite/guadagni ambientali,
- il calcolo della pressione tramite l'energia e le equazioni di equilibrio di fase.

Le informazioni generali per il reattore BATCH vengono inserite attraverso la finestra riportata in Figura 5.6. Qui si può riportare il numero di reazioni, il tipo di fase nel reattore, le modalità termiche (isotermiche, adiabatiche, etc.).

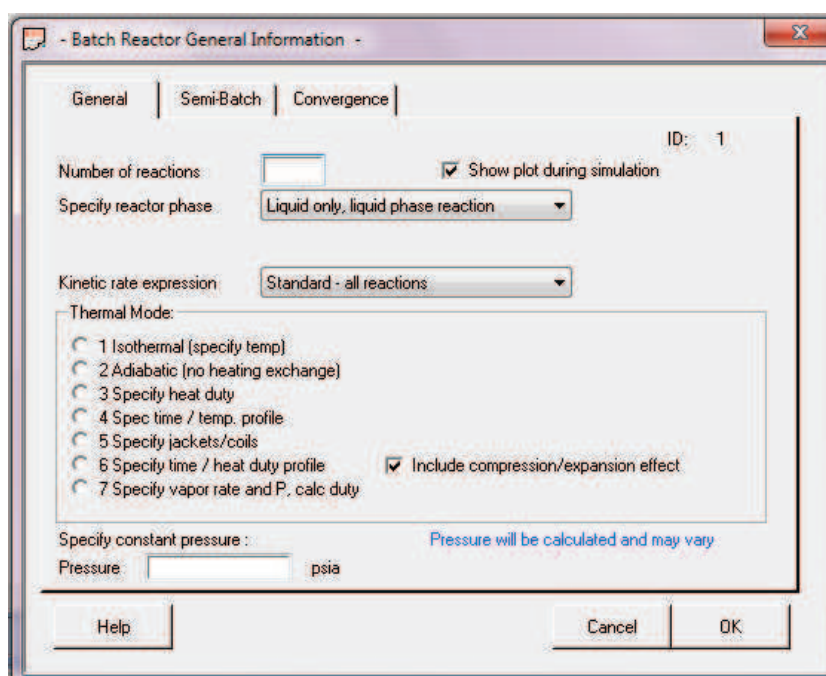


Figura 5.6. Finestra di impostazione delle informazioni generali per un reattore BATCH in CHEMCAD.

Nella finestra relativa all'inserimento dei dati cinetici (Figura 5.7) è possibile impostare la reazione inserendo i coefficienti stechiometrici con il segno positivo o negativo a seconda che si tratti rispettivamente di reagenti o prodotti.

Successivamente è possibile impostare le caratteristiche dimensionali del reattore e dei materiali di cui è composto (Figura 5.8).

Figura 5.7. Finestra di impostazione dei dati cinetici per un reattore BATCH in Chemcad.

Figura 5.8. Finestra di impostazione delle caratteristiche specifiche dimensionali di un reattore BATCH in CHEMCAD.

Il reattore di equilibrio viene utilizzato per reazioni singole o multiple ed utilizza tassi di conversione o rapporti di equilibrio specificati dall'utente. Può essere utilizzato per reazioni di metanazione e water-shift basate su modelli di letteratura. Per reazioni specifiche si può effettuare una minimizzazione di gibbs.

In particolare questo reattore dà all'utente la possibilità di simulare reattori con reazioni multiple definite dal rapporto di conversione o di equilibrio. Il grado di produzione, la composizione e le condizioni termiche possono essere calcolate risolvendo la reazione di equilibrio del reattore insieme al bilancio di energia e di massa (Manuale Utente Software Chemcad):

$$\ln(k_{eq}) = \ln \frac{(P_1)^{x_1} \cdot (P_2)^{x_2} \cdot \dots \cdot (P_i)^{x_i}}{(R_1)^{y_1} \cdot (R_2)^{y_2} \cdot \dots \cdot (R_j)^{y_j}} = A + \frac{B}{T} \quad (49)$$

Dove:

P_i = pressione parziale (se vapore) o frazione molare (se liquido) del componente prodotto i-esimo;

R_j = pressione parziale (se vapore) o frazione molare (se liquido) dei componenti reagenti j-esimi;

x_i = coefficiente di Potenza dei componenti prodotti i-esimi (sempre positivo), generalmente uguale ai coefficienti stechiometrici;

y_i = coefficiente di Potenza dei componenti reagenti j-esimi, generalmente uguale ai coefficienti stechiometrici; è sempre negativo e questo è indicato dalla sua posizione al denominatore nell'equazione.

A,B = Coefficienti per l'equazione della reazione di equilibrio.

T = temperatura assoluta.

Il completamento della reazione può essere definito in due modi:

- un grado di conversione specificata per un singolo reagente;
- un approccio all'equilibrio chimico. Quando si utilizza questo metodo, i coefficienti di equilibrio (A e B) vengono forniti dall'utente. Nel caso di reattori di metanazione e shift, i coefficienti di default sono forniti dal programma, ma possono essere comunque sostituiti dall'utente.

I reattori di equilibrio possono operare isotermicamente, adiabaticamente, o con un definito calore. Per i reattori isotermini il calore viene calcolato.

Si possono specificare fino a 20 reazioni simultanee.

Lo SHIFT REACTOR contiene già dei dati per la reazione:



Il METANATORE contiene invece dati per il sistema di reazioni di metanazione e di shift:



La specificazione del modulo di reattore di equilibrio richiede due gruppi di dati:

- una definizione generale del reattore nella lista di parametri (Figura 5.9);
- una definizione dei dati di stechiometria e equilibrio per ognuna delle reazioni che avvengono nel reattore, permettendo fino a 20 reazioni simultanee.

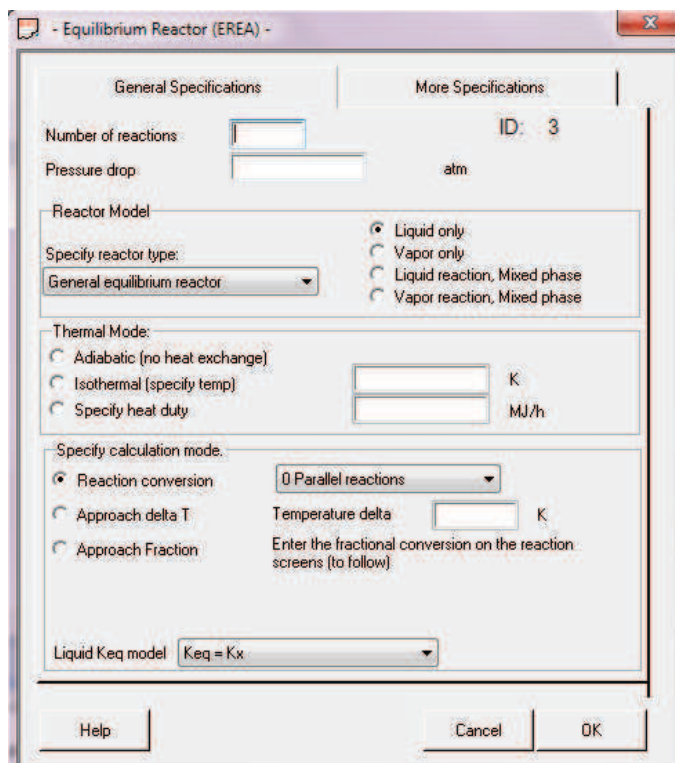


Figura 5.9. Finestra di impostazione delle proprietà del reattore di Equilibrio in CHEMCAD.

Il reattore basato sull'energia libera di Gibbs viene invece utilizzato per una miscela di reagenti, utilizza l'algebra lineare per determinare un sistema di reazioni indipendenti. Il modello stima l'estensione delle reazioni basandosi sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Le velocità di reazione sono assunte uguali ed ipotizza un catalizzatore perfetto.

Può essere utilizzato per simulare reattori allo scopo di effettuare un bilancio di calore e di materia. La velocità di produzione, la composizione e le condizioni termiche vengono calcolate attraverso la minimizzazione dell'energia libera. Tutti i componenti nella lista dei componenti scelti, sono considerati nella minimizzazione tranne quelli specificatamente esclusi, identificati come inerti. Per i componenti del database standard, le informazioni minime richieste per il reattore di Gibbs sono la tipologia di flussi di alimentazione e di prodotti. Non è necessaria la stechiometria.

Il reattore può operare con un liquido singolo o con una fase vapore specificata o con fasi miste. Può operare isotermicamente ad una specifica temperatura oppure alla temperatura di

alimentazione. Il calore può essere aggiunto o rimosso e possono essere impostati dei limiti di temperatura.

Per i componenti forniti dall'utente o pseudo-componenti, è necessario fornire l'energia libera di formazione, il peso molecolare, la capacità di riscaldamento. Per i componenti solidi devono essere presenti nel database l'energia libera di formazione, il calore di formazione, il peso molecolare, e la capacità di riscaldamento.

Il reattore di Gibbs è basato sul principio che all'equilibrio chimico l'energia libera di Gibbs del sistema ha il suo valore minimo. Nel tentativo di minimizzare l'energia totale del sistema, le costanti di equilibrio individuali non vengono considerate. Le possibili specie di reazione vengono individuate e la distribuzione di queste specie viene stabilita usando una tecnica di matematica generale per dare un minimo di energia libera per il sistema. Quindi, per qualsiasi sistema di reazioni, tutte le specie importanti vengono individuate e la soluzione viene calcolata senza una preventiva conoscenza della chimica del sistema. La soluzione così raggiunta soddisferà tutti gli equilibri e sarà accurata nei limiti dei dati termodinamici. Per ottenere la stessa soluzione usando costanti di equilibrio individuali, sarebbe necessaria una conoscenza delle reazioni (il reattore di equilibrio usa questo metodo).

La minimizzazione dell'energia libera avviene secondo i seguenti steps:

- sviluppo di espressioni per l'energia libera del sistema;
- scrittura di una espressione per l'energia libera di una miscela di composizioni;
- l'energia libera della miscela di equilibrio (con composizione sconosciuta) viene espressa in termini della miscela assunta e degli incrementi sconosciuti che rappresentano i cambiamenti necessari per portare la composizione della miscela alla composizione finale di equilibrio. L'espressione usata riguarda i primi due termini della serie di Taylor e termina con approssimazione quadratica.
- L'approssimazione quadratica viene minimizzata, soggetta al bilancio di massa e costretta all'utilizzo dei moltiplicatori di Lagrange.
- Come risultato si ha un sistema di equazioni lineari simultanee. Quando risolto, il sistema rende un nuovo componente che rappresenta una nuova approssimazione della composizione che fornisce la minima energia libera.
- La procedura viene ripetuta finché le composizioni calcolate e precedenti non sono identiche. A questo punto l'energia libera del sistema è al minimo.

Il metodo della minimizzazione dell'energia libera non è un modello dipendente dal tempo e i risultati rappresentano strettamente la miscela di equilibrio ipotetica che verrebbe raggiunta dopo un determinato tempo.

Questo metodo della minimizzazione dell'energia libera assicura che reazioni importanti non vengano inavvertitamente escluse dato che tutte le possibili tipologie di reazioni vengono considerate.

Nel reattore di Gibbs vanno impostati i parametri generali, come riportato in figura 5.10.

The screenshot shows the 'Gibbs Free Energy Reactor (GIBS)' dialog box. The 'General' tab is selected. Under 'Specify Thermal Mode', '1. Adiabatic' is selected. '2. Isothermal' is also visible with a temperature of 734.367 K. '3. Heat Duty' is set to 0 MJ/h. The 'Reaction Phase' is '1 Vapor or mixed pha'. Under 'Optional specifications', 'Pressure' is 1 atm, 'Pressure Drop' is 0 atm, and 'Approach DT' is 0 K. The 'Air/O2 Calculation' section has 'Air stream ID' and 'Fuel stream ID' set to 0, and 'Lambda factor' is 0. The 'Overall heat of reaction' is -5971.31 MJ/h. The 'Convergence Parameters' section has 'Maximum Iterations' set to 10, 'Tolerance' set to 0.0001, 'Min Allowable Temp' set to 273 K, and 'Max Allowable Temp' set to 500 K. The 'Help', 'Cancel', and 'OK' buttons are at the bottom.

Figura 5.10. Finestra di impostazione delle caratteristiche per il reattore di Gibbs in CHEMCAD.

Il reattore stechiometrico viene utilizzato per una singola reazione ed impiega la stechiometria e l'estensione della reazione specificate dall'utente. Simula una sola reazione considerando determinati coefficienti stechiometrici forniti, un componente chiave e una frazione di conversione.

Il reattore può essere adiabatico, isoterma o impostato su una specifica richiesta di calore. Se la conversione specificata richiedesse quantità maggiori di un qualsiasi reagente rispetto a quanto disponibile nell'alimentazione, la conversione verrebbe ridotta e la velocità del flusso del reagente limitante diventerebbe zero in uscita. Questo previene il calcolo di un reagente negativo.

In figura 5.11. sono riportati i principali dati da inserire in CHEMCAD per un reattore stechiometrico.

Figura 5.11. Finestra di inserimento dati per il reattore stechiometrico in CHEMCAD.

5.2.2.1. Il reattore cinetico

Il reattore cinetico viene usato per modellazioni molto accurate, questo modello utilizza le espressioni cinetiche della velocità per simulare un reattore cinetico. Possono essere utilizzati sia modelli PFR che CSTR. I modelli dei reattori cinetici permettono un dimensionamento generale del reattore, la determinazione della velocità di reazione, l'estensione della reazione ed il volume del reattore.

Il modello del reattore cinetico permette di valutare o progettare reattori plug flow (PFR) o CSTR (Continuous Stirred Tank Reactors), permettendo di considerare fino a 300 reazioni simultaneamente. Nella modalità di progettazione, l'utente specifica la frazione di conversione richiesta per un componente chiave ed il software calcola il volume richiesto per il reattore. Nella modalità di valutazione, permette all'utente di specificare il volume disponibile e CHEMCAD calcola la composizione e le condizioni in uscita. Entrambi i reattori, possono essere applicati alla fase liquida o alla fase vapore. Sono permessi anche reattori a fase mista, ma le reazioni avvengono in una sola fase.

Per il reattore CSTR vengono considerate le seguenti assunzioni:

- Perfetta miscelazione,
- Temperatura, pressione e composizione uniformi in tutto il reattore,
- Velocità della reazione costante.

Tale reattore può funzionare secondo tre modalità termiche:

- Temperatura del reattore specificata, necessità di calore calcolata dal programma
- Condizioni adiabatiche, temperatura calcolata.
- Necessità di calore specificata, temperatura calcolata.

Il modello del reattore PFR è rigoroso e può simulare reattori tubolari. Le assunzioni di base sono le seguenti:

- Non avvengono miscelazione assiale e trasferimento di calore.
- Il tempo di transizione per tutti gli elementi fluidi attraverso il reattore, dall'ingresso all'uscita, è di pari durata.

Il reattore Plug Flow funziona secondo cinque modalità termiche:

- isotermica,
- adiabatica,
- con calore necessario specificato,
- con profilo di temperatura specificato,
- con condizioni di funzionamento specificate.

Le condizioni di funzionamento di un reattore plug flow possono essere equicorrente o controcorrente. Per le condizioni controcorrente, l'utente deve specificare le condizioni in uscita del flusso di funzionamento al fine di permettere al programma di determinare la temperatura richiesta in ingresso. Per il caso di equicorrente, viene applicata la condizione inversa.

Le specifiche del modulo dei reattori cinetici richiedono due impostazioni di dati:

- La definizione generale del reattore;
- La definizione delle stechiometria e dei dati di velocità per ognuna delle reazioni che avvengono nel reattore stesso.

La velocità totale di reazione per un singolo componente in una reazione simultanea è data dalla seguente espressione (Manuale Utente Software Chemcad):

$$r_i = \left(\sum_{j=1}^{mrx} N_{ij} \cdot A_j \cdot e^{\frac{-E_j}{RT}} \cdot \Pi_{k=1}^{n_i} (C_k)^{a_{ki}} \right) \cdot \left(1 + \sum_{k=1}^{n_i} \Phi_{kj} \cdot e^{\frac{-E_{kj}}{RT}} \cdot C_{kj}^{b_{kj}} \right)^{-\beta_j} \quad (53)$$

La maggior parte degli utenti non ha necessità di considerare il termine di assorbimento contenuto nella seconda parentesi. Eliminando tale dato, l'espressione di velocità torna ad essere la forma tradizionale della stechiometria reagenti-concentrazioni con una dipendenza dalla temperatura di Arrhenius. L'intera equazione potrebbe essere generalizzata come:

$$\text{Rate of reaction} \frac{(\text{kinetic term}) \cdot (\text{driving forces})}{(\text{resist terms})} \quad (54)$$

Dove:

r_i = Velocità di formazione per il componente i [moli/volume*tempo]

i = pedice per il componente i-esimo

k = pedice per il reagente k-esimo

j = pedice per la reazione j-esima

N_{ij} = coefficiente stechiometrico per il componente i-esimo nella reazione j-esima

A_j = fattore di frequenza (parametro di Arrhenius) nella reazione j-esima

E_j = energia di attivazione nella reazione j-esima

R = costante universale dei gas

T = temperature assoluta

C_k = concentrazione del reagente k-esimo, [moli/volume] o pressione parziale del reagente k-esimo

a_{kj} = fattore esponenziale per il reagente k-esimo nella reazione j-esima

n = numero di reagenti

n_{rx} = numero di reazioni

ϕ_{kj} = fattore di assorbimento di frequenza per il componente k-esimo

E_{kj} = fattore di assorbimento energetico per il componente k-esimo nella reazione j-esima

β_j = fattore di potenza per i termini di assorbimento per la reazione j-esima

Π = simbolo del prodotto

b_{kj} = fattore di assorbimento esponenziale per il reagente k-esimo nella reazione j-esima.

Le informazioni generali da inserire per un reattore cinetico sono quelle riportate in figura 5.11 e 5.12.

Figura 5.12. Finestra di impostazione delle specifiche generali per un reattore cinetico in CHEMCAD.

Figura 5.13. Finestra di inserimento delle caratteristiche principali di un reattore cinetico in CHEMCAD.

Inoltre è necessario inserire le informazioni riguardanti la reazione, in particolare i coefficienti stechiometrici (Figura 5.13).

Component	Stoichiometric coefficient	Exponential factor	Adsorption factor	Adsorption energy	Adsorption exponent
1 Hydrogen	-3	1e-020			
2 Nitrogen	-1	1e-020			
3 Ammonia	2	1e-020			
<None>					
<None>					
<None>					
<None>					
<None>					
<None>					

Figura 5.14. Finestra di inserimento dei dati cinetici per un reattore cinetico in CHEMCAD.

5.3. Il software di simulazione COMSOL Multiphysics

Il software di simulazione COMSOL Multiphysics è un ambiente interattivo per la modellazione e la risoluzione di tutti i tipi di problemi scientifici e ingegneristici. Questo software permette di estendere i modelli convenzionali riferiti ad una singola tipologia di fisica a modelli multi fisici in grado di risolvere cioè fenomeni fisici accoppiati simultaneamente.

Il software permette di simulare studi stazionari e dipendenti dal tempo, lineari e non lineari.

Per risolvere i problemi il software utilizza il metodo agli elementi finiti FEM. Studia l'analisi agli elementi finiti con una suddivisione in mesh adatta al singolo problema.

Il COMSOL crea sequenze di registrazioni per ogni step creando la geometria, le mesh, le impostazioni di risoluzione, visualizzazione, presentazione dei risultati. Inoltre permette di parametrizzare ciascuna parte del modello. Le equazioni differenziali alle derivate parziali (PDE), in particolare, sono la base delle leggi della fisica e forniscono le basi per la modellizzazione di moltissimi fenomeni ingegneristici.

COMSOL Multiphysics può essere utilizzato in moltissime aree: reazioni chimiche, fluidodinamica, celle a combustibile, geotecnica, trasmissione del calore, ottica, acustica, etc.

Nella sua configurazione di base il COMSOL permette di modellizzare e analizzare problemi in molti settori di base, mentre per altre aree specifiche è possibile dotarsi di moduli opzionali da acquistare separatamente.

Grazie a dei moduli aggiuntivi è possibile permettere al COMSOL di comunicare con altri software, come MATLAB o Excel.

Per quanto riguarda il processo di digestione anaerobica, in futuro si prevede di studiare con il COMSOL il problema accoppiato che prevede la simulazione del funzionamento chimico tenendo conto della modalità di riscaldamento del reattore e dunque della trasmissione del calore.

Conclusione

Nello sviluppo di questa tesi di dottorato, si è partiti dalla considerazione che la biomassa rappresenta senza dubbio un'ottima alternativa alle fonti fossili e una buona base per una spinta allo sviluppo delle FER, in particolare poiché è una risorsa diffusa praticamente ovunque, in aree del pianeta molto differenti anche per caratteristiche climatiche, il che la rende una delle soluzioni più comuni e disponibili tra le FER. Un enorme ed ulteriore vantaggio si avrebbe utilizzando ai fini energetici biomassa residuale o di scarto che altrimenti andrebbe a costituire un rifiuto. Durante il triennio del Dottorato di ricerca si è quindi voluto studiare il possibile impiego di biomasse residuali per la produzione energetica. Si è partiti dalla fase di studio preliminare: la caratterizzazione della biomassa ai fini energetici, necessaria per stabilire il processo di conversione più idoneo per una particolare tipologia di biomassa. Lo studio ha previsto inizialmente l'allestimento di un laboratorio di caratterizzazione, con l'acquisto dei macchinari e successivamente l'analisi di varie tipologie di biomasse residuali per le quali, grazie alla determinazione in particolare di rapporto C/N, contenuto di umidità e potere calorifico sono state individuate le più idonee modalità di conversione. Tra le biomasse analizzate, le migliori per impieghi in processi termo-chimici sono senza dubbio le potature di ulivo, di nocciolo ed i gusci di nocciolo. Più precisamente i gusci di nocciola rappresentano la soluzione migliore dato che: l'umidità iniziale è molto bassa (6,52%) e non è necessaria una fase di essiccamento preliminare, il rapporto C/N è elevato (109,98), il potere calorifico inferiore è sufficientemente alto (18,774 MJ/kg) ed il contenuto in ceneri è basso (1,79%). Tra le biomasse da inviare invece a processi di digestione anaerobica è stata individuata la sansa d'oliva (umidità pari a 69,39%, rapporto C/N pari a 34,61, contenuto in ceneri pari al 13,29%).

Successivamente lo studio è proseguito dotando il laboratorio di un mini-impianto di digestione anaerobica costituito da un reattore BATCH per poter simulare processi anaerobici di

produzione di biogas e determinare il potenziale di bio-metanizzazione (BMP) di alcune biomasse di scarto. Nello stesso periodo è stato fatto uno studio bibliografico sulla possibilità di utilizzare i SOA (Sottoprodotti di Origine Animale) per la produzione di biogas in processi di digestione anaerobica. I risultati del lavoro di revisione sono stati pubblicati.

I test di bio-metanizzazione sono stati eseguiti su campioni di sansa d'oliva. I primi test sono stati effettuati su sansa denocciolinata con inoculo, i secondi su sansa con nocciolino ed inoculo, i terzi su sansa con nocciolino in co-digestione con liquame e letame bovino. L'ipotesi di utilizzo di sansa non denocciolinata rappresenta una possibilità molto attrattiva per i piccoli frantoi per i quali l'acquisto di un denocciolinatore non risulterebbe conveniente da un punto di vista economico. Dalle analisi effettuate su un reattore anaerobico in BATCH da laboratorio, è stato rilevato che la sansa, anche se non denocciolinata, produce nel processo di digestione risultati buoni, soprattutto se utilizzata in co-digestione con altri substrati. In particolare, presentando un confronto sulla base dei potenziali di biometanizzazione calcolati è stato possibile osservare come il caso della co-digestione di sansa non denocciolinata con liquame e letame bovino abbia prodotto risultati molto buoni: un BMP di $0,1034 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV}}$ (contro $0,0023$ e $0,0147 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV}}$ per gli altri due casi) con una percentuale media di metano nel biogas del 64 % (contro il 4,55 ed il 38%).

Per quanto riguarda gli sviluppi futuri, sono stati individuati e studiati due software da poter utilizzare per la simulazione del processo: il CHEMCAD ed il COMSOL Multiphysics[®]. Il CHEMCAD può essere utilizzato per simulare la produzione in biogas da biomassa note le caratteristiche iniziali in quanto simula la parte impiantistica di un processo chimico, mentre il COMSOL Multiphysics[®] è un software che lavora agli elementi finiti e che è stato studiato in vista di simulazioni riguardanti il sistema complesso di reazioni chimiche e scambio termico all'interno del reattore.

Bibliografia

AA.VV. Manuale Utente Parr 6200, Calorimetro.

AA.VV. Manuale Utente Digitheat, Stufe a convezione naturale per essiccazione e sterilizzazione con regolazione e lettura digitale.

AA.VV. Manuale Utente LECO CHN 2000, analizzatore carbonio, idrogeno, azoto.

AA.VV. Manuale Utente Retsch AS200 Control, Setacciatore.

AA.VV. Manuale Utente Retsch SM100, Mulino a taglienti.

Abbasi SA, Nipanay PC, Panholzer MB. Biogas production from the aquatic weed pistia (Pistia stratiotes), Bioresource Technol 1991; 37: 211-4.

Abbasi T, Abbasi SA. Biomass Energy and the environmental impacts associated with its production and utilization, Renew Sust Energ Rev 2010;14: 919-37.

Abbasi T, Abbasi SA. Production of clean energy by anaerobic digestion of phytomass – new prospects for a global warming amelioration technology, Renew Sust Energ Rev 2010;14: 1653-9.

Abbasi T, Abbasi SA. Decarbonization of fossil fuels as a strategy to control global warming. Renew Sust Energ Rev 2011; 15: 1828-34.

Abbasi T, Abbasi SA. Renewable hydrogen: prospects and challenges, Renew Sust Energ Rev 2011; 15: 3034-40.

Abbasi T, Tauseef SM, Abbasi SA. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview, Renew Sust Energ Rev 2012; 16: 3228-42.

Abbasi T, Tauseef SM, Abbasi SA. Biogas Energy. New York: Springer Verlag; 2012.

Albuquerque JA, Gonzalez J, Garcia D, Cegarra J. Agrochemical characterization of alperujo, a solid by-product of the two phase centrifugation method for olive oil extraction, Bioresource Technol 2004;91: 195-200.

Bartolazzi A, Le energie rinnovabili, Ulrico Hoepli Editor, Milano, 2006.

Batstone DJ, Keller J, Angelidaki I, et al. *The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)*, *Water Sci Technol* 2002;45: 65-73.

Bayenal NY, Ozbelge TA, Ozbelge HO. Combined effect of Cu^{2+} and Zn^{2+} on activated sludge process. *Water Res* 1997;31: 699-704.

Bernetti G, De Favero R, Pividori M. *Selvicoltura produttiva- Manuale tecnico*, *Il Sole 24 Ore Edagricole* 2012.

Biagini E, Barontini F, Tognotti L. Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Component Studied by TG/FTIR Technique, *Ind Eng Chem Res* 2006; 45: 4486-4493.

AA.VV. *Bilancio Energetico Nazionale*, Ministero dello Sviluppo Economico – Dipartimento per l'energia – Direzione generale per la sicurezza dell'approvvigionamento e le infrastrutture energetiche, Dicembre 2011.

Blasing T. *Recent green house gas concentrations*. US Department of Energy, Carbon Dioxide information analysis center (CDIAC), 2008.

Buswell AW, Boruff CB. The relationship between chemical composition of organic matter and the quality and quantity of gas production during digestion. *Sewage Work J* 1932; 4:3: 454.

Caputo C. *Gli Impianti Convertitori d'Energia*, vol. I. CEA, Milano, 1997.

Carayannis EG. *Planet earth 2011 – Global warming challenges and opportunities for policy and practice*, *InTech*, Rijeka, 2011.

Carlini M, Monarca D, Castellucci S. et al. *Caratterizzazione ed Utilizzazione Energetica di Scarti Derivanti dalla Filiera Corilicola nel Comune di Caprarola*. *Proceedings del 67° Congresso Nazionale ATI – Trieste*, 11-14 Settembre, 2012a.

Carlini M, Castellucci S, Allegrini E, Tucci A. Down-hole Heat Exchangers: Modeling of a Low-enthalpy Geothermal System for District Heating. *Math Probl Eng* 2012b, art. no. 845192.

Carlini M, Castellucci S, Cocchi S, Manzo A. *Waste Wood Biomass Arising from Pruning of Urban Green in Viterbo Town: Energy Characterization and Potential Use*. *Computational Science and Its Applications–ICCSA 2013, Lecture Notes in Computer Science 7972 LNCS (PART2)*, 242-55 (2013a).

Carlini M, Castellucci S, Cocchi S, Allegrini E, et al. *Italian Residential Buildings: Economical Assessments for Biomass Boilers Plants*. *Mathematical Problems in Engineering*, Volume 2013 (2013b).

Carlini M, Castellucci S, Cocchi S, Allegrini E. *Slaughterhouse Wastes: A Review on Regulations and Current Technologies for Biogas Production*. *Adv Mat Res* 2014a; 82: 91-8.

Carlini M, Castellucci S, Cocchi S. *A pilot-scale study of waste vegetable oil transesterification with alkaline and acidic catalysts*. *Energy Proceedia* 2014b; 45, 198-206.

Carlini M, Castellucci S, Cocchi S. *Mesophilic Fermentation of SOMW in a Micro Pilot-Scale Anaerobic Digester*. *Advanced Material Research* 2014c; 827, 84-90.

Castellucci S, Cocchi S, Allegrini E, Vecchione L. *Anaerobic digestion and co-digestion of Slaughterhouse Wastes*. *Journal of Agricultural Engineering* 2013; vol XLIV(s1), 526-30.

Chandrasekaran SR, Laing JR, Holsen TM, Raja S. Emission characterization and efficiency measurements of high-efficiency wood boilers, *Energ Fuel* 2011; 25 (11): 5015-21.

Chen Y, Chen JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technol* 2008;99: 4044-64.

Citterio M, Dipietra B, Margiotta F. *Recupero Energetico dell'Edilizia Sociale, Potenzialità e opportunità, il caso di edifici ATC di Biella, VIII Congresso Nazionale CIRIAF—Sviluppo Sostenibile e Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana*, 2008.

Cohce MK, Dincer I, Rosen MA. Energy and exenergy analyses of biomass-based hydrogen production sistem, *Bioresource Technol* 2011; 102: 8466-74

Cowan MK, Talaro KP. *Microbiology: a system approach*, McGrawHill , 2009..

Daisy A, Kamaraj S. The impact and treatment of night soil in anaerobic digester: a review, *Journal of Microbial and Biochemical Technology* 2011; 3: 43-50.

Italian Regulation. Decreto legge 4 giugno 2013, n. 63.

Italian Regulation. Decreto Legislativo 192/05.

Italian Regulation. Decreto Legislativo 311/06.

Italian Regulation. Decreto Legislativo 59/09.

Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energ Convers Manage* 2001; 42: 1357-78.

Demirbas A. Importance of biomass energy sources for Turkey, *Energ Policy* 2008; 36: 834-42.

Demirbas A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: a review, *Appl Energ* 2009;86: S108-S117.

Demirel B, Scherer P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review, *Reviews in environmental Science and Biotechnology* 2008;7: 173-90.

Dermeche S, Nadour M, Larroche C, et al. Olive Mill Wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies, *Process Biochem* 2013; 1532-1552.

Diaz I, Lopez AC, Perez SI, Fzd-Polanco M, Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion, *Bioresource Technol* 2010; 101: 7724-30.

Dodić SN, Vasiljević TZ, Marić, RM, et al. Possibilities of Application of Waste Wood Biomass as an Energy Source in Vojvodina. *Renew Sust Energ Rev* 2012; 16: 2355-60.

Erguder TH, Guver E, Demirer GN. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactor, *Process Biochemistry* 2000; 36: 243-8.

European Regulation. Direttiva Europea 2009/28/EC.

European Regulation. Direttiva Europea 2002/91/EC.

- European Regulation. Direttiva Europea 2010/31/EC.*
- European Regulation. Direttiva Europea 2012/27/EU.*
- European Regulation 1069/2009.*
- European Regulation 142/2011.*
- European Standard EN 14774-1:2009, Solid biofuel. Determination of moisture content, oven dry method. Part 1: total moisture, reference method.*
- European Standard EN 14774-2:2009, Solid biofuel. Determination of moisture content, oven dry method. Part 2: total moisture, simplified method.*
- European Standard EN 14774-3:2009, Solid biofuel. Determination of moisture content, oven dry method. Part 3: moisture in general analysis sample.*
- European Standard EN 14775:2009, Solid biofuel: Determination of Ash content.*
- European Standard EN14918:2009. Solid biofuels: determination of calorific value.*
- European Standard EN 15104:2011. Solid biofuels: determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. Instrumental methods.*
- European Standard EN 15148. Solid biofuel: determination of the solid volatile matter.*
- Facciotto G, Bergante S, Bellan S et al. Mechanical harvest of pruning residuals in hazel orchard. In: Proceedings of the '16° European Conference & Exhibition, From Research to Industry and Markets'. Valencia, Spain 2-6 June 2008. 529-531.*
- Ferrer I, Garfi M, Uggetti E, et al., Biogas production in low cost household digesters at the Peruvian Andes, Biomass Bioenerg 2011;35: 1668-74.*
- Ferrer I, Ponsa S, Vazquez F, Font X. Increasing biogas production by thermal (70°C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion, Biochem Eng J 2008; 42: 186-92.*
- Fricke K, Santen H, Wallmann R, et al. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW, Waste Manage 2007; 27: 30-43.*
- Gajalakshmi S, Ramasamy EV, Abbasi SA. Screening of four species of detritivorous (humus-former) earthworms for sustainable vermicomposting of paper waste. Environ Technol 2001; 22: 679-85.*
- Garcia-Maraver A, Zamorano M, Ramas-Ridoo A, Diaz LF. Analysis of olive grove residual biomass potential for electric and thermal Energy generation in Andalusia (Spain), Renew Sustat Energ Rev 2012;16: 745-751.*
- Garcia-Perez M, Chaala A, Pakdel H, et al. Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass. Comparison between product yields and bio-oil properties, J Anal Appl Pyroly 2007; 78: 104-16.*
- Garcia R, Pizarro C, Lovin GA, Bueno JL. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use, Bioresource Technol 2012; 103: 249-258.*

Ghasimi S, Idris A, Chuan T, Tey B. *The effect of C:N:P ratio, volatile fatty acids and Na levels on the performance of an anaerobic treatment of fresh leachate from municipal solid waste transfer station*, *Afr J Biotechnol* 2010; 8: 4572-81

Goyal HB, Seal D, Saxena RC. *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review*, *Renew Sust Energ Rev* 2008; 12: 504-17.

AA.VV. *Gestore Servizi Energetici (GSE) - Rapporto statistico 2010, Impianti a fonti rinnovabili - 3 ottobre 2011.*

Gujer W, Zehnder AJB, *Conversion Process in Anaerobic Digestion*, *Water Sci Technol* 1983; 15: 127-67.

Hamer G. *Methanotrophy: from environment to industry and back*. *Chem Eng J* 2010; 160: 919-37.

Hartmann H, Ahring BK, *Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview*, *Water Sci Technol* 2006; 53: 7-22.

Heschel W, Rweyemamu L, Scheibner T, Meyer B. *Abatement of emission in small-scale combustor through utilization of blended pellet fuels*, *Fuel Process Technol* 1990; 61: 223-42.

Holm-Nielsen JB, Al Seadi T, Oleskowicz-Popiel P, *The future of anaerobic digestion and biogas utilisation*, *Bioresource Technol* 2009; 100: 5478-84.

Huang Z, Zhang J, Zhao Y, et al. *Kinetic studies of char gasification by steam and CO₂ in the presence of H₂ and CO*, *Fuel Process Technol* 2010; 91: 843-47

International Olive Oil Council: www.internationaloliveoil.org.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2007 - working group III: mitigation of climate change*. Paris: IPCC; 2007.

Istituto dei Servizi per il Mercato Agricolo e Alimentare (ISMEA): www.ismea.it.

Italian Regulation. Legge 10/91.

Italian Regulation. Legge 373/76.

Italian Regulation. D.P.R. 412/1993.

Italian Regulation. DM 28 dicembre 2012.

Italian Regulation. D.M. 26 giugno 2009.

Italian Regulation. D.M. 22 novembre 2012.

Juliastuti SR, Baeyens J, Creemers C, et al. *The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge*, *Journal Hazard Mater* 2003; 100: 271-83.

Kaparaaju P, Buendia I, Ellegard L, Angelidakia I. *Effect of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: lab-scale and pilot-scale studies*, *Bioresource Technol* 2008; 99: 4919-28.

Karim K, Hoffmann R, Klasson T, Al Dahhan M. *Anaerobic digestion of animal waste: waste strength versus impact of mixing*, *Bioresource Technol* 2005; 96: 1771-81.

Khan AA, De Jong W, Jansens PJ, Spliethoff H. *Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies*, *Fuel Process Technol* 2009; 90: 21-50.

Kobayashi N, Fan LS. *Biomass Direct Chemical Looping Process: a Perspective*. *Biomass Bioenerg* 2011; 35: 1252-1262.

Küçük MM, Demirbas A. *Biomass conversion processes*. *Energy convers. Manage*, 1997; 38–2, 151–165.

La Marca O. *Elementi di dendrometria*. Patron, Bologna, 1999.

Levent A. *Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge*, *Journal Hazard Mater* 2009; 162: 1551-6.

Li Z, Zhao W, Li R, et al. *Combustion characteristics and NO formation for biomass blends in a 35-ton-per-hour travelling grate utility boiler*, *Bioresource Technol* 2009;100: 2278-2283.

Lineback N, Dellinger T, Shienvold LF, et al. *Industrial Greenhouse Gas Emissions: Does CO₂ from Combustion of Biomass Residue for Energy Really Matter?* *Clim Res* 1999; 13: 221-229 .

Lv P, Chan J., Wang T, et al. *Hydrogen-rich gas production from biomass catalytic gasification*, *Energ Fuel* 2004; 18: 228-233.

Ma F, Hanna MA. *Biodiesel production: a review*, *Bioresource Technology* 1999;70: 1-15.

Marcias-Corral M, Samani Z, Hanson A, et al. *Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure*, *Bioresource Technology* 2008; 99: 8288-93.

Mata-Alvarez J, Macè S. *Anaerobic bioprocess concepts, Resource Recovery and Reuse in Organic Solid Waste Management*, IWA Publishing, 2004.

McKendry P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*, *Bioresource Technol* 2002a; 83: 37-46.

Mc Kendry P. *Energy Production from Biomass (part 2): Conversion Technologies*, *Bioresource Technol* 2002b; 83: 47-54.

McKendry P. *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*, *Bioresource Technol* 2002c; 83: 55-63.

Monarca D, Cecchini M, Guerrieri M, Colantoni A. *Conventional and alternative use of biomasses derived by hazelnut cultivation and processing*. *Acta Horti* 2009; 845- : 627-633.

Monarca D, Cecchini M, Colantoni A. *Plant for the Production of Chips and Pellet: Technical and Economic Aspects of an Case Study in the Central Italy*. *Computational Science and its Applications – ICCSA 2011*, 6785 LNCS (Part 4), 296-306.

Motola V, Colonna N, Alfano V, et al.. *Censimento potenziale energetico biomasse, metodo indagine, atlante biomasse su web-gis*. Enea – Ministero Sviluppo Economico. 2009.

Muradov N, Smith F. Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gas gases. *Int J Hydrogen Energ* 2008; 33: 2023-35.

Naik S, Goud Vaibhav V, Rout PK, et al. Characterization of Canadian Biomass for Alternative Renewable Biofuel. *Renew Energ* 2010; 35: 1624-31.

Niaounakis M, Halvadakis CP. Olive processing waste management literature review and patent survey. *Waste Management Series* 2005; vol. 5, 23-64.

Owen MF, Stuckey DC, Healy JB, et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, *Water Res* 1979; 13: 485-492.

Panwar NL, Kothari R, Tyagi VV. Thermochemical Conversion of Biomass – Eco Friendly Energy Routes. *Renew Sust Energ Rev* 2012; 16: 1801-16.

Puig-Arnavat M, Bruno JC, Coronas A. Review and Analysis of Biomass Gasification models. *Renew Sust Energ Rev* 2010; 14: 2841-2851.

Rajeshwari K, Balakrishnan M, Kansal A, et al. State of the art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment, *Renew Sust Energ Rev* 2000; 4: 135-56.

Reale F, Stolica R, Gaeta M, et al. Analisi e stima quantitativa della potenzialità di produzione energetica da biomassa digeribile a livello regionale – Studio e sviluppo di un modello per unità energetiche. Parte 4- studio di un modello energetico – Report RSE/2009/185 – Enea, 2009.

Reddy PJ. Municipal solid waste management: processing energy recovery global examples. Taylor and Francis 2011.

Roig A, Cayuela ML, Sanchez-Monedero MA. An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Manage* 2006; 26: 960-9.

Roversi A, Mozzone G. Preliminary observation on the effects of renewal pruning in hazelnut orchard. *Acta Hort* 2004; 686 :253-58.

Sakar S, Yietilmezsoy K, Kocak E. Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment – a literature review. *Waste Manage Res* 2009; 27: 3-18.

Sampaio MA, Goncalves MR, Marques IP. Anaerobic digestion challenge of raw olive mill wastewater, *Bioresource Technol* 2011; 102: 10810-18.

Samuelsson R, Burvall J, Jirjis R. Comparison of different methods for the determination of moisture content in biomass, *Biomass Bioenerg* 2006;30: 929-34.

Sarkar N, Ghosh SK, Bannerjee S, Aikat K. Bioethanol production from agricultural wastes: an overview, *Renew Energ* 2012; 37: 19-27.

Sethuraman S, Van Huynh C, Kong SC. Producer gas composition and NO_x emission from a pilot scale biomass gasification and combustion system using feedstock with controller nitrogen content, *Energ Fuel* 2011;25: 813-22.

Siddiqui Z, Horan N, Anaman K. Optimisation of C:N ratio for co-digested processed industrial food waste and sewage sludge using BMP test, *Int J Chem React Eng* 2011; 9: 4.

Singh RP, Kuman S, Ojaha CSP. Nutrient requirement for UASB process: a review. *Biochem Eng J* 1999; 3: 35-54.

Singh S, Prerna P. Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors, *Renew Sustain Energ Rev* 2009; 13: 1569-75.

Speece RE, Anaerobic bio-technology for Industrial Wastewater treatmentment, *Environ Sci Technol* 1983; 17(9): 416A-427A.

Speece RE. *Anaerobic Biotechnology for industrial wastewater*, Archae Press, Nahville, Tennessee 1996.

Takashima M, Shimada K, Speece RE. Minimum requirements for trace metals (iron, nichel, cobalt, and zinc) in thermophilic and mesophilic methane fermentation from glucose. *Water Environ Res* 2011; 83: 399-46.

Telmo C, Lousada J, Moreira N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood, *Bioresource Technol* 2010; 101: 3808-15.

USEPA, Global Anthropogenic non-CO2 greenhouse gases emissions: 1990-2030, EPA 430-R-11-005. Washington: Office of atmospheric programs climate change division, US Environmental Protection Agency; 2011.

User Manual. Chemcad software, version 6. Chemstation.

User Manual. Comsol Multiphysics software.

Vandevivere P, De Baere L, Verstraete V, Types of anaerobic digesters for solid wastes – Chapter 4, Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes , IWA publishing, 2001.

Vavilin VA, Vasiliev VB, Rytov SV, Simulation of constituent processes of anaerobic degradation of organic matter by the methane model, Antonie van Leeuwenhoek, *International Journal of General and Molecular Microbiology* 1996;69: 15-23.

Van Loo S, Koppejan J. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*, Earthscan, 2010.

Vecchione L, Moneti M, Di Carlo A, et al Parametric experimental tests of steam gasification of pine wood in a fluidized bed reactor. *Journal of Agricultural Engineering* 2014, Volume XLIV, 587-90.

Velasquez-Martì B, Fernandez-Gonzalez E, Lopez Cortes I, Salazar-Hernandez DM. Quantification of residual biomass obtained from pruning of vineyards in Mediterranean area, *Biomass Bioenerg* 2011a;35: 3453-64.

Velasquez-Martì B, Fernandez-Gonzalez E, Lopez Cortes I, Salazar-Hernandez DM. Quantification of residual biomass obtained from pruning of trees in Mediterranean olive groves, *Biomass Bioenerg* 2011b; 35: 3208-17.

Velasquez-Martì B, Fernandez-Gonzalez E, Lopez Cortes I, Salazar-Hernandez DM. Quantification of residual biomass obtained from pruning of trees in Mediterranean almond groves, *Renew Energ* 2011c;36: 621-6.

Vismara R, Malpei F, Centemero M. *Biogas da Rifiuti Solidi Urbani – Tipologia, Applicazioni, Utilizzo*, Dario Flaccovio Editore, Palermo, 2010.

Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, Jones DL. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technol* 2008; 99: 7928-40.

Weiland P. Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiol Biotechnol* 2010; 85: 849-60.

Wilkie AC. Anaerobic Digestion: Biology and Benefits. In *Dairy Manure Management: Treatment, Handling, and Community Relations*. Natural Resource, Agriculture, and Engineering Service, 63-72, N.Y.: Cornell University, 2005.

Wijayanta AT, Saiful Alam Md., Nakaso K. Et al. Optimized combustion of biomass volatiles by varying O_2 and CO_2 levels: a numerical simulation using a highly detailed soot formation reaction mechanism, *Bioresource Technol* 2012; 110: 645-51.

Wuebbles DJ, Hayhoe K. Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews* 2002; 57: 177-210.

Yang YB, Ryu C, Khor A, et al. Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach-identification of the controlling factors, *Fuel* 2005;84: 2112-30.

Yen HW, Brune DE, Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane, *Bioresource Technol* 2007; 98: 130-4.

APPENDICE

Lista delle Pubblicazioni riportate in Appendice

Carlini Maurizio, Castellucci Sonia, Cocchi Silvia, Manzo Alberto (2013): “*Waste Wood Biomass Arising from Pruning of Urban Green in Viterbo Town: Energy Characterization and Potential Uses*”. Computational Science and Its Applications–ICCSA 2013, Lecture Notes in Computer Science, 7972 LNCS (PART 2), pp. 242-255.

Carlini Maurizio, Castellucci Sonia, Cocchi Silvia, Allegrini Elena (2013): “*Slaughterhouse Wastes: a Review on Regulations and Current Technologies for Biogas Production*”. International Conference on Solar Energy Materials and Energy Engineering (SEMEE 2013), 1-2 September 2013, Hong Kong. Pubblicato su Advanced Material Research 827, 91-98.

Carlini Maurizio, Castellucci Sonia, Cocchi Silvia (2013): “*Mesophilic Fermentation of SOMW in a Micro Pilot-Scale Anaerobic Digester*”. International Conference on Solar Energy Materials and Energy Engineering (SEMEE 2013), 1-2 September 2013, Hong Kong. Pubblicato su Advanced Material Research 827, 84-90.

Carlini Maurizio, Monarca Danilo, Castellucci Sonia, Cocchi Silvia, Bocci Enrico, Di Carlo Andrea (2012): “*Caratterizzazione ed Utilizzazione Energetica di Scarti Derivanti dalla Filiera Corilicola nel Comune di Caprarola*”. 67° Congresso Nazionale ATI – Trieste, 11-14 Settembre 2012.

Carlini Maurizio, Castellucci Sonia, Cocchi Silvia, Allegrini Elena, Ming Li (2013): “*Italian Residential Buildings: Economical Assessments for Biomass Boilers Plants*”. Hindawi Publishing Corporation, Mathematical Problems in Engineering, Volume 2013, Article ID 823851, 10 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/823851>.

Castellucci Sonia, Cocchi Silvia, Allegrini Elena, Vecchione Luigi (2013): “*Anaerobic Digestion and Co-digestion of Slaughterhouse Wastes*”. AIIA 2013 Conference: Horizons in Agricultural, Forestry and Biosystems Engineering, 8-12 September 2013, Viterbo (Italy).

Vecchione Luigi, Moneti Marta, Di Carlo Andrea, Cocchi Silvia, Villarini Mauro, Sisinni Mario, Micangeli Andrea: “*Parametric experimental tests of steam gasification of pine wood in a fluidized bed reactor*”. AIIA 2013 Conference: Horizons in Agricultural, Forestry and Biosystems Engineering, 8-12 September 2013, Viterbo (Italy).

Carlini Maurizio, Castellucci Sonia, Cocchi Silvia (2013): “*A pilot-scale study of waste vegetable oil transesterification with alkaline and acidic catalysts*”. 68° Congresso Annuale Associazione Termotecnica Italiana, Energia, Ambiente, Macchine, Impianti (ATI 2013 Conference), 11-13 September 2013, Bologna (Italy). Pubblicato su Energy Proceedia 45, 198-206.

Waste Wood Biomass Arising from Pruning of Urban Green in Viterbo Town: Energy Characterization and Potential Uses

Maurizio Carlini¹, Sonia Castellucci², Silvia Cocchi¹, and Alberto Manzo³

Abstract. The use of residual biomass arising from urban green pruning for energy production is a current and interesting subject for three main reasons: to achieve the aims of the Kyoto Protocol, to reduce the reliance on fossil fuels and to manage the urban green in a sustainable way.

The aim of this study is a qualitative and quantitative analysis of waste wood biomass from urban green pruning in Viterbo in order to use it for energy production. Moisture, ash, C, H, N contents and Calorific Value analysis are carried out. Starting from the results analysis, two energy uses are proposed: wood-chips boiler and gasification.

Keywords: biomass, waste wood biomass, energy characterization, wood-chips boiler

1 Introduction

Renewable Energy Sources (RES) have lately become a priority for many countries because of the need to reduce the greenhouse gases emissions and consequently the global warming problem [1-3]. Thus, they can be seen as a positive alternatives to the use of fossil fuels and their derivatives [4]. Biomass encompasses all organic matter of vegetable or animal origin and represents a promising RES. More precisely biomass from plant is a product of photosynthesis, and can be considered carbon neutral since the amount of the released carbon, during its energetic conversion process, is similar to the quantity absorbed during its life time [5].

Biomass is more equally distributed over earth's surface than fossil fuels and therefore allows to diversify and decentralize the energy supply [6].

Biomass can be classified as follows [7]:

- agricultural and forestry residues,
- herbaceous crops,
- aquatic and marine biomass,
- organic wastes (municipal solid wastes, municipal sewage sludge, animal wastes, etc.).

In agriculture a large quantity of residual and not used biomass– e.g. pruning of fruit trees, grapevines, olive trees and straw - remains [8-9]. Towns are characterized by the generation of an amount of residual biomass which can be exploited, such as wastes arising from urban green pruning.

The use of residual biomass for energy production is becoming an extremely current subject [10]. In particular, the use of waste biomass arising from urban green pruning leads to extremely positive advantages:

- to achieve the aims of the Kyoto Protocol,
- to reduce the reliance on fossil fuels,
- to manage the urban green in a sustainable way,
- to reduce the environmental impact of waste disposal,
- to reduce costs.

In order to produce energy, biomass can be exploited by the use of several processes, namely thermo-chemical conversion, bio-chemical conversion, mechanical extraction. Direct combustion, gasification technology and pyrolysis belong to the first category as shown in figure 1. Anaerobic digestion, alcoholic fermentation and aerobic digestion are included in the second group, while biodiesel production comes from the last process conversion [11].

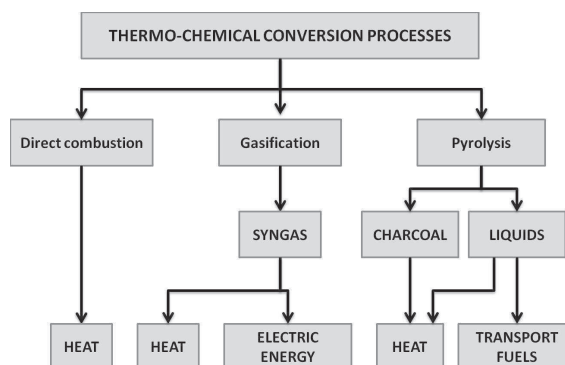


Fig. 1. Thermo-chemical conversion processes

The most suitable use for each biomass strongly depends on biomass properties: calorific value, C/N ratio, moisture, ashes, and volatile matter contents [12]; in particular, C/N ratio and moisture content play a fundamental role in order to define the most appropriate conversion technology. Broadly speaking waste biomass arising from urban green pruning consists of wood and leaves, and thus can be successfully exploited in thermo-chemical processes.

In the present work the amount of the biomass coming from urban green pruning in Viterbo has been estimated and some samples have been analyzed in order to determine their characteristic properties. Two different scenarios can be taken into account and further investigated:

- energy conversion in a wood-chips boiler for heat production (namely combustion),
- use in a gasification plant for heat and electricity production.

At the end of the paper, an economical assessment is carried out in order to choose the most appropriate solution among the above-mentioned possibilities.

Combustion includes a series of chemical reactions (1) which mostly leads to CO₂ and H₂O formation [13]:



Heat represents the main product. These steps can be distinguished during the process:

- drying (moisture evaporation at low temperature),
- pyrolysis (thermal degradation of the biomass with formation of tars, chars and gases),
- combustion (complete oxidation of the biomass).

Gasification technology consists of a partial thermal oxidation producing [14-15]: gases (CO₂, water, CO, H₂ and gaseous hydrocarbons), chars (small quantities), ashes, tars and oils.

The gasifying agent is air, oxygen or steam. The produced gas, called syngas, is more versatile to use than the original biomass, and can be used with a CHP (Combined Heat and Power) system [16].

The phases of gasification process are the following [17]:

- drying (moisture evaporation at low temperature),
- pyrolysis (thermal decomposition of the biomass in absence of oxygen or air),
- oxidation (reaction between solid carbonized biomass and oxygen; a large amount of heat is released with oxidation of carbon and hydrogen),
- reduction (in substoichiometric presence of oxygen, some endothermic reactions of reduction occur).

2 Materials and Methods

The data concerning the urban green in Viterbo were collected and later processed starting from urban green census. For each species, an evaluation of the amount of the biomass from pruning was carried out for a period of 5 years.

In Viterbo, linden trees (*Tilia cordata*) are widespread and nearly represent the 50% of total plants, and form the tree-lined road of the town together with plane trees (*Platanus*). Every year the pruning is necessary to prevent problems especially on roads.

Table 1 shows the amount of the various species of the biomass for a period of 5 years: the total amount of yearly biomass from pruning is equal to 625 200 kg/year [18].

Biomass needs to be minced into small pieces for its use in gasification or boiler, a wood-cheaper can be used.

Table 1. Trees of urban green in Viterbo and evaluation of the biomass quantity for a period of 5 years.

Scientific name	Number of plants	[%]	Biomass [kg]	[%]
<i>Tilia cordata</i>	1066	48.21	1 599 000	51.15
<i>Platanus spp.</i>	265	11.99	530 000	16.95
<i>Robinia pseudoacacia</i>	153	6.92	153 000	4.89
<i>Ulmus spp.</i>	121	5.47	121 000	3.87
<i>Cercis siliquastrum</i>	112	5.07	112 000	3.58
<i>Pinus pinea</i>	103	4.66	154 500	4.94
<i>Ligustrum lucidum</i>	75	3.39	37 500	1.20
<i>Acer negundo</i>	55	2.49	82 500	2.64
<i>Prunus cerasifera</i>	53	2.40	79 500	2.54
<i>Populus nigra</i>	52	2.35	78 000	2.50
<i>Quercus spp.</i>	51	2.31	51 000	1.63
<i>Ailantus altissima</i>	32	1.45	32 000	1.02
<i>Quercus ilex</i>	25	1.13	37 500	1.20
<i>Prunus cerasus</i>	12	0.54	18 000	0.58

<i>Lagerstroemia spp.</i>	9	0.41	9 000	0.29
<i>Cedrus spp.</i>	8	0.36	8 000	0.26
<i>Acer spp.</i>	4	0.18	6 000	0.19
<i>Cupressus semprevirens</i>	3	0.14	1 500	0.05
<i>Olea europea</i>	3	0.14	4 500	0.14
<i>Paulownia tomentosa</i>	3	0.14	4 500	0.14
<i>Acer platanoides</i>	2	0.09	3 000	0.10
<i>Ilex aquifolium</i>	1	0.05	500	0.02
<i>Laurus nobilis</i>	1	0.05	1 500	0.05
<i>Fraxinus spp.</i>	1	0.05	1 500	0.05
<i>Mespilus germanica</i>	1	0.05	500	0.02
TOTAL	2211		3 126 000	

Table 2. Amount of available biomass from pruning of urban green.

Biomass			
Annual total biomass	625 200	kg/year	
Annual total biomass after wood chipper phase	606 444	kg/year	

A loss of 3% was taken into account to avoid overestimating the real available quantity after the wood chipper phase (Table 2) [19].

Moreover, it has to be underlined that the storage phase determines a weight reduction too in the biomass but is due to moisture loss. This becomes even more useful if the energy conversion process is considered since a specific low moisture content is required.

2.1 Biomass Characterization

In order to determine the most suitable conversion process for a particular biomass, characteristic properties of the biomass are needed, and the following ones were determined in the laboratory of CIRDER (University of Tuscia):

- moisture content (on dry and wet basis),
- ash content,
- High and Low Calorific Value (HCV, LCV),
- C, H, N contents.

Sampling was the first phase of this study, where waste wood biomass arising from pruning of urban green were taken according to EN 14778:2011 [20]. The samples were prepared according to EN 14780:2011 [21].

Leco CHN-2000 machinery was used in order to analyze the content of carbon, hydrogen and nitrogen. All the tests were carried out in accordance to the technical standard EN 15104:2011 [22].

The moisture content was determined following the EN 14774-1:2009 [23] and EN 14774-3:2009 [24] technical standards. Each sample was subject to the determination of total moisture content, in order to know the actual humidity of the sample at the time of sampling. The sample was dried in an oven at a temperature of 105 ± 2 °C. To prevent the loss of the volatile substances, the drying time should, normally, not exceed 24 hours. The total contents of moisture on wet basis M_{ar} and on dry basis U_d were calculated using the formula provided by the technical standards. Other moisture tests were performed using the sample crushed and sieved to 1 mm during the determination of calorific value and ash content in order to use this value to correct the ash content and the calorific value. The moisture content in the analysis sample M_{ad} was calculated using the formula provided by the technical standard.

The procedure described in the EN 14775:2009 technical standard was used in order to estimate ash content [25]. The ash content was determined by calculation from the mass of the residue remaining after the sample was heated to a controlled temperature of 550 ± 10 °C. The ash content on dry basis A_d of the sample, expressed as a percentage by mass on a dry basis, was calculated using the formula provided by the standard. The result is expressed as the mean of two determinations.

Gross calorific value was determined experimentally using a calorimeter Parr 6200 and according to EN 14918:2009 [26]. Three tests were performed for each sample. The final result is given by the weighted average of the obtained three values.

The High Calorific Value (HCV) was rectified with the M_{ad} value and the HCV on dry basis was calculated. Low Calorific value (LCV) on dry basis was calculated with a formula depending on hydrogen content, according to technical standard.

Properties.

The moisture of the biomass from urban green pruning was determined both on the sample as soon as the pruning and on the sample after storage. The moisture content of the sample as soon as the pruning was 45% on wet basis.

The sample after storage was processed to all the analysis because it represents the real biomass to use in energy conversion processes. The properties of the analyzed biomass are shown in Table 3.

The moisture content on dry basis is about 14% and is suitable in thermo-chemical conversion processes. The C/N ratio is high enough for thermo-chemical process. The N content is not very low because the sample of pruning is composed of leaves and wood. Also the Calorific Value is high and therefore is appropriated for thermo-chemical technology.

2.2 Energy Uses

In this work two energy conversions technology have been considered:

- combustion technology for wood-chips boiler for heat production;
- gasification technology within a gasifier for heat and electricity production.

In this study, the use of a wood-chipper is involved. The wood-chips can be used both in wood-chip boiler for heat production and in gasification plant with CHP.

Table 3. Properties of the pruning from urban green sample (after storage).

Properties		
Moisture on wet basis M_{ar}	13.99	%
Moisture on dry basis U_d	16.27	%
Ash content	10.61±1.13	%
HCV on dry basis	19.98	MJ/kg
LCV on dry basis	18.64	MJ/kg
C content	46.22±0.48	%
H content	5.86±1.19	%
N content	2.25±0.18	%
C/N ratio	20.54	-

Table 4. General information about the available biomass.

Input information		
Total biomass	625 200	kg/year
Biomass (moisture = 45%) after chipping	606 444	kg/year
Biomass (moisture = 14%) after chipping	387 842	kg/year
LCV (on dry basis)	18.64	MJ/kg
LCV (for moisture = 14%)	16.19	MJ/kg
Density	300	kg/m ³
LCV (on dry basis) [kWh/m ³]	1 554	kWh/m ³
LCV (for moisture = 14%) [kWh/m ³]	1 349	kWh/m ³
Biomass (moisture = 14%) after chipping [m ³]	1 292.81	m ³ /year

In order to size the plants, the following data – summarized in Table 4 - had to be considered:

- amount of annual total biomass from pruning;
- amount of annual biomass after chipping phase (B_i);
- amount of annual biomass after chipping with moisture on wet basis of 14% (B_f), calculated with equation (2)

$$B_f = B_i \left(1 - \frac{M_i - M_f}{100 - M_f} \right) \quad (2)$$

where M_i is the initial moisture and M_f is the final moisture [27];

- density of the wood-chips;
- Low Calorific Value (LCV).

The most important benefit of the wood-chip boiler is due to its automation. A storage site for the biomass is necessary and can be a silo for small plants or a barn for big plants. The biomass is transported to the boiler through a cochlea. The combustion process and the biomass supply are controlled by a microprocessor. A lambda sensor analyzes the exhaust gases and communicates with the microprocessor. The data of temperature and pollutants are compared by software which automatically it doses the biomass supply and the combustive agent (air).

The wood chip plant becomes cost-effective if power increases and therefore it is suitable for heating of condominium, big building used as offices or schools, big industrial buildings and shopping centers. In order to determine the heating period, the Heating Day map has to be considered. According to the value of Heating Degree Days (HDDs), Italy is divided into six different zones: the zone A is the hottest one, the zone F is the coldest one. HDD increases when the climate becomes colder. Viterbo belongs to zone D (Fig. 2) [28]. In the zone D the heating period is from the 1st of November to the 15th of April for maximum 12 hours/day.



Fig. 2. Heating degree day map in Italy [29]

The accessible amount of biomass allows to install 1 095 kW of power (Table 5), since a efficiency value of 0.9 has been considered [30].

Therefore five wood-chips boiler of about 200 kW can be installed, heating five public buildings, in particular schools or public offices with a surface of about 3 500 to 4 000 m² each.

These parameters are favorable for building belonging to “class C” energy consumption: 58-85 kWh/m².

The second studied possibility has been the use of a gasification plant. The sizing of the plant has been carried out considering a specific consumption (C_s) of biomass equal to 1 kg/kWh [31]. The use of biomass leads to reach 50 kW_e and 115 kW_t (Table 6).

Table 5. Sizing of wood-chips boiler.

<i>Wood-chip boiler</i>		
Power	1 095	kW
Heating period	1 November – 15 April	
Max heating hours	10	h/day
Efficiency	0.9	
Energy	1 500 000 - 1 650 000	kWh/year
Heating demand (class C building)	58 - 87	kWh/m ²
Number and power of wood-chip boilers	5 plants of 200 kW for about 3500 - 4000 m ² each	

Table 6. Sizing of gasification plant.

<i>Gasifier</i>		
C_s	1	kg/kWh
Electric Power	50	kW
Operating time	7 500	hours/year
Electric energy production	375 000	kWh/year
Heat Power	115	kW
Heat energy production (during heating period)	165 000 - 189 150	kWh/year

The amount of heat and energy production for the two cases is very different, in favor of the wood-chips boiler, and not to be compared, though the gasification plant produces electricity. Furthermore the need of the Municipality of Viterbo is mostly related to thermal energy and the wood-chips boilers solution permits to heat around five big public buildings.

3 Results

In order to study the advantages coming from the use of wood-chips boiler plants, a cost-benefits analysis is necessary.

The economic assessment is carried out for a 200 kW single plant.

The following parameters should be considered:

- Capital Costs (Boiler, Wood-Chipper),
- Operating costs (amortization, labor),
- Profits (avoided costs of diesel or methane, possible subsidies).

For each parameter, average costs have been taken into account as summarized in table 7.

The main profit is represented by the avoided costs of methane or diesel and moreover depends on the type of the replaced plant.

The total investment has been studied with the following main financial indicators (Table 8):

- Net Present Value (NPV)
- Payback period (PB)
- Internal Rate of Return (IRR)
- Benefit /Cost ratio (B/C)

The used discounted rate was 3%.

Table 7. Costs for a wood-chips boiler plant (200 kW).

Costs		
Capital Costs		
Wood-chips boiler	69 000	€
Wood-chipper	13 200	€
Total	82 200	€
Operating Costs		
Amortization Payment	7 919	€/year
Labor costs	1 500	€/year
Total	9 419	€/year
Profits		
Avoided methane consumption	30 612	m ³ /year
Avoided costs of methane	22 194	€/year
or		
Avoided diesel consumption	30 000	l/year
Avoided costs of diesel	32 850	€/year

Table 8. Main considered financial indicators.

Financial Indicators		
	Wood-chips boiler vs. methane boiler	Wood-chips boiler vs. diesel boiler
NPV	1 603 583	3 009 810
PB	4	3
IRR	49 %	71 %
B/C	2.21	3.27

In figure 3 a comparison between the discounted cumulative cash flow of the substitution cases of methane or diesel boilers for a wood-chips boiler is shown.

The cash flows (C_t^*) is obtained by adding all the costs ($C_{j,t}$) and all the profits ($P_{j,t}$) related to the generic t -th year, as shown in the following expression (3):

$$C_t^* = \sum_j P_{j,t} - \sum_j C_{j,t} \quad (3)$$

In figure 4 a comparison between the discounted cash inflows and outflows of the substitution cases of methane or diesel boilers for a wood-chips boiler is reported.

The project is evidently profitable because of the avoided costs for methane or diesel, in favour of wood-chips, and determines a recovery of the investment cost after 3 or 4 years.

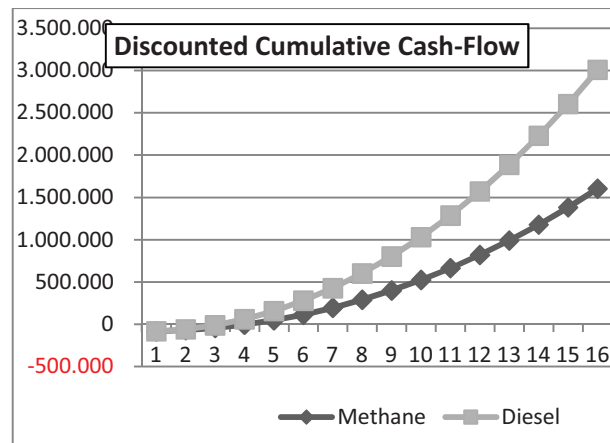


Fig. 3. Discounted Cumulative Cash-flow for the cases of methane or diesel boiler substitution for a wood-chips boiler

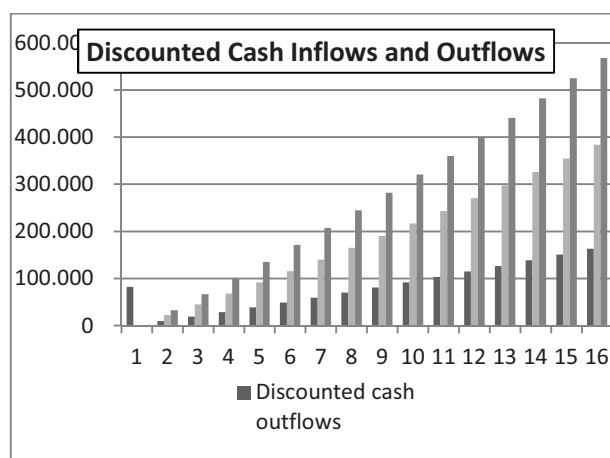


Fig. 4. Discounted cash inflows and outflows for the cases of methane or diesel boiler substitution for a wood-chips boiler

4 Conclusion

The present paper investigates the use of residual biomass arising from urban green pruning for energy production in Viterbo town.

The suitable amount has been evaluated and some samples have been analyzed in laboratory in order to determine the main characteristics of the biomass.

The total amount of the biomass is equal to 625 200 kg/year.

The high C/N ratio (equal to 20.54) and the low moisture content (equal to 14 %) prove that the analyzed biomass can be successfully and efficiently exploited in thermo-chemical conversion processes. Two possibilities for energy conversion have been estimated: use in wood-chips boiler for heat production and use in a gasification plant with CHP system.

The first scenario allows to install a total capacity of 1 095 kW to use with a wood-chips boiler. Because of the high power, the solution of 5 plants - 200 kW each - has been chosen and leads to heat 5 big public buildings, e.g. schools or offices whose area vary from 3 500 to 4 000 m².

The second opportunity allows to install a 50 kW_e and 115 kW_t gasification plant. This solution is certainly less favorable because the heat energy production is much lower than the wood-chip boiler one, although electricity can be produced in gasification. Public buildings heating requires the highest energy supplies: the wood-chips boiler solution is the best choice decreasing costs and reducing greenhouse gases emissions.

The solution of a 200 kW wood-chips boiler has been compared with two cases: diesel and methane boiler, both with the same power. The project is evidently profitable because of the avoided costs for methane or diesel, to advantage of wood-chips, and determines a recovery of the investment cost after 3 or 4 years.

Therefore starting from the month of January 2013 in Italy some subsidies are provided by the national law “DM 28 December 2012”. The incentives cover the 40% of the total investment costs and make the wood-chips boiler even more favorable and attractive.

References

- Lineback, N., Dellinger, T., Shienvold, L.F., Witcher, B., Reynolds, A., Brown, L.E.: Industrial Greenhouse Gas Emissions: Does CO₂ from Combustion of Biomass Residue for Energy Really Matter? . *Clim Res* 13, 221-229 (1999)
- Bocci, E., Zuccari, F., Dell’Era, A.: Renewable and Hydrogen Energy Integrated House. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 7963-7968 (2011)
- Villarini, M., Limiti, M., Impero, Abenavoli, R.: Overview and Comparison of Global Concentrating Solar Power Incentives Schemes by Means of Computational Models. *Computational Science and Its Applications - ICCSA 2011*, 6785 LNCS (part 4), 258–269 (2011)
- Cocchi S., Castellucci, S., Tucci, A.: Modeling of an Air Conditioning System with Geothermal Heat Pump for a Residential Building. *Mathematical Problems in Engineering* article no. 781231 (2013)
- Kobayashi, N., Fan, L.S.: Biomass Direct Chemical Looping Process: a Perspective. *Biomass Bioenergy* 35: 1252-1262 (2011)
- Naik, S., Goud Vaibhav, V., Rout, P.K., Jacobson, K., Dalai, A.K.: Characterization of Canadian Biomass for Alternative Renewable Biofuel. *Renewable Energy* 35, 1624-1631 (2010)
- Panwar, N.L., Kothari, R., Tyagi, V.V.: Thermochemical Conversion of Biomass – Eco Friendly Energy Routes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 1801-1816 (2012)
- Dodić, S.N., Vasiljević, T.Z., Marić, R.M., Radukin Kosanović, A.J., Dodić, J.M., Popov, S.D.: Possibilities of Application of Waste Wood Biomass as an Energy Source in Vojvodina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 2355-2360 (2012)
- Bocci, E., Di Carlo, A., Marcelo, D.: Power Plant Perspectives for Sugarcane Mills. *Energy* 34, 689-698 (2009)
- Mc Kendry, P.: Energy Production from Biomass (part 2): Conversion Technologies, *Bioresource Technology* 83, 47-54 (2002)
- Monarca, D., Cecchini, M., Guerrieri, M., Colantoni, A.: Conventional and Alternative Use of Biomasses Derived by Hazelnut Cultivation and Processing. *Acta Horticulturae*, vol. 845, pp. 627-634 (2009)
- Mc Kendry, P.: Energy Production from Biomass (part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology* 83, 37-46 (2002)
- Küçük, M.M., Demirbas, A.: Biomass Conversion Processes. *Energy Conversion Manage* 38-2, 151-165 (1997)
- Monarca, D., Colantoni, A., Cecchini, M., Longo, L., Vecchione, L., Carlini, M., Manzo, A.: Energy Characterization and Gasification of Biomass Derived by Hazelnut Cultivation: Analysis of Produced Syngas by Gas Chromatography. *Mathematical Problems in Engineering*, art .no. 102914 (2012)
- Monarca, D., Cecchini, M., Colantoni, A., Marucci, A.: Feasibility of the Electric Energy Production through Gasification Processes of Biomass: Technical and Economic Aspects. *Computational Science and its Applications – ICCSA 2011*, 6785 LNCS (Part 4), 307-315 (2011)
- Puig-Arnabat, M., Bruno, J.C., Coronas, A.: Review and Analysis of Biomass Gasification Models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 2841-2851 (2010)
- Di Carlo, A., Bocci, E., Naso, V.: Process Simulation of a SOFC and Double Bubbling Fluidized Bed Gasifier Power Plant. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 532-542 (2013)
- La Marca, O.: Elementi di dendrometria. Patron, Bologna (1999)
- Monarca, D., Cecchini, M., Colantoni, A.: Plant for the Production of Chips and Pellet: Technical and Economic Aspects of an Case Study in the Central Italy. *Computational Science and its Applications – ICCSA 2011*, 6785 LNCS (Part 4), 296-306 (2011)
- EN 14778:2011. Solid Biofuels: Sampling (2011)
- EN 14780:2011. Solid Biofuels: Sample Preparation (2011)
- EN 15104:2011. Solid Biofuels: Determination of Total Content of Carbon, Hydrogen and Nitrogen. Instrumental methods (2011)
- EN 14774-1:2009. Solid Biofuels. Determination of Moisture Content, Oven Dry Method. Part 1: Total Moisture, Reference Method (2009)
- EN 14774-3:2009. Solid Biofuels. Determination of Moisture Content, Oven Dry Method. Part 3: Moisture in General Analysis Sample (2009)
- EN 14775:2009. Solid Biofuels: Determination of Ash Content (2009)
- EN 14918:2009. Solid Biofuels: Determination of Calorific Value (2009)
- Bernetti, G., De Favero, R., Pividori, M.: *Selvicoltura produttiva. Manuale tecnico*, Il Sole 24 Ore Edagricole (2012)
- Carlini, M., Castellucci, S., Allegrini, E., Tucci, A.: Down-hole Heat Exchangers: Modeling of a Low-enthalpy Geothermal System for District Heating. *Mathematical Problems in Engineering*, art. no. 845192 (2012)
- Legislative Decree 29/12/2006 n. 311 published on *Gazzetta Ufficiale* 01/02/2007 no. 26
- Chandrasekaran, S.R., Laing, J.R., Holsen, T.M., Raja, S.: Emission characterization and efficiency measurements of high-efficiency wood boilers. *Energy and Fuels* 25 (11), 5015-5021 (2011)
- Caputo, C.: *Gli Impianti Convertitori d’Energia*, vol. I. CEA, Milano (1997)

Mesophilic Fermentation of SOMW in a Micro Pilot-Scale Anaerobic Digester

Maurizio Carlini^{1,a}, Sonia Castellucci^{*2,b}, Silvia Cocchi^{1,c}

Abstract. One of the most promising processes to exploit Solid Olive-Mill Waste (SOMW) for energy production is anaerobic digestion. An experimental study has been carried out on SOMW and inoculum, consisting of Cattle Slurry Digested (CSD) and coming from an anaerobic digestion plant. A substrate with an optimal supply ratio equal to 2:1 has been investigated in a reactor at 37°C by analysing the biogas production. The Biochemical Methane Potential (BMP) test has been carried out, monitoring pH, biogas production (amount and composition). According to the tests results, SOMWs needed to be diluted and inoculated, moreover the pH control is fundamental in order to obtain a significant biogas production. Anaerobic digestion plant of SOMW should be promoted in Mediterranean countries as an environmentally sound option for waste management and energy production, since olive mills are very widespread agro-industries in this area.

Introduction

Renewable Energy are increasingly used in order to reduce the reliance on fossil fuels and the greenhouse gases emissions [1]. Indeed the directive 2009/28/CE led the public administrations and private stakeholders to investigate new technology alternative to fossil fuels. Thus, energy supply might change becoming fuelled by locally available sources. In this scenario biomass can be positively used [2] since it is available in large amount and in many different areas. In particular, the use of residual biomass from agricultural or agro-industrial sectors is even more useful because it permits to eliminate a waste producing energy [3,4]. The residual biomass field encompasses agricultural and agro-industrial wastes.

Olive mills are widespread agro-industries in Mediterranean countries, characterized by seasonal production. Olive-Mill Wastewater (OMW) and Solid Olive-Mill Waste (SOMW) are the main wastes produced by olive mills and represent an environmental risk, especially in Mediterranean area where approximately 98% of the worldwide production of olive oil is located. Italy is one of the leading countries in olive production (3 168 300 t/year), hence produces great quantity of wastes in this field (2 230 000 t/year) (Reference: ISTAT).

The problem of these wastes is mainly due to the high concentration of organic and phenolic compounds and the resistance to biodegradation [5]. In more detail, the treatment of olive mill wastes is complicated for the following reasons: high organic loading, seasonal operation, high territorial scattering and presence of long chain fatty acids and phenolic compounds [6]. They are characterized by high concentration of organic matter and volatile fatty acids, low pH, presence of inhibitory compounds as phenols (up to 34 - 200 g COD/l and 15 g_{phenol}/l) [7, 8].

Olive mill waste has been the subject of many studies on wastes treatment through bio-chemical methods such as fermentation, anaerobic process, composting and combined processes [9].

With the term "composting" of organic wastes it is meant a method to obtain chemical stabilization, biological maturation and sanitization before the use in agricultural land [10]. However, this treatment needs complex and expensive techniques and long time, furthermore high pH and salinity of the final products are the main disadvantages [11].

Anaerobic digestion is one of the best ways to treat the SOMWs in order to produce energy [12], indeed this is a natural process which converts the organic materials into gases (mainly methane and carbon dioxide) and a fertilizer. The process occurs naturally in anaerobic digesters and represents an attractive and economic solution for waste elimination with green energy recovery.

In this study, with the term "olive mill waste" it is meant the solid and liquid residue after traditional discontinuous press process [13]. SOMW includes the 30% of the total olive mill waste and consists of olive pulp, water and a remaining amount of oil [14]

Experimental determinations on anaerobic digestion of SOMW are useful in order to evaluate the biogas amount resulting from anaerobic degradation of the organic substances and the Biochemical Methane Potential (BMP). The BMP is a fundamental parameter in order to assess the sizing and the economic and managerial issues on anaerobic digestion plant implementation [15]. It is defined as the gas production which would be observed during an infinity time of anaerobic degradation. Actually the experimental time is finite and the BMP can be estimated from the methane production trend depending on time.

In the present work a study on anaerobic digestion of SOMW has been carried out in a micro pilot-scale anaerobic digester in mesophilic conditions. Since the SOMW composition could cause problems to conventional processes, Cattle Slurry Digested (CSD) has been used as inoculum, in order to overcome these limitations. The aim of this paper is to accurately study the co-digestion process of SOMW and

CSD and to determine the BMP of the mixture by using a micro pilot-scale anaerobic digester. The process evolution inside the reactor has been controlled through pH monitoring during the process.

Material and Methods

Biomass characterization. The energy characterization phase is essential in order to establish which energy conversion process is the most suitable for a particular biomass.

Sampling was the first phase of the study, where SOMWs were taken according to “EN 14778:2011. *Solid biofuels: sampling*”; “EN 14780:2011. *Solid biofuels: sample preparation*” standard was followed for samples preparation.

SOMWs were sampled in an olive-mill in Viterbo town (season 2011-2012), whereas CSD was taken in a cattle farm in Nepi (Province of Viterbo).

The following analysis were carried out:

- ultimate analysis (C, H, N contents)
- moisture content on dry and wet basis
- ash content
- Calorific Value (HCV, HCV_d and LCV)
- Volatil Solid (VS)
- COD (Chemical Oxygen Demand)

For the ultimate analysis, an analyzer of carbon, hydrogen and nitrogen contents (Leco CHN-2000) was used. All the tests were carried out according to the standard “EN 15104:2011. *Solid biofuels: determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. Instrumental methods*”.

The oxygen content is calculated by using some empirical relationships and by subtracting all other compounds from 100% [16, 17]:

$$O = 100 - (C + N + H + S)$$

Data on sulfur content for SOMW were taken from the literature: Manya's experience [18].

The characterization of SOMWs involve the determination of the moisture and ash content. In order to determine the moisture content, the procedures provided by the following technical standards were taken into account:

- EN 14774-1:2009. *Solid biofuel. Determination of moisture content, oven dry method. Part 1: total moisture, reference method.*
- EN 14774-3:2009. *Solid biofuel. Determination of moisture content, oven dry method. Part 3: moisture in general analysis sample.*

The SOMW samples were subject to the measurement of total moisture content, in order to know the actual humidity at the time of sampling (EN 14774 part 1 and 2). They were dried in oven at 105±2°C until mass constancy was reached. The drying time should, normally, not exceed 24 hours in order to prevent the loss of the volatile substances. The total contents of moisture on wet and dry basis, M_{ar} and U_d respectively, were calculated according to the technical standard EN14774 part1.

Other moisture tests were performed using the sample crushed and sieved to 1 mm during the determination of calorific value and ash content (EN 14774 part 3). In particular this moisture was used to correct the latter values. The analysis samples of SOMW were dried at 105 ± 2 °C until constant in mass is achieved. The moisture content in the analysis sample M_{ad} were calculated using the formula provided by the part 3 of the technical standard EN 14774.

As for ash content determination, the procedure described in “EN 14775:2009. *Solid biofuel: Determination of Ash content*” technical standard was used. This property was measured by calculating the residue remaining after the sample was heated to 550 ± 10 °C. The ash content on dry basis A_d, expressed as percentage by mass on a dry basis, can be calculated using the formula provided by EN 14775 and expressed as the mean of two determinations.

High Calorific Value (HCV) was determined using a Parr 6200 calorimeter and according to “EN 14918:2009. *Solid biofuels: determination of calorific value*”. The samples, after a partial drying, were crushed and passed through a sieve of 1 mm. A quantity of 1 ± 0.1 g of sample was pressed before being placed in the calorimeter. Three tests were carried out. The final High Calorific Value (HCV) result was calculated by the weighted average of the obtained three values. HCV on dry basis (HCV_d) was calculated by correcting the moisture content. Low Calorific value on dry basis (LCV) has been calculated depending on Hydrogen content and according EN 14918.

The Volatile Solide (SV) content was determined according to “EN 15148 – *Solid biofuels – Determination of the content of volatile matter*” and burning 1 ± 0.1 g f sample in furnace at 900°C for 7 minutes.

As for CSD sample, the following analysis were carried out: pH, COD, SV, 105°C residue and 550°C residue.

The reference procedures for the above-mentioned analysis were:

- IRSA-CNR Quad. 100 met. 2080/94 for pH,

- IRSA-CNR 5110/94 for COD,
- IRSA-CNR Quad. 64 N. 2.4.2/84 for SV, 105°C residue, 550°C residue

Experimental setup. The micro-pilot scale anaerobic digester consists of a cylinder-shaped BATCH reactor entirely of stainless steel (INOX 316) with a volume of 3000 ml (Fig. 1 and 2). The stirring of the substrate is carried out by a geared motor drive unit, installed above the reactor. A pH sensor is placed inside the reactor in order to monitor the pH evolution during the digestion. The reactor is heated at controlled temperature. The biogas can be collected by water displacement method.

The BMP tests was carried out in the following conditions:

- total retention time of 60 days,
- mesophilic constant temperature ($37 \pm 0.2^\circ\text{C}$), controlled through a thermocouple.

The analyzed substrates were composed of diluted SOMW and CSD with ratio 2:1. Biogas was collected and extracted every 5 days. It was transformed into the volume at STP condition.

The biogas samples were analyzed by gas chromatography (AGILENT TECNOLOGIES 7890 AGL SYSTEM) in order to determine CH_4 and CO_2 contents.

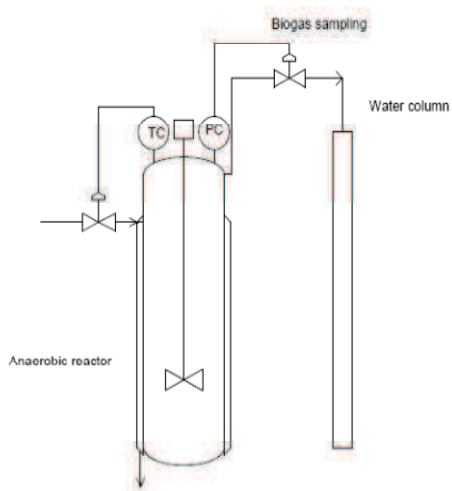


Fig. 1. Experimental setup



Fig. 2. Micro pilot-scale anaerobic digester

Results and Discussion

Biomass results. The analysis results on the substrates are shown in Tables 1 and 2.

The CSD was characterized by pH of 8.26 and Volatile Solide of 0.6%.

The SOMW has a C/N ratio of 34.61 and a moisture content of 69.38 %, thus this biomass can be considered appropriate for the use in bio-chemical conversion processes, such as anaerobic digestion.

INOCULUM – Cattle Slurry Digested		
pH	-	8.26±0.3
SV	[%]	0.6±0.05
105°C residue	[%]	12.2±0.13
550°C residue	[%]	3.1±0.08

Table 1. Cattle Slurry Digested characteristics

pH variations in anaerobic digestion process. A pH sensor measured the pH variation of the substrate during the process in continuous in order to verify the chemical reaction evolution inside the reactor.

The pH profile variation depending on time is shown in Fig 3. At the beginning of the experiment the pH was equal to 7.5 and it was due to the high pH of the inoculum.

Generally, the pH decrease occurs rapidly at the beginning of the test. The biodegradable fraction of organic matter is hydrolyzed and converted to short-chain organic acids and fatty acids. The minimum pH value measured was 5.9.

The decrease of pH value is caused by the high concentrations of Volatile Fatty Acids (VFA), produced by acetogenic bacteria and inhibitors for the methanisation process [19].

SOLIDE OLIVE-MILL WASTE		
C	[%]	51.157±0.041
H	[%]	7.292±0.038
N	[%]	1.478±0.060
S	[%]	0.10
O	[%]	39.973
C/N	-	34.61
M _{ar}	[%]	69.38±0.83
U _d	[%]	226.67
Ash	[%]	13.2994±0.0731
HCV	[%]	23.110±0.009
HCV _d	[MJ/kg]	24.885
LCV	[MJ/kg]	23.382
pH	-	5.4±0.2
COD	[g/l]	34.6
SV	[g/l]	34.7

Table 2. Solide Olive Mill Waste characteristics

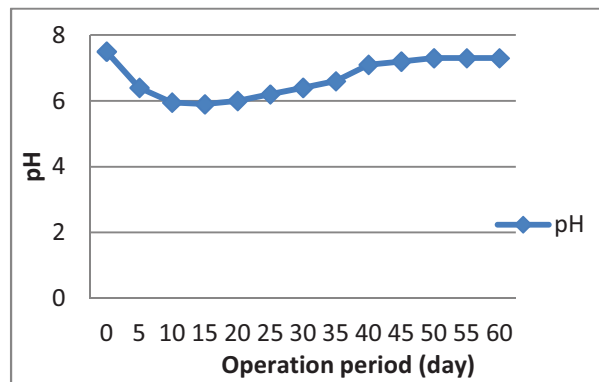


Fig. 3. pH profiles during the BMP test

After 24 days, pH began to gradually rise while the fatty acids were subjected to the methanogenesis phase and were consumed by methanogenic bacteria [20]. Indeed the pH value growth confirms the start of the methanogenic phase: this was proved by the biogas production.

At the end of the tests, the final pH value in the digested substrate was 7.3. This result indicates that digestion of CSD and SOMW with ratio 2:1, is appropriate for pH profile and methane generation.

Methane production in anaerobic reactor. The biogas production trend inside the reactor is shown in Fig. 4. The maximum cumulative biogas quantity was 25,14 l after 60 days.

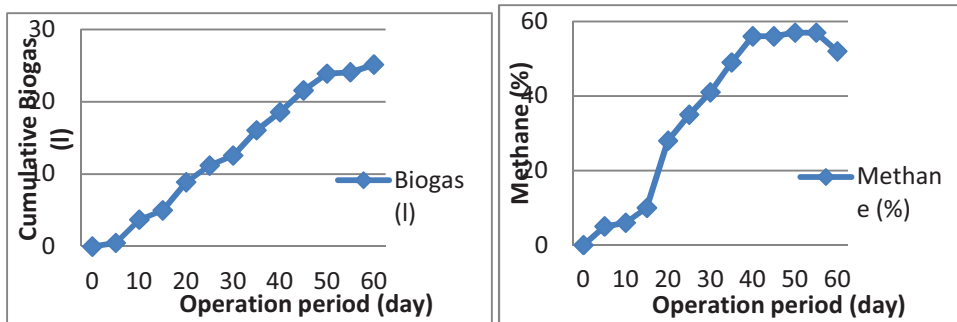


Fig. 4. Cumulative biogas production during BMP test.

Fig. 5. Trend of methane gas percentages

In accordance with the pH trend, the CH₄ percentage in the biogas grew with pH increasing. The trend of the methane content in biogas is shown in Fig. 5; the highest percentage was 57%. Starting from the 55th day, the CH₄ content gradually decreased until the minimum value of 40% was achieved on the 66th day.

Similar result was also obtained by Ergüder et al. (2000) [10] in batchwise fermentation.

The biogas generation and the methane percentage results showed that the addition of a CSD simplify the anaerobic digestion of SOMW.

Conclusions

Mediterranean countries, and mainly Italy, are great producer of olive oil. The olive-mills generates many wastes due to the olive oil processing, e.g. SOMWs. The treatment of these wastes for energy production represents an environmentally sound option for waste management and energy generation.

Since the analyzed SOMW samples had a C/N ratio of 34.61 and a moisture content on dry basis of 69.38%, they are suitable to bio-chemical conversion processes, such as anaerobic digestion. Thus BMP tests were carried out in a micro pilot-scale anaerobic digester together with an inoculum, namely CSD and coming from an anaerobic digestion plant of cattle slurry. The presence of the inoculum is important in order to reduce some problems in anaerobic digestion of SOMW, in more detail the difficulties are due to the high concentration of organic and phenolic compounds and the resistance on biodegradation.

The results show the need to use a 2:1 supply ratio between SOMW and CSD in order to decrease the inhibitory characteristics of SOMW.

The tests were carried out in mesophilic conditions and with retention time of 60 days. They prove that the anaerobic digestion of SOMW is efficient if an inoculum as Cattle Slurry Digested is added.

The use of SOMW in anaerobic digestion plants permits to achieve different advantages: the use of an hazardous waste, the waste disposal reduction, the re-use of the digested and the green energy production. As for the future, other researchs will be investigated in order to study the methane production from SOMW inoculated with its digested.

References

- [1] M. Carlini, S. Castellucci: Lect. Notes Comput. Sc., ICCSA 2010, LNCS 6017 part 2 (2010), pp. 177-190
- [2] E. M. Mosconi, M. Carlini, S. Castellucci, E. Allegrini, L. Mizzelli and M. Arezzo di Trifiletti: Lect. Notes Comput. Sc., ICCSA 2013, LNCS 7972 Part II (2013), pp. 160-175
- [3] M. Carlini, S. Castellucci, S. Cocchi and A. Manzo: Lect. Notes Comput. Sc., ICCSA 2013, LNCS 7972 Part II (2013), pp. 242-255
- [4] D. Monarca, A. Colantoni, M. Cecchini, L. Longo, L. Vecchione, M. Carlini and A. Manzo: Math. Probl. Eng., Vol. 2012, Article No. 102914 (2012)
- [5] G. Lyberatos, M. S. Fountoulakis, S. N. Dokianakis, M. E. Kornaros and G.G. Aggelis: Water Res. Vol. 36 (2002), pp. 4735-4744
- [6] T. H. Ergüder, E. Guver and G.N. Demirel: Process. Biochem. Vol. 36 (2000), pp. 243-248
- [7] B. Rincon, R. Borja, M.A. Martin and A. Martin: Waste Manage. Vol. 29 (2009), pp. 2566-2573
- [8] I. Angelidaki, B. K. Ahang, H. Deng and J.E. Schmidt: Water Sci. Technol., Vol. 45(10), (2002), pp. 213-218
- [9] A. Roig, M. L. Cayuela and M. A. Sánchez-Monedero: Waste Manage. Vol. 26 (2006), pp. 960-969
- [10] C. Plaza, R. Nogales, N. Senesi, E. Benitez and A. Polo: Bioresource Technol. Vol. 99 (2008), pp. 5085-5089
- [11] R. Canet, F. Pomares, B. Cabot, C. Chaves, E. Ferrer, M. Ribo and M. R. Albiach: Waste Manage. Vol. 28 (2008), pp. 2585-2592
- [12] R. Borja, A. Martin and A. Garrido: Bioresource Technol. Vol. 45 (1993), pp. 27-32
- [13] A. R. Tekin and A.C. Dalgis: Resour. Conserv. Recy. Vol. 30 (2000), pp. 301-313
- [14] M. Mavros, N. P. Xekoukplotakis, D. Mantzavinos and E. Diamodopoulos: Water Res. Vol. 42, (2008), pp. 2883-2888
- [15] M. Eirea, J. C. Casta, M. M. Alves, C. Kennes and M.C. Veiga: Waste Manage. Vol. 32 (2012), pp. 1347-1352
- [16] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer and C. Roy: J. Anal. Appl. Pyrol. Vol. 78 (2007), pp. 104-116.
- [17] S. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, K. Jacobson and A. K. Dalai: Renew. Energ. Vol. 35 (2010), pp. 1624-1631
- [18] J. J. Manyá, F. X. Roca and J. F. Perales: J. Anal. Appl. Pyrol. (2012), in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.006>
- [19] M. A. Sampaio, M. R. Goncalves and I. P. Marques: Bioresource Technol. Vol. 102 (2011), pp. 10810-10818
- [20] M. Marcias-Corral, Z. Samani, A. Hanson, G. Smith, P. Funk, H. Yu and J. Longworth: Bioresource Technol. Vol. 99 (2008), pp. 8288-8293

Slaughterhouse Wastes: a Review on Regulations and Current Technologies for Biogas Production

Maurizio Carlini^{1,a}, Sonia Castellucci^{2,b}, Silvia Cocchi^{*1,c} and Elena Allegrini^{1,d}

Abstract. In recent years the use of waste biomass for energy generation is becoming an increasingly attractive opportunity, since it leads to several advantages, such as the possibility to eliminate wastes producing energy. As a consequence, the dependence on conventional fossil fuels and global warming can be further reduced. Animal By-Product (ABP) represents a waste produced especially during the slaughter of animals for human consumption, disposal of dead animals and disease control measures. ABPs disposal could lead to high costs and risks for the ecosystem: hence, they shall be used in a sustainable way, minimising health and environmental risks. In the present work, the use of Slaughterhouse Wastes (SHWs) in Anaerobic Digestion (AD) process has been investigated. In Europe biogas production from SHWs must comply with the Regulations No 1069/2009 and No 142/2011 which are carefully described in this study. Furthermore, some previous surveys on AD and co-digestion of ABPs with/without other substrates have been considered and compared in order to fix a starting point for future tests on this subject.

Introduction

Renewable Energy Sources (RES) are increasingly used in order to reduce the fossil fuels consumption and consequently the problems linked to global warming and pollutants emissions in atmosphere [1]. The current European regulations have led the public administrations and private stakeholders to investigate new technologies which may face the growing energy demands by the use of RES. This becomes even more important if we consider that fossil fuels are finite resources. Thus, energy supply needs to be changed from being predominantly fossil fuelled to being fuelled by locally available sources [2, 3].

Nowadays, biomass is considered as one of the most widespread sources and can be efficiently used to produce energy in different ways [4]. Anaerobic Digestion (AD) is one of the most interesting energy conversion methods; it involves bacterial fermentation and permits the decomposition of organic matter in an oxygen free environment [5]. Biogas results from AD process and primarily consists of methane (40 - 70%) and carbon dioxide with traces of other gases [6].

Moreover AD can be applied to different categories of feedstock, such as industrial and municipal wastewaters, agricultural, municipal, food industry wastes and plant residues. However, an increasingly attractive subject is the possible application on Animal By-Products (ABPs) [5].

In the present paper, the European Regulations No 1069/2009 and No 142/2011 on ABPs have been carefully described in order to identify which animal by-products can be used for biogas production. Furthermore several studies on SHWs anaerobic digestion and co-digestion have been considered and compared in order to fix a starting point for future laboratory tests.

Animal by-products regulations

ABPs are generated especially during the slaughter of animals for human consumption, the production of dairy products, the disposal of dead animals and during disease control measures. Regardless of their origin, ABPs not intended for human consumption can cause a potential risk to public and animal health and to the environment. The disposal of all ABPs could lead to unbearable costs and environmental risks which obviously need to be minimised. In this scenario, the use of ABPs in a sustainable way –e.g. energy production- becomes even more important (European Regulation No 1069/2009).

The Regulation No 1069/2009 of the European Parliament and of the Council lays down health rules with specific regard to ABPs and derived products not intended for human consumption. In more detail, ABPs are distinguished in three categories, depending upon the risk they pose towards human, animals and environment, and the possibilities of use for each class (Table 1) and the corresponding treatments and uses for the treated ABPs categories are defined [7].

According to the above-mentioned regulation, the use in AD plants is allowed for Category 2 after or without pressure sterilisation - depending on the type of ABPs - and Category 3. With the term “pressure sterilisation” it is meant the processing of ABPs, after reduction in particle size smaller than 50 mm, at a minimum temperature of 133°C for at least 20 minutes and at an absolute pressure of at least 3 bar (European Regulation No 1069/2009).

Table 9. ABPs classification and allowed uses for biogas production according to Regulation (EC) No 1069/2009 of the European Parliament

Category	Animal by-products	Biogas production
1	All body parts of the following animals: suspected of being infected by a TSE; pet, zoo and circus animals; animals used for experiments; wild animals if suspected of being infected with diseases communicable to humans or animals; contained specified risk material. ABPs derived from animals submitted to illegal treatments or containing residues of other substances and environmental contaminants. ABPs collected during waste-water treatments of plants processing Category 1 material or risk material. Catering wastes from means of transport operating internationally. Mixture of Category 1 with Category 2 or 3 materials.	Not allowed. Allowed after specific pre-treatments, but provided the digestion residues are disposed of by incineration and co-incineration.
2	Manure and digestive tract content; ABPs collected during waste-water treatments of plants processing Category 2 material or from slaughterhouses. ABPs containing residues of authorised substances. ABPs declared unfit for human consumption due to the present of foreign bodies. ABPs imported from a third country and fail to comply with Community veterinary legislation. Animals or parts (different than Category 1 and 3) that slaughtered or killed other than for human consumption, foetuses, oocytes, embryos and semen not for breeding purposes; dead-in-shell poultry. Mixture of Category 2 with 3 materials. ABPs other than Category 1 or 3.	Allowed after pressure sterilisation or in biogas plant with pasteurisation and hygienisation unit. Allowed without pre-treatments only for specific ABPs of this Category.
3	Carcases and parts of animals slaughtered or, in the case of game, fit for human consumption but non-intended for this use for commercial reasons. Carcasses and the following parts of animal slaughtered or game killed for human consumption: parts unfit for human consumption according to Community legislation, heads of poultry, hides, skins, horns, feet, pig bristles, feathers. ABPs from poultry or lagomorphs slaughtered on the farm. Bloods of animals slaughtered in a slaughterhouse and considered fit for human consumption. ABPs arising from the production of products intended for human consumption. Products of animal origin, foodstuffs, pet food or feeding stuffs, no longer intended for human or animal consumption for commercial reasons. Blood, placenta, wool, feathers, hair, horns, hoof cuts and raw milk, aquatic animals, ABPs from aquatic animals. Eggs, egg by products, including egg shells. Adipose tissue from animals slaughtered in a slaughterhouse. Catering wastes.	Allowed after pre-treatments 1 to 6 or 7 or in a plant with pasteurisation and hygienisation unit. Allowed without pre-treatments for specific ABPs if authorised by the competent authority.

Actually in the Commission Regulation (EU) No 142/2011, implementing Regulation (EC) No 1069/2009, some uses for biogas production are considered for those products derived from processing material belonging to Category 1. In more detail, the latter products could be transformed into biogas; nevertheless, the digestion residues must be disposed by incineration or co-incineration, as Category 1 materials. Moreover, if Category 1 materials are subjected to Alkaline hydrolysis pre-treatment, they could be transformed in a biogas plant and subsequently combusted rapidly at a minimum of 900°C, followed by rapid chilling (quenching), but the transformation shall take place on the same site as the processing and in a closed system. Additionally, in the case of high pressure hydrolysis pre-treatment, the product derived from Category 1 material could be used for biogas production, but the whole process must take place on the same site and in a closed system; the outgoing biogas must be combusted rapidly in the same plant, as above explained, for the alkaline hydrolysis case. Whereas the products derived from the processing of Category 2 and 3 can be used for biogas production without restrictions (Commission Regulation (EU) no 142, 2011).

According to Commission Regulation (EU) no 142/2011, a biogas plant must be equipped with a pasteurisation/hygienisation unit, which cannot be by-passed for the ABPs or derived products introduced with a maximum particle size of 12 mm before coming into the unit. Nevertheless, this unit is not mandatory if the ABPs are processed with the pre-treatments indicated in the Regulation for the specific categories and for some particular ABPs of Category 2 and 3. In table 2 some pre-treatments are reported.

Table 10. Some of pre-treatments for ABPs before using in anaerobic digestion plants (Commission Regulation (EU) No 142, 2011)

Uses in biogas plants	Treatments
Standard treatment 1: pressure sterilisation	Particles size ≤ 50 mm; $T \geq 133^{\circ}\text{C}$ and pressure (absolute) ≥ 3 bar for at least 20 minutes
Standard treatment 2	Particles size ≤ 150 mm; $T \geq 100^{\circ}\text{C}$ for at least 125 minutes, $T \geq 110^{\circ}\text{C}$ for at least 120 minutes, $T \geq 120^{\circ}\text{C}$ for at least 50 minutes
Standard treatment 3	Particles size ≤ 30 mm; $T \geq 100^{\circ}\text{C}$ for at least 95 minutes, $T \geq 110^{\circ}\text{C}$ for at least 55 minutes, $T \geq 120^{\circ}\text{C}$ for at least 13 minutes
Standard treatment 4	Particles size ≤ 30 mm must be placed in a vessel with added fat: $T \geq 100^{\circ}\text{C}$ for at least 16 minutes, $T \geq 110^{\circ}\text{C}$ for at least 13 minutes, $T \geq 120^{\circ}\text{C}$ for at least 3 minutes

Standard treatment 5	Particles size ≤ 20 mm must be heated until they coagulate and then pressed so that fat and water are removed from the proteinaceous material. The latter must then be heated: $T \geq 80^{\circ}\text{C}$ for at least 120 minutes, $T \geq 100^{\circ}\text{C}$ for at least 60 minutes
Standard treatment 6	Specific treatment for Category 3 animal by-products originating from aquatic animal or aquatic invertebrates only
Standard treatment 7	Other processing method authorised by the competent authority
Alternative treatments Alkaline hydrolysis process	Materials resulting from processing may be transformed in a biogas plant and subsequently combusted rapidly at a minimum of 900°C , followed by rapid chilling ('quenching'); for Category 1, the transformation into biogas shall take place on the same site as the processing and in a closed system;
Alternative treatment: High pressure hydrolysis biogas process After standard method 1.	In the case of starting material of Category 1, the entire process must take place on the same site and in a closed system and the biogas produced during the process must be combusted rapidly in the same plant at a minimum of 900°C followed by rapid chilling (quenching).

Anaerobic digestion of SHWs

As indicated in EC 1069/2009, AD represents a treating possibility for ABPs, in order to decrease the environmental impact and to produce energy from biogas for local applications. Thus, AD is considered an interesting alternative for waste management, leading to a potential use of digestion effluents as fertilizers too [8, 9, 10, 11].

SHWs can be seen as an excellent substrate for AD since a high content of lipids and proteins occurs [12]. In previous studies, various tests were carried out on mono- and co-digestion of pig, poultry and cattle SHWs in different operation conditions (i. e. mesophilic and thermophilic). Other studies analyzed the pre-treatments effects on the process results.

The following tables carefully summarize the results concerning biomethane production depending on the reactor, temperature or operating conditions and type of biomass for mono and co-digestion of different SHWs.

Table 11. Mono-digestion of pig SHWs

Mono-digestion of pig SHWs				
Reactor	Temperature or operating conditions	Type of biomass	Biomethane production	Reference
Batch	35 °C	stomach and intestines	428 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[7]
		mixture of internal organs (kidneys, lungs, livers and hearts) reproductive organs and piggery fatty wastes	580 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[13]
		bone flour	230 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[12]
	37 and 55 °C	meat and bones	580 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[12]
		blood	490 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[12]
		mixed pork waste (meat, bone flour, fat, blood, hair, meat, ribs, raw wastes)	620 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[12]

Table 12. Mono-digestion of poultry wastes

Mono-digestion of poultry wastes				
Reactor	Temperature or operating conditions	Type of biomass	Biomethane production	Reference
Batch	35 °C	poultry	262-266 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[7]
Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR)	35 °C	mixed fraction of bone and trimmings, blood, offal and feather	520-550 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[14]
	34 °C	entrails with content of the stomach and intestines	600-700 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[15]
	35 °C	mixture poultry wastes (wings, necks, internal organs and heads)	460 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[13]
	35 and 55 °C	offals	210-910 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[16]

Table 13. Mono-digestion of bovine SHWs

Mono-digestion of bovine SHWs				
Reactor	Temperature or operating conditions	Type of biomass	Biomethane production	Reference
Batch	35 °C	content of stomach and intestines without rumen and reticulum	572 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[7]
	37,5 °C	melt, decanter sludge, meat and bone meal, technical fat and flotation sludge from wastewater treatments	390-978 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[17]

Table 14. Co-digestion results

Co-digestion				
Reactor	Temperature or operating conditions	Type of biomass	Biomethane production	Reference
Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR)	35°C	five fractions of rendering wastes with poultry, cattle, pig SHWs	720 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[7]
		pig mixed SHWs with solid pig manure	489 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[12]
	34°C	poultry SHWs with Organic Fraction of Municipal Solid Wastes (OFMSWs)	400-500 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[15]
	35°C	solid cattle and swine SHWs with fruit/vegetable wastes and solid cattle/swine manure	270-350 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[18]
		ABPs from meat processing industry with sewage sludge	400-430 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[19]
		abattoir wastewater	560 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[20]
		fruit and vegetable wastes	610 dm ³ CH ₄ /kg _{VS}	[20]
		abattoir wastewater fruit and vegetable wastes	850 dm ³ /kg _{VS}	[20]

With specific regard to poultry SHWs with Organic Fraction of Municipal Solid Wastes (OFMSWs), initial problems with accumulation of digestion intermediates occurred, but after an acclimation at low organic loading the mixture could be treated. A dilution of slaughterhouse material with fresh water was used in order to reduce the ammonia concentration [15, 21, 22].

Moreover, in the case of abattoir wastes, fruit and vegetable wastes and their co-digestion, it has been noted that at the beginning the biogas production rates in the thermophilic case were higher than mesophilic one but after some days the biogas production became difficult because of the free ammonia high content [20].

AD improvement and SHWs pre-treatments effects. Many studies were carried out in order to improve the AD process conditions in order to increase the biogas and methane productions. According to that, evaluations on different parameters variation were studied and in more detail: pressure and temperature elevation in AD processes or in pre-treatments [21]; increase of lipids or a change of the bacterial community structure [23]. Other studies evaluated the saponification of lipids in SHWs during pre-treatments, the use of ethanol biodegradation [24, 25] and the effects of influent flow rate variation on biogas production improvement both in BATCH anaerobic digesters [26] and in continuously stirred tank reactors (CSTRs) [27].

Several pre-treatments were investigated in order to reduce the particle size and to promote the lipids solubilisation. An increase of hydrolysis rate was achieved through the following pre-treatments:

- saponification at different temperatures - 60, 120 and 150°C respectively- for 30 minutes and AD tests in mesophilic and thermophilic conditions in batch reactor and on fatty SHWs; the best performances were observed for the treatment at 120°C [24, 25];
- enzymatic hydrolysis [28];
- enzymatic bio-augmentation [29].

In order to prevent the LCFA inhibition some treatments were studied, i.e. the use of acclimated biomass [30], the supplement of adsorbent (biofibers or bentonite) [31], the use of feeding strategies with sequential LCFA accumulation-degradation steps [32].

Affes *et al.* evaluated different configurations for anaerobic mono-digestion for fat from cattle carcasses in mesophilic conditions (35°C). The system combines saponification wastes pre-treatments, AD in CSTR and solid recirculation. The studies are carried out with/without waste saponification pre-treatments (at 70°C for 60 minutes) and with/without digestate solid fraction recirculation. An enhancement on methane yield and COD degradation efficiency was achieved; the best performance was obtained in the reactor equipped with pre-treatments and recirculation. Indeed saponification enhances the emulsification and bioavailability of solid fatty residues, whereas recirculation minimizes the substrate wash out and induces the microbial community adaption to the treatment of the lipid/LCFA based substrates [33].

However, an increasingly interesting subject is the evaluation of the difference between the biogas production starting from treated or un-treated SHWs, since the European Regulation provides some pre-treatments for these ABPs, such as sterilisation and pasteurisation.

Some studies were carried out in BATCH reactor, at 55°C, and on different pig SHWs - meat, bone flour, fat, blood, hair, meat, ribs, raw wastes - subjected to the following treatments according to the European Regulation: pasteurization at 70°C for 1 hours, sodium alkali hydrolysis (50 or 100 g NaOH/kgVS), sterilization at 133°C and 300 kPa for 20 minutes; the results show that pre-treatments did not influence methane yields [12].

Conversely other studies show some effects of pre-treatments on AD. A potential biogas yield of 760 dm³CH₄/kg_{VS} is measured for pasteurised SHWs (1 hour at 70°C), whereas for un-pasteurised ones it is about 75% lesser [34]. A growth in methane potential of about 14-18% is shown for the same pre-treatment, with particle sizes lesser than 12 mm, and applied to mixture of daily manure and biowastes and in mesophilic conditions [35].

Another study carried out analysis on poultry and piggery SHWs in BATCH reactor at 35°C. The samples were subjected to the same thermal pre-treatments: pasteurisation (70°C for 60 minutes) and sterilisation (133°C and 3 bar for 20 minutes). The organic matter solubilisation was improved in both cases, but the total results were different. The thermal pre-treatments produced a significant increase in methane production rate, anaerobic bioavailability and methane yield in pig wastes, but this increment was not significant for poultry waste. As for the pig waste, the methane yield increases from 580 to 880 dm³CH₄/kg_{VS} after pasteurisation and to 960 dm³CH₄/kg_{VS} after sterilization. Whereas in the case of poultry waste, the methane yield was 460 dm³CH₄/kg_{VS} and grew only 2.6% after pasteurisation [13].

Conclusion

AD process is an interesting possibility to use Slaughterhouse Wastes for energy production. The European Regulations describes in detail which SHWs could be converted in AD plants and establishes uses without restrictions for category 3 only. As for category 2, some constraints must be applied, whereas in the case of category 1 the use for biogas production is exceptional, complicated and permitted after specific pre-treatments only.

The studied cases have shown that AD of SHWs is practicable; in more detail, a good conclusion for the process can be achieved if it is carried out in mesophilic conditions, whereas it is considerably complicated in thermophilic conditions. Indeed SHWs are a good substrate for biogas production because of their high content of proteins and lipids. Nevertheless, different studies have proved that the AD of these wastes is practicable only for low organic loading rate (OLR) and hydraulic retention time (HRT) [11] and is particularly prone to failure because of inhibitory compounds production, such as: ammonia, volatile fatty acids (VFAs) and long chain fatty acids (LCFAs) [12, 14, 34, 36, 37, 38, 39].

The operation conditions can be optimised through co-digestion of SHWs with other substrates, containing low content of nitrogen and/or lipids. This solution improves process stability and increases methane production [7, 16, 40].

With specific regard to pre-treatments effects on AD process, the results are debatable, since they influence biogas production yield according to some authors, whereas others demonstrated no effects on the process.

References

- [1] N.L. Panwar, S.C. Kaushik and Kothari Surendra: *Renew Sust Energ Rev* Vol 15 (2011), pp. 1513-24
- [2] M. Carlini, S. Castellucci, E. Allegrini and A. Tucci: *Math Probl Eng* Vol. 2012 article No. 845192 (2012)
- [3] S. Cocchi, S. Castellucci and A. Tucci: *Math Probl Eng* Vol. 2013 article No. 781231 (2013)
- [4] P. McKendry: *Bioresource Technol* Vol 83 (2002), pp. 47-54
- [5] A.J. Ward, P.J. Hobbs, P.J. Holliman and D.L. Jones: *Bioresource Technol* Vol. 99 (2008), pp. 7928-40
- [6] T. Abbasi, S.M. Tauseef and S.A. Abbasi: *Renew Sust Energ Rev* Vol. 16 (2012), pp. 3228-42
- [7] S. Bayr, M. Rantanen, P. Kaparaju and J. Rintala: *Bioresource Technol* Vol. 104 (2012), pp. 28-36
- [8] C.J. Banks and Z.Wang: *Water Sci Technol* Vol. 40 (1999), pp. 69-76

- [9] J. Mata-Alvarez, S. Mace and P. Llabres: *Bioresource Technol* Vol. 74 (2000), pp. 3-16
- [10] E. Salminen, J. Rintala, J. Härkönen, M. Kuitunen, H. Högmänder and A.Oikari: *Bioresource Technol* Vol. 78 (2001), pp. 81-8
- [11] Y. Zhang and C.J. Banks: *Biochem Eng J* Vol. 68 (2012), pp. 129-37
- [12] A. Hejnfelt and I. Angelidaki: *Biomass Bioenerg* Vol. 33 (2009), pp. 1046-54
- [13] A. Rodriguez-Abalde, B. Fernandez, G. Silvestre and X. Flotats: *Waste Manage* Vol. 31 (2011), pp. 1488-93
- [14] E.A. Salminen and J.A. Rintala: *Water Res* Vol. 36 (2002), pp. 3175-82
- [15] M.J. Cuestos, X. Gomez, M. Otero and A. Moran: *Biochem Eng J* Vol. 40 (2008), pp. 99-106
- [16] E. Salminen, J. Einola and J. Rintala: *Environ Technol* Vol. 24 (2003), pp. 1079-86
- [17] P. Pitk, P. Kaparaju and R. Vilu: *Bioresource Technol* Vol. 116 (2012), pp. 42-6
- [18] R. Alvarez and G. Liden: *Renew Energ* Vol. 33 (2008), pp. 726-34
- [19] S. Luste and S. Luostarinen: *Bioresource Technol* Vol. 101 (2010), pp. 2657-64
- [20] H. Bouallagui, B. Rachdi, H. Gannoun and M. Hamdi: *Biodegradation* Vol. 20 (2009), pp. 401-9
- [21] M.J. Cuestos, X. Gomez, M. Otero and A. Moran: *Waste Manage* Vol. 30 (2010), pp. 1780-89
- [22] M.J. Cuestos, A. Moran, X. Gomez and M.Otero: *Environ Technol* Vol. 30 (2009), pp. 571-582
- [23] J. Palatsi, M. Vinas, M. Guivernau, B. Fernandez and X. Flotats: *Bioresource Technol* Vol. 102 (2011), pp. 2219-27
- [24] A. Battimelli, H. Carrere and J.P. Delgenes: *Bioresource Technol* Vol. 100 (2009), pp. 3695-700
- [25] A. Battimelli, M. Torrijos, R. Moletta and J.P. Delgenes: *Bioresource Technol* Vol. 101 (2010), pp. 3388-93
- [26] C. Resch, M. Grasmug, W. Smeets, R. Braun and R. Kirchmayr: *Water Sci Technol* Vol. 53 (2006), pp. 213-21
- [27] A. Marcos, A. Al-Kassir, F. Lopez, F. Cuadros and P. Brito: *Fuel process technol* Vol. 103 (2012), pp. 178-82
- [28] L. Masse, D.I. Massè and K.J. Kennedy: *Process Biochem* Vol. 38 (2003), pp. 1365-72
- [29] D.G. Cirne, L. Bjornsson, M.M. Alves and B. Mattiasson: *J. Chem Technol Biot* Vol. 81 (2006), pp. 1745-52
- [30] A.J. Cavaleiro, M.A. Pereira and M. Alves: *Bioresource Technol* Vol. 99 (2008), pp. 4086-95
- [31] J. Palatsi, M. Laureni, M.V. Andres, X. Flotats, H.B. Nielsen and I. Angelidaki: *Bioresource Technol* Vol. 100 (2009), pp. 4588-96
- [32] A.J. Cavaleiro, A.F. Salvador, J.I. Alves and M. Alves: *Environ Sci Technol* Vol. 43 (2009), pp. 2931-6
- [33] R. Affes, J. Palatsi, X. Flotats, H. Carrère, J.P. Steyer and A. Battimelli: *Bioresource Technol* Vol. 131 (2013), pp. 460-7
- [34] M. Edstrom, A. Nordberg and L.Thyselius: *Applied Biochem Biotech* Vol. 109 (2003), pp. 127-38
- [35] T. Paavola, E. Syvasalo and J. Rintala: *Water Sci Technol* Vol. 53 (2006), pp. 223-31
- [36] S. Bayr, O. Pakarines, A. Korppoo, S. Liuksia, A. Vaisanen and P. Kaparaju: *Bioresource Technol* Vol. 120 (2012), pp. 106-113
- [37] L. Masse, D.I. Massè, K.J. Kennedy and S.P. Chou: *Biotechnol Bioeng* Vol. 79 (2002), pp. 43-52
- [38] M.J. Broughton, J.H. Thiele, E.J. Birch and A.Cohen: *Water Res* Vol. 32 (1998), pp. 1423-28.
- [39] L.Y. Lokshina, V.A. Vavilin, E. Salminen and J. Rintala: *Applied Biochem Biotech* Vol. 109 (2003), pp. 15-32.
- [40] K.L. Rosenwinkel and H. Meyer: *Water Sci Technol* Vol. 40 (1999), pp. 101-111

Caratterizzazione ed utilizzazione energetica di scarti derivanti dalla filiera corilicola, nel Comune di Caprarola

M.Carlini¹, D. Monarca¹, S.Castellucci², S. Cocchi¹, E. Bocci³, A. Di Carlo⁴

¹DAFNE Università degli Studi della Tuscia, ViA San Camillo de Lellis snc, Viterbo, ²CIRDER Università degli Studi della Tuscia, Via San Camillo de Lellis snc, Viterbo ³Marconi University of Rome, Via Virgilio 8, Roma, ⁴DIMA Università La Sapienza, Via Eudossiana 18, Roma

SOMMARIO

Il nocciolo risulta essere una specie importante per i territori collinari della Provincia di Viterbo. In particolare, nella zona del comune di Caprarola, risulta essere la specie arborea più diffusa. Scopo del lavoro è la caratterizzazione energetica degli scarti della filiera del nocciolo, potature e gusci di nocciola, al fine dell'utilizzazione energetica in un impianto di gassificazione. A partire da campioni prelevati in campo si intende determinare i parametri energetici della biomassa mediante prove, da effettuare in laboratorio, per la determinazione dell'umidità, del contenuto di ceneri, del Potere Calorifico Inferiore (PCI) e del contenuto di Carbonio, Idrogeno e Azoto. Tali campioni verranno poi utilizzati per effettuare prove, in un impianto sperimentale di gassificazione, per determinare la produzione e composizione del syngas.

PREMESSA

Le biomasse risultano essere una valida alternativa all'utilizzo di combustibili fossili. Con il termine biomassa si intende tutto il materiale organico, compresi i rifiuti biologici [1].

La biomassa può essere classificata in funzione dell'origine in biomassa vegetale, produzioni agricole forestali e colture dedicate, o biomassa animale, reflui zootecnici. La biomassa di origine vegetale, sia spontanea che coltivata dall'uomo è quella prodotta per effetto del processo di fotosintesi clorofilliana con l'apporto della radiazione solare, di acqua, e di sostanze nutritive. In generale come biomasse vegetale sono indicati [2]:

- i residui della produzione agricola,
- i residui della produzione forestale,
- le colture dedicate, sia erbacee che legnose,
- i residui di lavorazione dell'industria agro-alimentare
- i residui di lavorazione dell'industria non alimentare.

In questo lavoro sono state prese in considerazione due tipologie di biomasse vegetali residuali: la prima derivante dal settore agricolo, la seconda da quello agro-industriale; in particolare si tratta di campioni costituiti da potature di nocciolo e da gusci di nocciola. I campioni, raccolti ed analizzati, sono stati utilizzati per effettuare prove di gassificazione al fine di verificare il contenuto di idrogeno nel syngas prodotto.

La scelta della coltura arborea del nocciolo è legata ad una analisi dettagliata del territorio della Provincia di Viterbo. In

base al V censimento dell'agricoltura nella Provincia di Viterbo si hanno circa 18.000 ettari di nocciolati risultando la coltura arborea più diffusa nell'ambito provinciale (V censimento agricoltura). Nella gestione di un nocciolato riveste grande importanza la potatura, tale operazione è necessaria per mantenere l'equilibrio della chioma e per regolare il carico produttivo. La potatura viene effettuata annualmente nel periodo invernale compreso tra la fine della caduta delle foglie e l'inizio della fioritura [3,4].

La resa media di potature invernali del nocciolo nella Provincia di Viterbo è di circa 2,4 t/ha per un totale di biomassa vegetale prodotta di 43.200 t/anno [5].

Si tratta di un quantitativo molto elevato di biomassa che costituisce un problema per il settore.

Secondo quanto indicato dal D.Lgs 152/2006 (Decreto ambiente) i residui da attività agricola sono classificati come rifiuti e quindi rientrano nel campo di applicazioni della parte IV del "Decreto Ambiente".

Il D.Lgs 205/2010, disposizioni di attuazione della Direttiva 2008/98/CE, modifica però alcuni articoli presenti nel D.Lgs 152/2006 e riguardanti lo smaltimento dei rifiuti. In particolare, l'art. 13 del D.Lgs 205/2010 (modifiche all'art. 185 del D.Lgs 152/2006) stabilisce che "*paglia, sfalci potature, nonché altro materiale agricolo o forestale naturale*" non sono considerati rifiuti se utilizzati in agricoltura nella selvicoltura o per la produzione di energia.

Risulta quindi esclusa la combustione dei residui colturali senza produzione di energia, tale attività si configura come smaltimento di rifiuti agricoli e quindi deve essere sottoposto

al Codice dell'Ambiente. L'utilizzo energetico di queste biomasse residuali comporta, quindi un enorme vantaggio sia ambientale che sociale garantendo la nascita di una nuova filiera.

Il processo di gassificazione è un processo termochimico che permette la conversione di un combustibile solido in un combustibile gassoso.

Durante il processo di gassificazione la biomassa viene decomposta termicamente in syngas con la produzione di altri composti: polveri (ash), ceneri (char) e catrami (Topic Atmospheric Residue, TAR) [6]. In questo lavoro si intende presentare le prove effettuate su un impianto sperimentale di gassificazione alimentato con biomassa residuale. Il processo di gassificazione, finalizzato alla produzione di idrogeno, risulta essere più complesso e viene realizzata mediante l'utilizzo di due reattori. Nel primo, che lavora a 850°C con eccesso di vapore, avviene la gassificazione della biomassa e il reforming del metano prodotto[7]. In uscita il gas viene filtrato e inviato nel secondo reattore, che lavora a 750°C, dove passa su un letto composto da dolomite calcinata e nichel supportato da una matrice di allumina. In questo secondo reattore avvengono le reazioni di craking dei TAR e reforming catalitico con vapore del syngas.

Il gas così formato è fatto passare in gorgogliatori per condensare i TAR trascinati dal gas in uscita.

Materiali e metodi

Caratterizzazione della biomassa

La biomassa necessaria per la realizzazione delle prove è stata campionata, secondo quanto previsto dalla norma UNI EN 14778 [8], in 7 aziende corilicole presenti nella zona del Lago di Vico. Il campionamento è avvenuto agli inizi di marzo 2012, la biomassa prelevata derivava dalla potatura invernale dei nocciolieti. Le biomasse raccolte sono state portate al Laboratorio CIRDER (Centro Interdipartimentale di Ricerca e Diffusione delle Energie Rinnovabili) dell'Università della Tuscia di Viterbo dove è avvenuta la certificazione energetica. Per quanto riguarda i gusci di nocciola sono stati campionati, secondo quanto previsto dalla norma UNI EN 14778, in un nocciolificio presente nel comune di Caprarola (VT) e portati al Laboratorio CIRDER.

Ciascun campione è stato catalogato con l'assegnazione di un codice che permette di identificare la specie e la data di arrivo. Una volta catalogate le biomasse in arrivo al laboratorio, si è proceduto alla preparazione dei campioni, secondo quanto previsto dalla norma UNI EN 14780 [9], e quindi sono state effettuate le prove di caratterizzazione energetica. In particolare sono state eseguite prove per determinare:

- l'umidità dei campioni;
- il contenuto in ceneri;
- il contenuto totale di C, H, N;
- il potere calorifico superiore e inferiore.

I risultati delle prove effettuate sui campioni sono riportati nella tabella 1, dove:

- ✓ ID Campione, è il codice assegnato a ciascun campione in arrivo al laboratorio; contiene informazioni sul periodo di arrivo al laboratorio, la specie e il numero progressivo dei campioni catalogati;

- ✓ M_{ar} , umidità su base secca calcolata come indicato dalla norma UNI EN 14774-1 [10];
- ✓ PCI_d , potere calorifico inferiore calcolato su base secca, come indicato dalla norma UNI EN 14918 [11];
- ✓ C, H, N, contenuto percentuale in massa di carbonio idrogeno e azoto del campione, determinato come previsto dalla norma UNI EN 15104 [12].

Tabella 1. Caratterizzazione energetica dei Campioni

ID Campione	M_{ar} %	PCI_d MJ/kg	C%	H%	N%
1NOC080312	19	20,37	48,66	6,4	1,33
2NOC080312	20,5	20,10	48,7	6,1	1,31
3NOC080312	17,6	19,86	48,21	6,122	1,22
4NOC080312	28,8	22,62	47,8	6	1,18
5NOC080312	22,1	21,02	48,6	6,9	1,10
6NOC080312	21,2	20,92	48,63	6	0,95
7NOC080312	16,1	19,50	49,06	6,1	0,86
8GUSNOC08031012	6,4	18,83	51,14	5,7	0,42

Per ciascun campione è stato determinato anche il contenuto in ceneri, come previsto dalla norma UNI EN 14775 [13] (Tab2.).

Tabella 2. Contenuto in ceneri

ID Campione	Contenuto in ceneri %
1NOC080312	4,36
2NOC080312	4,18
3NOC080312	4,68
4NOC080312	4,61
5NOC080312	5,3
6NOC080312	5,32
7NOC080312	3,95
8GUSNOC08031012	1,71

Analizzando i risultati ottenuti si è verificato che le caratteristiche energetiche dei campioni non sono influenzate né dalla zona di campionatura né dalle caratteristiche di coltivazione. Per quanto riguarda le potature di nocciolo in media si ha un valore di umidità di circa 20,75% in massa, un potere calorifico inferiore di 20,62 MJ/kg, un contenuto di carbonio pari al 48,5% in massa, di idrogeno di 6,23% in peso e di azoto di 1,13% in massa, ed un contenuto in ceneri 4.63% in peso.

A partire dai campioni presenti in laboratorio è stata preparata l'alimentazione all'impianto sperimentale di gassificazione. Per un corretto funzionamento del gassificatore l'alimentazione deve avere una granulometria al di sotto dei 2 mm e un'umidità di circa il 20% [14].

Il campione preparato per la prova di gassificazione del peso di 500g, è stato realizzato prendendo il 50% in peso di gusci di nocciola e 50% di potature dei nocciolieti. In particolare per la quota parte costituita dalle potature è stata realizzata miscelando i campioni di potatura in egual peso.

In tabella 3 sono riportati i valori medi del campione preparato per alimentazione al gassificatore.

Analizzando i valori della tabella 3 e mettendoli a confronto con quanto riportato nelle tabelle 1 e 2, si nota come la

miscelazione delle potature abbia comportato: una diminuzione del contenuto di umidità nel campione rispetto ai campioni di potatura (un aumento rispetto al campione di gusci di nocciolo); una diminuzione del potere calorifico rispetto alle potature (un aumento rispetto ai gusci di nocciolo); un aumento del contenuto di carbonio totale (una diminuzione rispetto ai gusci di nocciolo); una diminuzione del contenuto in ceneri (un aumento rispetto ai gusci di nocciolo).

Tabella 3. Caratterizzazione alimentazione del gassificatore

M_{ar} %	PCId MJ/kg	C%	H%	N%	Contenuto in ceneri %
13,575	19,725	49.82	6.165	0.775	3.17

In particolare la riduzione dell'umidità, del contenuto in cenere e l'aumento del contenuto di carbonio del campione ottenuto, risultano favorire il processo di gassificazione [14].

Processo di gassificazione

La biomassa analizzata è stata utilizzata per alimentare l'impianto sperimentale di gassificazione. In particolare sono state effettuate 5 prove con una portata pari a 200 g/h per ciascuna prova.

Le condizioni di funzionamento della gassificazione sono state le stesse per ciascuna prova.

Per ogni prova è stata verificata la resa in syngas, il grado di depurazione della corrente gassosa dai TAR, e la composizione dei TAR.

L'alimentazione al sistema avviene mediante una coclea all'interno della quale viene insufflato azoto, con una portata di 1.085 l/min, che non partecipa alla reazione, ma permette di evitare intasamenti nel sistema di distribuzione.

Il sistema in esame prevede la presenza di due reattori: il primo in cui avviene la gassificazione con vapore, il secondo di reforming del syngas prodotto nel primo. Il gas in uscita dal secondo reattore viene fatto gorgogliare in due gorgogliatori per eliminare i TAR ancora presenti nella corrente gassosa.

In figura 1 si riporta lo schema dell'impianto in esame.

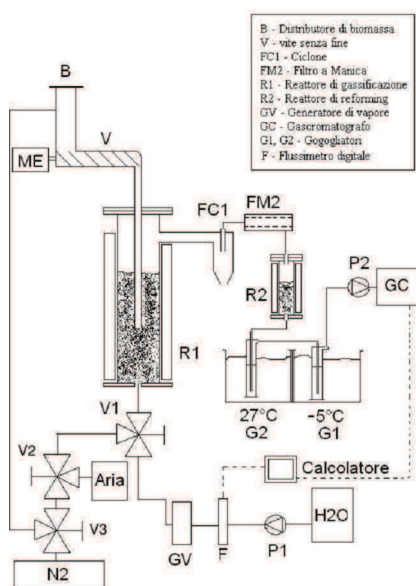


Figura 1. Schema impianto di gassificazione

Il primo reattore di gassificazione con vapore è stato realizzato in acciaio inox e lavora ad una temperatura di 650°C; la biomassa è alimentata dall'alto del reattore mentre il vapore surriscaldato a circa 400°C viene alimentato dal basso.

Il rapporto tra vapore e biomassa è circa pari a 1. Il letto fluido, di 20 cm di altezza, è costituito da dolomite calcinata di granulometria compresa tra i 200 e i 400 µm. All'interno di questo reattore avvengono le reazioni di ossido-riduzione e di reforming del CH₄ prodotto. In uscita dal primo reattore il syngas prodotto risulta ricco di particolato che viene rimosso grazie a filtri. Il primo è un ciclone che permette di allontanare dal gas le particelle con granulometria elevata, il secondo è un filtro a manica ceramico che consente di eliminare le particelle più fini.

Il syngas, depurato dalle particelle di particolato, viene avviato dall'alto nel secondo reattore, a letto fisso, di reforming che opera a 750 °C. Il volume del letto è di circa 150 ml ed è costituito da dolomite calcinata e da nichel supportato su una matrice di allumina (Ni/Al₂O₃), la granulometria del letto va dai 400 ai 600 µm. In questo reattore avvengono le reazioni di craking dei TAR e di reforming del syngas, in uscita si ha un gas arricchito in idrogeno e impoverito dai TAR.

Il gas in uscita dai reattori può ancora contenere tracce di TAR che devono essere eliminate poiché nell'analisi della composizione del syngas al gascromatografo i TAR presenti potrebbero condensare inficiando le misure di concentrazione[15].

Per eliminare i TAR presenti, la corrente gassosa viene fatta passare prima in uno scrubber a olio vegetale (olio di semi di girasole), operante a temperatura ambiente, poi nelle trappole ad alcool isopropilico (2-propanolo) mantenute a -10 °C.

Dall'analisi dei TAR presenti nelle trappole a 2-propanolo e nell'olio vegetale si è in grado di valutare quale sia stata la capacità di rimozione dei TAR dalla corrente gassosa

Analisi dei Dati

La produzione media di syngas, misurata in uscita dall'impianto per ciascuna prova, è stata di 1.42 Nm³/kg di biomassa alimentata. La composizione del gas è stata misurata tramite un gascromatografo microGC Varian, in figura 2 viene riportata la composizione nel tempo per la prima prova.

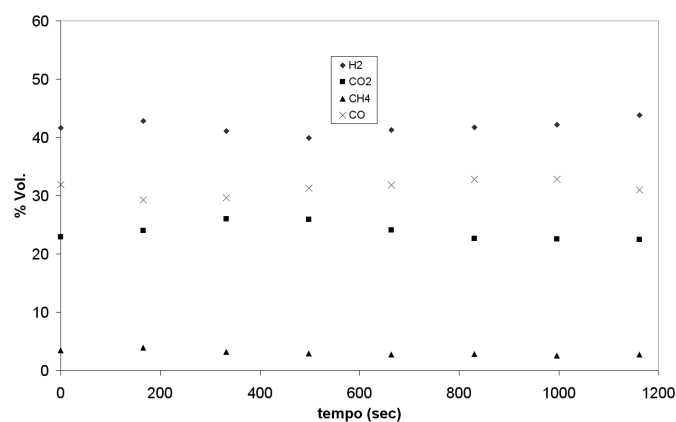


Figura 2. Composizione del gas nel tempo

Nella tabella 4 è riportata la composizione del syngas

durante la prima prova. La composizione media del gas, e riferita a tutte le cinque prove eseguite, è riportata in tabella 5.

Tabella 4. Composizione del gas nel tempo

t (s)	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO
0.00	41.678	22.914	3.470	31.938
166.00	42.828	23.968	3.933	29.271
332.00	41.105	26.000	3.224	29.671
498.00	39.864	25.908	2.942	31.286
664.00	41.290	24.121	2.739	31.850
830.00	41.715	22.637	2.857	32.791
996.00	42.156	22.511	2.557	32.777
1162.00	43.840	22.453	2.692	31.015

La composizione media del gas è riportata in tabella 5.

Tabella 5. Composizione media del gas in uscita dall'impianto

	% Vol
H ₂	41.8
CO ₂	23.8
CH ₄	3.1
CO	31.3

Un altro aspetto importante da controllare è la concentrazione dei TAR estratti dal syngas, e trattenuti nell'olio vegetale e nell'alcool isopropilico. Per realizzare queste misure è stato utilizzato un gascromatografo per soluzioni liquide Agilent Technologies 7890 A GC System.

Dall'analisi dell'olio vegetale sono state rilevate le concentrazioni dei TAR trattenuti nello scrubber (Tab 6).

Tabella 6. Composizione TAR presenti nell'olio vegetale

	mg/l _{olio}
Benzene	1020
Toluene	23.8
Napthalene	1420.2

E' stata stimata l'efficienza di cattura, dei TAR presenti nella corrente gassosa, da parte dell'olio vegetale come mostrato nella tabella 7.

Tabella 7. Efficienza di cattura dei TAR da parte dell'olio vegetale

	%
Benzene	76
Toluene	76
Napthalene	96
MEDIA	83

Dai dati riportati si nota come l'olio vegetale sia indicato

per la cattura dei TAR presenti nel gas, in particolare risulta essere particolarmente reattivo al napthalene.

La corrente gassosa, dopo essere passata nello scrubber a olio vegetale, entra nelle trappole dove l'alcool isopropilico trattiene i TAR ancora presenti. In figura 3 è riportato il cromatogramma dell'analisi dei TAR presenti nell'alcool, che sono costituiti principalmente da Benzene, Toluene, Napthalene. In tabella 8 è riportata la composizione dei TAR presenti nelle trappole di alcool isopropilico in funzione al quantitativo di gas depurato.

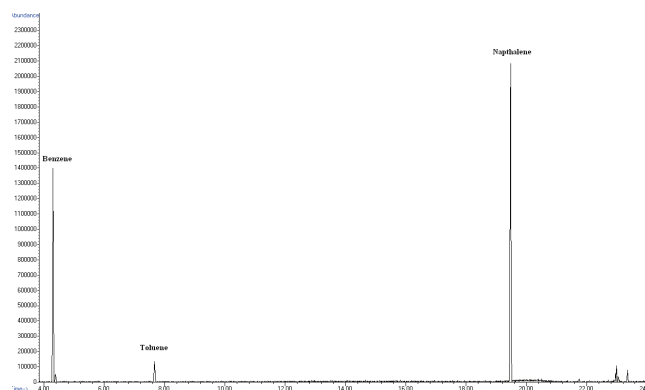


Figura 3. Cromatogramma analisi TAR

Tabella 8. Composizione dei TAR presenti nell'alcool isopropilico

	g/Nm ³ _{gas}
Benzene	0.017642
Toluene	0.007564
Napthalene	0.0749976

Conclusioni

Analizzando i dati presentati, è possibile evidenziare che la presenza del reattore di reforming catalitica a valle del reattore di gassificazione produce vantaggi sia per quanto riguarda la produzione di idrogeno che per la riduzione dei TAR. Inoltre i sistemi di cattura dei TAR dalla corrente gassosa ricca in idrogeno risultano essere molto efficaci, garantendo un utilizzo sicuro del gas prodotto.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. McKendry P., 2001. Energy Production from biomass (part1): overview of biomass. Bioresource technology 83, 37-46
2. UNI EN 14588:2010, Biocombustibili solidi, terminologia definizioni e descrizioni
3. Faccioto G., Bergante S., Bellan S., Mignone F., Gugino C., Ughini V., Sonnati C., 2009. Mechanical harvest of pruning residuals in hazel orchard. In: Proceedings of the '16° European Conference & Exhibition, From Research to Industry and Markets'. Valencia, Spain 2-6 June 2008. 529-531.

4. Roversi A., Mozzone G., 2004. Preliminary observation on the effects of renewal pruning in hazelnut orchard. *Acta Horticulturae*, 686 :253-258
5. Monarca D., Cecchini m., Guerrieri M., Colantoni A.(2009). Conventional and alternative use of biomasses derived by hazelnut cultivation and processing. *Acta horticulturae*, vol. 845 vol. 2; p. 627-633; issn: 0567-7572.
6. M.K. Cohce, I. Dincer, M.A. Rosen, 2011. Energy and exenergy analyses of biomass-based hydrogen production sistem, *Bioresource Technology* 102, 8466-8474
7. Z. Huang, J. Zhang , Y. Zhao, H. Zhang, G. Yue, T. Suda, M. Narukawa, Kinetic studies of char gasification by steam and CO₂ in the presence of H₂ and CO, *Fuel processing technology*, 2010,91, 843-847
8. UNI EN 14778:20011, Biocombustibili solidi, campionamento
9. UNI EN 14780:2011, Biocombustibili solidi, preparazione del campione
10. UNI EN 14774-1:2009, Biocombustibili solidi, determinazione umidità metodi di essiccazione in stufa
11. UNI EN 14918:2010, Biocombustibili solidi, determinazione del potere calorifico
12. UNI EN 15104: 2011, Biocombustibili solidi, determinazione del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto
13. UNI EN 14775:2010, Biocombustibili solidi, determinazione del contenuto in ceneri
14. P.Lv, J Chan, T.Wang, Y. Fu, Y. Chen, Hydrogen-rich gas production from biomass catalytic gasification, *Energy e fuel* 2004, 18, 228-233
15. Bridgwater, A.V., Meier D., 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30, 1479-1493
16. Saxena, R.C., Seal, D., Kumar, S., Goyal, H.B., 2008. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. *Renewable and sustainable Energy Review* 12, 1909-1927.

SUMMARY

The Viterbo hill area around the province is a very important hazel trees production zone. And around Caprarola there are the most important arboreal species productions.

The aim of this work intent explain the energy characterization of hazel wastes (pruning and hazelnut shells) in order to use them in a gasification plant. The biomass are analyzed and are determined the following properties: moisture, ash content, Low Calorific Value (LCV), hydrogen, nitrogen and carbon content.

We used a pilot gasification plant to determine the syngas production and its composition.

Research Article

Italian Residential Buildings: Economic Assessments for Biomass Boilers Plants

Maurizio Carlini,¹ Sonia Castellucci,² Silvia Cocchi,¹ Elena Allegrini,¹ and Ming Li³

¹ DAFNE, University of Tuscia, Via San Camillo de Lellis snc, 01100 Viterbo, Italy

² CIRDER, University of Tuscia, Via Santa Maria in Gradi 4, 01100 Viterbo, Italy

³ School of Information Science & Technology, East China Normal University, No. 500, Dong-Chuan Road, Shanghai 200241, China

Correspondence should be addressed to Silvia Cocchi; silvia.cocchi@unitus.it

Received 29 July 2013; Accepted 19 September 2013

Academic Editor: Carlo Cattani

Copyright © 2013 Maurizio Carlini et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Biomass is increasingly used for energy generation since it represents a useful alternative to fossil fuel in order to face the pollutions and the global warming problem. It can be exploited for heating purposes and for supplying domestic hot water. The most common applications encompass wood and pellet boilers. The economic aspect is becoming an important issue in order to achieve the ambitious targets set by the European Directives on Renewable Sources. Thus, the present paper deals with the economic feasibility of biomass boiler plants with specific regard to an existing residential building. An Italian case study is further investigated, focusing the attention on European and national regulations on energy efficiency and considering the recent public incentives and supporting measures. The main thermoclimatic parameters—that is, heating degree days (HDDs), building thermal insulation and thermal needs—are taken into account. Moreover, the following economic indicators are calculated: cumulative cash flow, discounted cumulative cash flow, payback period (PP), net present value (NPV), Internal rate of return (IRR), discounted payback period (DPP), and profit index (PI).

1. Introduction

The problem of global warming, the growing pollutant emissions, and the increasing energy demand together with the reduction of fossil fuel sources have led many countries to consider and develop the Renewable Energy Sources sector and Europe to adopt some specific regulations on this matter [1, 2].

The European Directive 2009/28/EC—also well known as “Directive 20-20-20”—set many climate and energy targets in order to achieve and ensure a clean and sustainable living for the future generations: reduction of greenhouse gases emissions by 20%, energy production from renewable sources in percentage of 20%, and improvement of the energy efficiency by 20% in order to reduce the energy consumption [3, 4].

In this context, the biomass represents a good solution for RES developing since it is widespread in many different areas; indeed, it encompasses all organic matter of vegetable or animal origin. Biomass from plant is a product of photosynthesis process and can be considered carbon neutral

since the amount of the released carbon, during its energetic conversion process, is similar to the quantity absorbed during its life time [5–7]. The cycle from biomass and fossil fuel to energy can be shortly represented as follows: biomass consumes CO₂ through photosynthesis, which is the process used by plants and other organisms to capture sun's energy, and the solar energy is stored in the chemical bonds of their structural components; when this energy is extracted, CO₂ becomes available to produce new biomass; the process is cyclical. Burning fossil fuels, old biomass (whose conversion took millions of years), is exploited, so that new CO₂ is generated through the combustion, increasing the greenhouse effect. In contrast, burning new biomass does not add new CO₂ since replanting new biomass permits carbon dioxide to be absorbed and returned cyclically [8]. For this reason, biomass can be seen as a neutral fuel: combustion produces the same amount of CO₂ which is absorbed during the whole life cycle of plants [9, 10]. Furthermore, during the biomass conversion into energy, low pollutants are emitted. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and CO₂ emissions can be

reduced by simply varying some parameters of conversion technologies [11]; moreover, since biomass has low nitrogen and sulphur contents, low emissions of NO_x and SO_x occur [12, 13]. In addition, biomass has a small content of pollutants and ashes, despite the possible variations of some chemical components and moisture [14].

In order to convert biomass into energy, several categories of processes can be exploited depending on biomass characteristics, namely, thermochemical conversion, biochemical conversion, and mechanical extraction. Direct combustion, gasification, and pyrolysis belong to the first category [15, 16]. Combustion is the most widespread process, and it mainly exploits wood biomass; the most common and commercial application is represented by biomass boiler, using wood or pellet.

In the present work, an economic assessment of a biomass boiler installation in Italian residential buildings has been investigated using the main financial indicators: cumulative cash flow, discounted cumulative cash flow, payback period (PP), net present value (NPV), internal rate of return (IRR), discounted payback period (DPP), and profit index (PI).

A two-storey single building located in Viterbo has been considered. In the current condition, the building has a methane traditional boiler for heating and domestic hot water (DHW) supply. A study on the energy improvement has been carried out considering the replacement of the methane boiler with a biomass one. The DHW demand has been covered with a solar collector. The study has been carried out on two different cases concerning the thermal insulation of the building.

Case 1. A not well thermally insulated building, for which a replacement of the fixtures and an insulation cover for the external walls have been considered in order to lead it to Case 2 conditions; in the economical assessment, the thermal insulation costs have been taken into account.

Case 2. A thermally insulated building for which the thermal insulation costs are not to be considered.

The use of the biomass boiler and the solar collector permits us to gain access to the Italian Renewable Heat Incentive. In the following paragraph, a brief description of the European and Italian Regulations and the supporting measures are reported.

1.1. European Regulations and Italian Incentive Measures. Energy efficiency improvement in Italian buildings is an extremely important aspect to ensure energy saving and green-house gases (GHGs) emissions reduction. According to ENEA, most of the dwellings in our country were built before the first law on reducing building energy consumption (Legislative Decree 373/76) came into force. More than 2.7 million residential buildings, heterogeneously distributed in the whole territory and mostly belonging to the coldest climatic areas and having a low-thermal performance building envelope, are present in Italy. This is the reason why the residential sector is characterised by the highest energy consumptions corresponding to 36% (48 262 ktoe) of the

TABLE 1: Eligible projects included in category 1 (Legislative Decree 28th December 2012).

Project identification code	Eligible projects
1.A	Thermal insulation of opaque enclosures
1.B	Replacement of transparent enclosures
1.C	Replacement of existing winter heating systems with condensing heat generator
1.D	Shadowing and shielding systems for transparent enclosures

national demands and whose mean value is equal to 150–200 kWh/(m² × year). The thermal need represents 85% of the building energy demand, including space heating (70%) and domestic hot water (15%) (year 2007) [17, 18].

Hence, in order to speed up the transition from existing heating systems towards more efficient alternatives, in recent years, many incentive schemes have been adopted in Italy [19]. In more detail on 28th December 2012 the so-called “Renewable Energy for Heating and Cooling Support Scheme” has been established; it represents the Italian Supporting Measures and implements the previous Legislative Decree number 28 of 3rd March 2011. This policy strongly encourages the use of wood and pellet boilers [20]. Indeed, according to the European Directive 2009/28, public support is needed to reach the community’s purposes on renewable energy sources (RES) use [21].

The Italian incentive mechanism carefully defines the supporting scheme for small-scale projects concerning energy efficiency improvements in existing buildings (called “category 1”) and thermal energy production by the use of RES and high efficiency systems (“category 2”), as shown in Tables 1 and 2. The term “replacement” means the substitution of an existing power system with a new solution, whose capacity must not exceed more than 10% of the old system. If this constraint is not respected, the corresponding incentive will not be awarded [20].

According to the national regulation, two different parties are eligible, namely, public administrations and private parties. The first parties may apply for both categories, while private parties may require incentives only for category 2. Moreover, focusing the attention on new buildings or on those subject to major renovation, the supporting measure will cover only the part of the project exceeding the mandatory targets set by Legislative Decree number 28. The supporting measures will be granted only for those projects which do not benefit other incentives from the government [20].

In order to further improve the energy efficiency in new or existing buildings—both for thermal behaviour and heating/cooling systems—it is fundamental to analyse the thermal and electrical needs. This goal is successfully reached by carrying out the so-called Energy Performance Certificate (EPC) which was laid down by the European Directive 2002/91. With regards to the regulation, “energy performance of a building” is meant as the amount of energy actually consumed or estimated to meet the different needs associated with a standardised use of the building itself, which may

TABLE 2: Eligible projects included in category 2 (Legislative Decree 28th December 2012).

Project identification code	Eligible projects
2.A	Replacement of existing winter heating systems with heat pumps, whose thermal capacity must be less than 1000 kW
2.B	Replacement of existing heating or cooling systems for greenhouses or agricultural buildings with heat generators supplied by biomass, whose thermal capacity must be less than 1000 kW
2.C	Solar thermal collector, whose total area must not exceed 1000 m ²
2.D	Replacement of electrical boilers with heat pump boilers

include heating, hot water heating, cooling, ventilation, and lighting. When buildings are constructed, sold, or rented out, the EPC is made available to the owner or by the owner to the prospective buyer or tenant, as the case might be. The validity of the certificate should not exceed 10 years [22].

The above-mentioned regulation was repealed by the European Directive 2010/31 with effect from 1 February 2012. Since buildings account for 40% of total energy consumption in the Union and the sector is still expanding, member states should ensure that all new buildings occupied and owned by public authorities are nearly zero-energy buildings, by 31 December 2020 and 31 December 2018, respectively. In more detail, a “nearly zero-energy building” is referred to, a very high energy performance structure as determined in accordance with Annex I. A very limited amount of energy required should be covered—to a very significant extent—by energy from renewable sources, especially on-site or nearby [23].

The European Directive 2012/27 establishes a common framework of measures for promoting energy efficiency within the Union in order to ensure the achievement of the Union's 2020 20% headline target on energy efficiency and to pave the way for further energy efficiency improvements beyond that date [24].

With specific regard to Italy, the concepts of energy savings in buildings, rational utilisation of energy, and sustainable use of RES were introduced by the National Law 10/91 [25]. In recent years, the legislative framework has been further developed and is still changing in order to comply with the above-described European Directives. The following national regulations must be taken into account to carry out the Energy Performance Certificate.

- (i) Legislative Decree 192/05 on energy efficiency of buildings [26].
- (ii) Legislative Decree 311/06 which encompasses corrections and integrations to the Legislative Decree 192/05 [27].
- (iii) Presidential Decree 59/09 which enforced Legislative Decree 192/05 [28].
- (iv) National guidelines for energy performance set by the Ministerial Decree 26/06/2009 [29].
- (v) Ministerial Decree 22/11/2012, including corrections and integrations to the Ministerial Decree 26/06/2009 [30].

In order to benefit the incentives laid down by the Renewable Energy for Heating and Cooling Support Scheme, the EPC must be carried out in case of replacement of existing winter heating systems with biomass boiler if the renovation is applied to the whole building, having a nominal power more than 100 kW.

2. Materials and Methods

The system considered in the present study consists of a single building located in Viterbo (Northern Latium, Central Italy). The structure is a 2-storey, rectangular-shaped building, with external gross dimensions of 6 m × 10 m. The total footprint area is 102 m², leading to a total heated volume of 275.4 m³ since each floor is 2.7 m high. External walls are made of 28 cm of brick elements, without any insulation cover. Moreover, an internal and external layer of plaster—whose thickness is equal to 20 mm in both cases—is added. Table 3 shows the main thermal parameters of the current wall layers in the building. The roof and the ground floor consist of ordinary concrete structure. Windows are 1 or 2 double glass panes-solutions with wooden frame and are located in the eastern, southern, and western sides of the considered dwelling. The overall thermal transmittance of the transparent enclosures is equal to 2.8 W/(m² × K). Windows account for 19.48 m², corresponding to 10% of the external wall surface. Space heating and domestic hot water (DHW) are supplied by means of a 24 kW methane-traditional heat generator, whose parameters are summarized in Table 4. The heat distribution system is ensured by traditional radiators. The building in this condition represents the studied Case 1 in the present paper.

Since the dwelling is represented by a residential building (belonging to category E1 according to the Presidential Decree 412/93), the set point for indoor temperature is assumed to be equal to 20°C to ensure thermal comfort [31].

Broadly speaking, the working period of the heating systems depends on climatic conditions and on the so-called heat degree days (HDDs). The heating requirements for a given structure at a specific location are considered to be directly proportional to the number of HDDs at that location. HDDs are defined relative to a base temperature which is the outside temperature above which a building does not need heating. In order to evaluate HDD, an approximation method is used by taking the average temperature on any given day and subtracting it from the base temperature. If the value is

TABLE 3: Main thermal parameters for the current wall stratigraphy of the building (Case 1—*ante operam*).

Materials	Thickness (mm)	Thermal conductivity (W/m × K)	Density (kg/m ³)	Resistance factor (dimensionless)	Specific heat (J/kg × °C)	Thermal resistance (m ² × K/W)	Overall thermal transmittance (W/m ² × K)
Internal plaster	20	0.35	1200	10	835	0.057	1.642
Brick	280	0.777	1800	15	835	0.36	
External plaster	20	0.9	1800	20	835	0.022	

TABLE 4: Main parameters of the traditional heat generator (Case 1—*ante operam*).

Parameters	Values
Nominal power for heating (min/max)	11.0/24.6 kW
Nominal power for DHW (min/max)	11.0/24.6 kW
Useful power output (min/max)	9.6/22.9 kW
Temperature range for heating	82/40°C
Temperature range for DHW	60/36°C
Efficiency considering the nominal power	93.0%
Efficiency considering 30% of the nominal power	92.8%

TABLE 5: HDD, heating hours per day, and heating period (Decree 412/93).

Climatic area	HDD	Maximum heating hours per day	Heating period
A	<600	6	December 1–March 15
B	601–900	8	December 1–March 31
C	901–1400	10	November 15–March 31
D	1401–2100	12	November 1–April 15
E	2101–3000	14	October 15–April 15
F	>3000	No limitations	No limitations

less than or equal to zero, that day has zero HDD; if the value is positive, that number represents the number of HDDs on that day. Thus, only the positive differences of temperature must be considered. HDDs are calculated with (1) [32] as follows:

$$\text{HDD} = \sum_{i=1}^{\text{nhd}} (T_0 - T_i), \quad (1)$$

where i is value varying from 1 to the number of heating days (nhd), T_0 is the base temperature (°C), and T_i is the mean daily external temperature (°C). According to the value given by (1), Italy is divided into six different areas—from zone A (the hottest one) to zone F (the coldest one)—as shown in Table 5. More precisely, HDDs increase when the climate becomes colder. Viterbo belongs to zone D, having 1989 HDDs.

Considering all the input data mentioned in Tables 3, 4, and 5, the software DoCeT has been used in order to calculate the total primary energy consumption for space heating, DHW, and electrical purposes and, as a consequence, the energy class of the building. The obtained results are summarized in Table 6 [33].

TABLE 6: Output data generated by DoCeT for the residential building (Case 1—*ante operam*).

Output data	Case 1
Primary energy for space heating	299.5 kWh/m ²
Primary energy for DHW	21.8 kWh/m ²
Primary energy for electrical uses	4.1 kWh/m ²
Total primary energy consumption	325.4 kWh/m ²
Thermal need for space heating	204.9 kWh/m ²
Thermal need for DHW	17.1 kWh/m ²
Cooling need	18.6 kWh/m ²
Global energy class (space heating and DHW)	G
Partial energy class with regard to heating and cooling	G
Building envelope performance	II
Partial energy class with regard to DHW	E
CO ₂ emissions	88.2 kg/m ²

In order to improve the energy and thermal performance of the building, the following actions can be carried out:

- (i) insulation layer within the external wall;
- (ii) supplying DHW demand by installing solar collectors on the roof;
- (iii) providing space heating and DHW by means of a pellet boiler.

With specific regard to the first stage, Tables 7 and 8 show the main thermal parameters of the building in case of insulating the external wall and the improvements of the building envelope in terms of thermal behaviour. In order to access the 65% tax deduction regulation, the overall transmittance of the wall must not exceed the limit values reported in the Ministerial Decree 59/09, if the project is carried out in climatic areas belonging to classes C, D, E, and F [34].

The transparent enclosures may be replaced by double glass panes-solutions with PVC frame, whose overall thermal transmittance is given by 1.1 W/m² × K.

An energy analysis has been carried out with DoCeT software for the thermally insulated building too, considering a methane boiler for heating and DHW supply. The building in these conditions represents Case 2 studied in the present paper. The results are reported in Table 9.

For both Cases 1 and 2, the installation of solar collectors and pellet boiler has been evaluated in order to enhance the energy properties of the building.

TABLE 7: Main thermal parameters for the current wall stratigraphy of the building (Case 1—*post operam* and Case 2).

Materials	Thickness (mm)	Thermal conductivity (W/m × K)	Density (kg/m ³)	Resistance factor (dimensionless)	Specific heat (J/kg × °C)	Thermal resistance (m ² × K/W)	Overall thermal transmittance (W/m ² × K)
Internal plaster	20	0.35	1200	10	835	0.057	0.359
Brick	280	0.777	1800	15	835	0.36	
Insulating layer	50	0.023	38	89900	1392	2.174	
External plaster	20	0.9	1800	20	835	0.022	

TABLE 8: Overall transmittance of the building envelope (Case 1—*post operam* and Case 2).

Overall transmittance Case 1— <i>post operam</i> and Case 2 (W/m ² × K)	Limit value according to Presidential Decree 59/2009	Overall transmittance Case 1— <i>ante operam</i> (W/m ² × K)	Overall transmittance reduction (W/m ² × K)
0.359	0.36	1.642	-1.283

TABLE 9: Output data generated by DoCeT software for the residential building (Case 2—*ante operam*).

Output data	Case 2
Primary energy for space heating	160 kWh/m ²
Primary energy for DHW	21.8 kWh/m ²
Primary energy for electrical uses	4.1 kWh/m ²
Total primary energy consumption	186 kWh/m ²
Thermal need for space heating	102 kWh/m ²
Thermal need for DHW	17.1 kWh/m ²
Cooling need	19.7 kWh/m ²
Global energy class (space heating and DHW)	F
Partial energy class with regard to heating and cooling	F
Building envelope performance	II
Partial energy class with regard to DHW	E
CO ₂ emissions	37 kg/m ²

TABLE 10: Main characteristics of the biomass boiler.

Characteristics	Values
Fuel	Pellet
Rated power (P_n)	12 kW
Efficiency	93%
Consumption	0.9–2.75 kg/h
Heatable volume	315 m ³
Water buffer tank	600 L

The solar collectors to be located on the roof have been preliminarily designed assuming 4 occupants and 50 L/person as water demand. This leads us to calculate the collector surface (3 m²) and the diameter of the pipe within the collector (16 mm). The tank volume is equal to 220 L.

As for the heating system, the chosen biomass boiler has the characteristics reported in Table 10 (according to UNI EN 303-5-2012 standard).

Considering all the above-mentioned input data and the results coming from the design procedures, the software DoCeT has led us to calculate an approximate estimation

TABLE 11: Output data generated by DoCeT for the residential building (*post operam* both Cases 1 and 2).

Output data	Values
Primary energy for space heating	137.3 kWh/m ²
Primary energy for DHW	0 kWh/m ²
Primary energy for electrical uses	4.2 kWh/m ²
Total primary energy consumption	141.5 kWh/m ²
Thermal need for space heating	102 kWh/m ²
Thermal need for DHW	17.1 kWh/m ²
Cooling need	19.7 kWh/m ²
Global energy class (space heating and DHW)	E
Partial energy class with regard to heating and cooling	F
Building envelope performance	II
Partial energy class with regard to DHW	A
CO ₂ emissions	0.3 kg/m ²

of the total primary energy consumption for space heating, DHW, and electrical purposes and, as a consequence, the energy class of the buildings in *post operam* conditions, as summarized in Table 11 [33].

The chosen solar collectors and biomass boiler fulfil the technical requirements set by the Renewable Energy for Heating and Cooling Support Scheme.

With specific regard to the cases described, the EPC is not needed. However, it has been carried out since it is fundamental to understand the current energy class of the dwelling and the future and possible improvements by modifying the building envelope and the energy supply plants [19]. As it is commonly known, the energy efficiency is given on a scale from A⁺—the most efficient homes—to G—the most energy consuming one. According to the national regulations, the EPC can be successfully carried out using the software DoCeT in case of existing residential buildings whose total area does not exceed 3000 m² [26–31].

The biomass boiler fulfils the technical requirements set by the support scheme, such as the observance of class 5 of the EN 303-5 technical standard, the efficiency higher than

TABLE 12: Utilization coefficient h_r (Decree 28th December 2012).

Climatic zone	h_r (hours)
A	600
B	850
C	1100
D	1400
E	1700
F	1800

TABLE 13: Coefficient C_i (Decree 28th December 2012).

	<35 KW	35–500 kW	>500 kW
Biomass boilers	0.045 [€/kWh _t]	0.020 [€/kWh _t]	0.018 [€/kWh _t]

TABLE 14: C_e coefficient values depending on the primary particulate emissions (Decree 28th December 2012).

PPBT (mg/Nm ³)	C_e
20 < emissions ≤ 30	1
10 < emissions ≤ 20	1.2
emissions ≤ 10	1.5

TABLE 15: Yearly incentive calculation for biomass boiler.

Parameters	Values
$I_{a,tot}$	907.2 €/year
P_n	12 kW
h_r	1400 hours
C_i	0.045 €/kWh
C_e	1.2
PPBT	10 ÷ 20

$87 + \log(P_n)$, and the observance of the pellet characteristics according to classes A1 and A2 of EN 14961-2.

According to the Italian supporting measures, the incentive for biomass boilers has been calculated as follows [20]:

$$I_{a,tot} = P_n \times h_r \times C_i \times C_e, \quad (2)$$

where

$I_{a,tot}$ is the yearly awarded incentive (€/year),

P_n is thermal power of the plant (kW),

h_r is the utilization coefficient in hours (Table 12),

C_i is a coefficient depending on the thermal power of the plant (Table 13),

C_e is a coefficient depending on the particulate emissions (Table 14).

The primary particulate emissions can be determined by following the CEN/TS 15883 or EN 13284-1 standards and with a formula described in Decree 28th December 2012.

The parameters and the yearly incentive for the biomass boiler are reported in Table 15.

TABLE 16: Incentive calculation for solar collectors.

Parameters	Values
$I_{a,tot}$	510 €/year
C_i	170 €/m ²
S_l	3 m ²

The yearly incentive ($I_{a,tot}$) awarded for the installation of the solar collectors is reported in Table 16 and is defined by the following formula [20]:

$$I_{a,tot} = S_l \cdot C_i, \quad (3)$$

where S_l is the gross surface of the solar collectors (m²) and C_i is a coefficient depending on the total surface of the system.

Thus, the total yearly incentive is 1 417.2 €/year, and it is dispensed in two years.

Furthermore, private parties might benefit of the supporting measures for the energy efficiency improvement in the existing residential buildings by accessing the so-called “65% tax deduction,” laid down by the recent Legislative Decree number 63 of 6th June 2013. The latter awards incentives for those projects which will be carried out until 31st December 2012 or 30th June 2014 in case of block apartments and involving the building envelope (both opaque and transparent enclosures), the installation of solar collectors, or the replacement of existing heating generators by means of a condensing boiler [34]. Thus, the tax deduction on the thermal insulation of the building has been taken into account for the studied Case 1.

3. Results

All costs for the above-described installations are reported for both Cases 1 and 2 in Table 17.

The energy consumption costs before and after installing biomass boiler and solar collector are reported in Table 18 for both Cases 1 and 2.

The benefits of the investment are shown for both cases in Table 19.

All the above-listed costs and benefits are useful in order to calculate the main financial parameters.

The cash flows (CF_t^*) are obtained by adding all the costs ($C_{i,t}$) and all the profits ($P_{i,t}$) related to the generic t th year, as shown in (4) [3] as follows:

$$CF_t^* = \sum_i P_{i,t} - \sum_i C_{i,t}. \quad (4)$$

The discounted cash flows have been calculated by [3]

$$CF_t = \frac{CF_t^*}{(1+r)^t}, \quad (5)$$

where r represents the weighted average cost of capital (WACC). It refers to the index which defines the average expected return considering the assets of the plant's owner. The cumulative cash flow and the discounted cumulative cash flow are reported in Figures 1, 2, 3, and 4.

TABLE 17: Table of costs for studied Case 1 and Case 2.

References	Components	Costs	Total (€)	Operating maintenance (€)
Market research	Pellet boiler	2750 €	2750	100
Market research	Water buffer tank	1300 €	1300	6.5
Latium region price list 2012 CODES A.11.02.1.c1 A.11.02.1.c2	Thermal insulation for external walls (Polyiso)	40.16 €/m ² (up to 2 cm) 2.83 €/m ² (for additional cm)	8393	—
Latium region price list 2012 CODE E.1.17.4	Solar collector	516.46 €/m ²	1549.38	—
Market research	Water tank	1250 €	1250	7.74
Latium region price list 2012 CODE A.16.01.a-b-c-d	Transparent enclosures	380 €/m ²	702	—
Total costs Case 1			22645	127
Total costs Case 2			6850	127

TABLE 18: Costs for energy consumption (Case 1 and Case 2).

Energy consumption before installing biomass boiler and solar collector			
	Consumption (kWh/year)	Cost of methane (€/kWh)	Total (€/year)
Case 1			
Heating + DHW	20899.8	0.093	2105.9
Case 2			
Heating + DHW	12148.2	0.093	1129.78
Energy consumption after installing biomass boiler and solar collector			
	Consumption (kWh/year)	Pellet cost (€/kWh)	Total (€/year)
Heating + DHW	12148.2	0.058	704

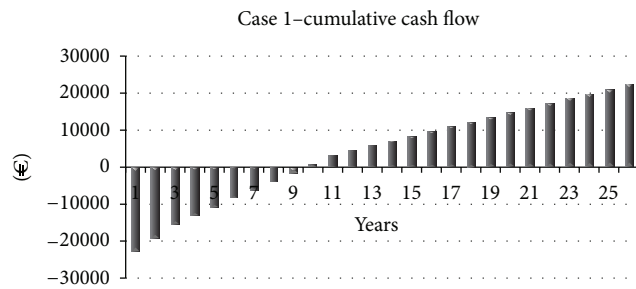


FIGURE 1: Trend of the cumulative cash flow for Case 1.

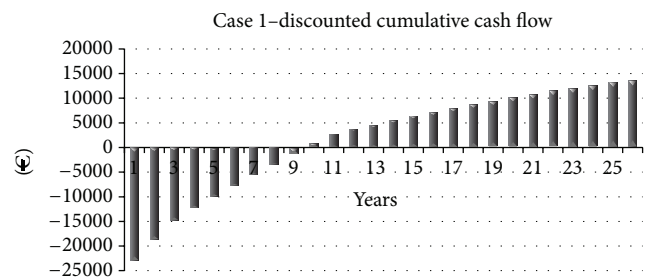


FIGURE 2: Trend of discounted cumulative cash flow for Case 1.

It can be easily seen that the payback period (PP) of the investment is 9 years for Case 1 and 13 for Case 2.

The net present value (NPV) has been evaluated using [3]

$$\begin{aligned}
 \text{NPV} &= \sum_{t=1}^N \frac{CF_t^*}{(1+r)^t} - C_0 \\
 &= \frac{P_1 - C_1}{(1+r)^1} + \dots + \frac{P_N - C_N}{(1+r)^N} - C_0,
 \end{aligned} \quad (6)$$

where N is the lifetime of the investment, considered equal to 20 years.

The discounted payback period (DPP) can be observed in Figures 5 and 6.

The internal rate of return (IRR) can be calculated through the following conditions:

$$\begin{aligned}
 \text{NPV} &= \sum_{t=0}^N \frac{CF_t^*}{(1+\text{IRR})^t} = 0, \\
 \text{PI} &= \frac{\sum_{t=0}^N (P_t / (1+\text{IRR})^t)}{\sum_{t=0}^N (C_t / (1+\text{IRR})^t)} = 1.
 \end{aligned} \quad (7)$$

The values of the IRR can be observed in Figures 7 and 8.

TABLE 19: Table of the benefits for studied Case 1 and Case 2.

Benefits	€/year	Period
Italian renewable heat incentive for biomass boiler	907.2	2 years
Italian renewable heat incentive for solar collector	510	2 years
65%-tax deduction—thermal insulation for external walls—Case 1	545.55	10 years
65%-tax deduction—transparent enclosures—Case 1	481.13	10 years
Annual cost saving for energy production—Case 2	425.2	
Annual cost saving for energy production—Case 1	1401.3	

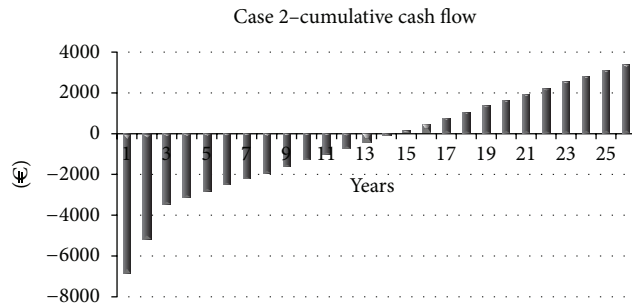


FIGURE 3: Trend of cumulative cash flow for Case 2.

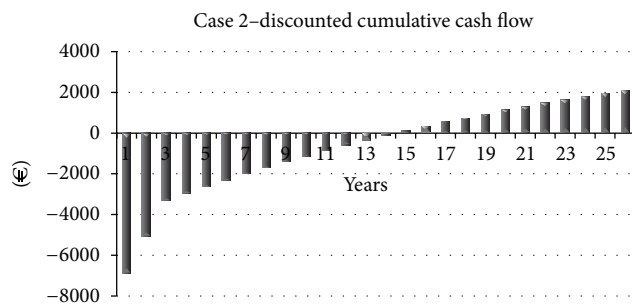


FIGURE 4: Trend of discounted cumulative cash flow for Case 2.

The profitability index has been calculated using the following:

$$\begin{aligned}
 PI &= \frac{\sum_{t=0}^N (P_t / (1+r)^t)}{\sum_{t=0}^N (C_t / (1+r)^t)} \\
 &= \frac{P_0 / (1+r)^0 + \dots + P_N / (1+r)^N}{C_0 / (1+r)^0 + \dots + C_N / (1+r)^N}.
 \end{aligned} \quad (8)$$

The main financial parameters are summarized in Table 20.

4. Conclusion

Two analyses have been carried out in order to assess the economical feasibility of biomass boiler plants in standard Italian residential buildings located in Viterbo. The first case studied concerns a not well thermally insulated building for which the following actions have been considered: energy efficiency improvement through insulation of the external walls and replacement of the transparent enclosures; installation of a

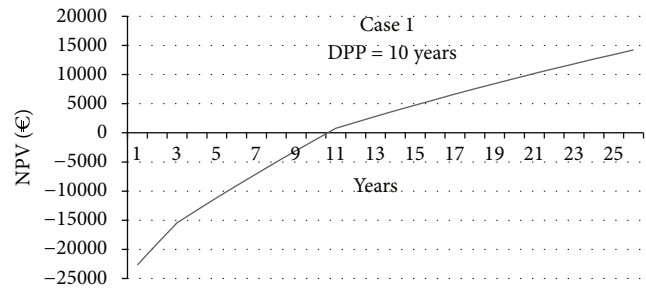


FIGURE 5: Trend of NPV depending on time for Case 1.

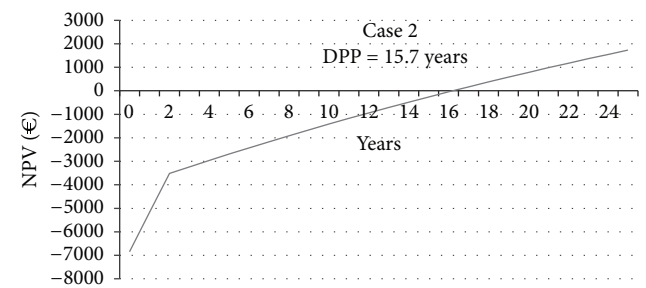


FIGURE 6: Trend of NPV depending on time for Case 2.

TABLE 20: Main financial indicators for both Case 1 and, Case 2.

Case 1	
Lifetime of the investment	20 years
PP	9 years
NPV	10170.11 €
DPP	10 years
IRR	7.5%
PI	1.41
Case 2	
Lifetime of the investment	20 years
PP	14 years
NPV	782.12 €
DPP	15.7 years
IRR	3.7%
PI	1.08

solar collector to supply DHW; and installation of a pellet boiler to provide space heating and DHW if needed. The second case studied involves the same thermally insulated

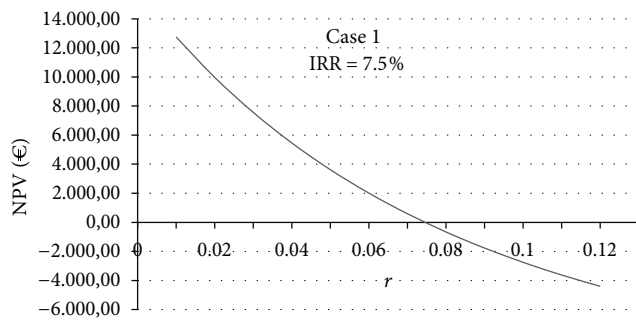


FIGURE 7: IRR for Case 1.

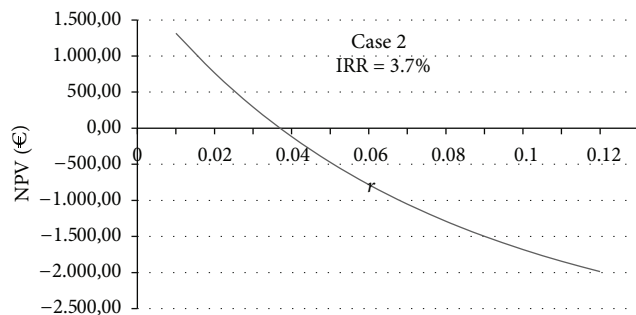


FIGURE 8: IRR for Case 2.

building for which the actions concern the solar collector and pellet boiler installations only.

All the installations fulfil the technical requirements set by the Italian Renewable Energy for Heating and Cooling Support scheme (Decree 28th December 2012) and 65% tax deduction (Legislative Decree no. 63 of 6th June 2013).

The supporting measures permit us to obtain good economic indicators for Case 1 which represents the condition with the highest investment costs. This is possible especially thanks to the 65% tax deduction and to the consumption reduction due to the energy efficiency improvement of the building.

In both studied cases, the major advantages are due to the energy and economic saving achieved with solar collector and pellet boiler installation compared to the use of the methane boiler.

However, the economic subsidy represents a fundamental tool for the payback period reduction and the dissemination of renewable energy sources for heating purposes and domestic hot water supply.

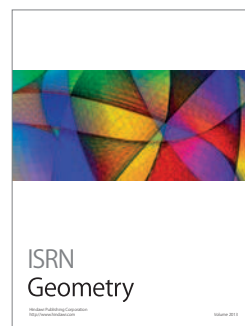
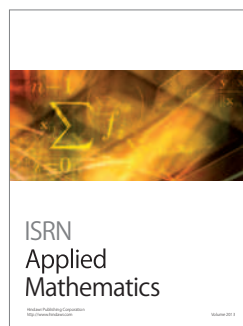
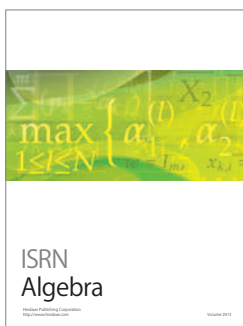
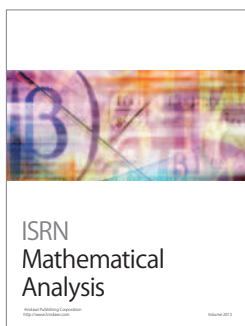
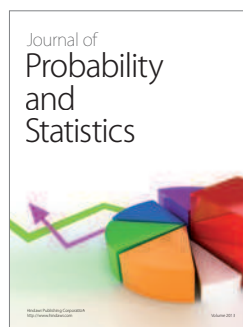
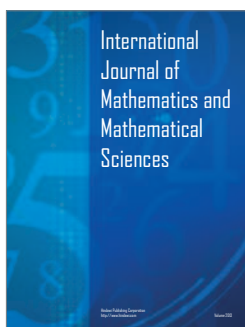
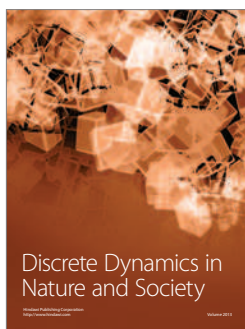
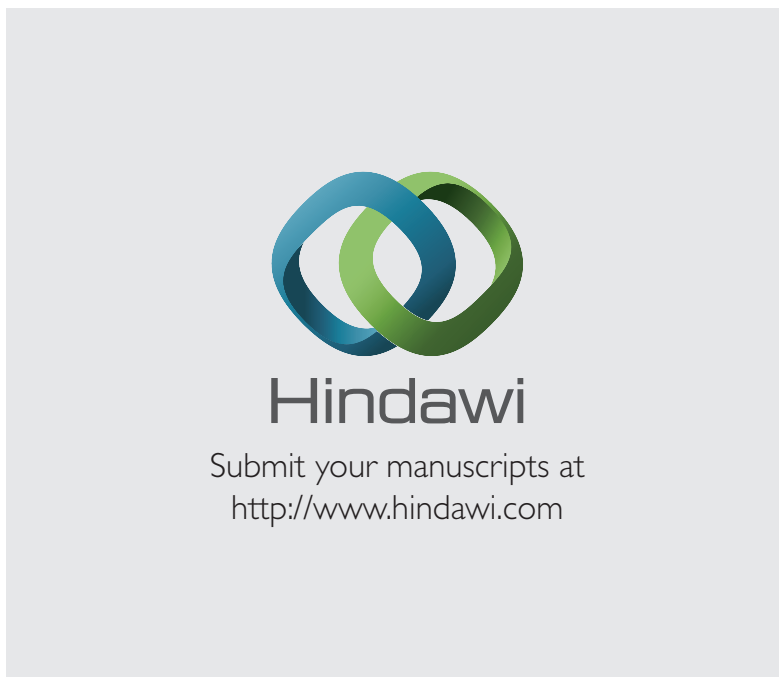
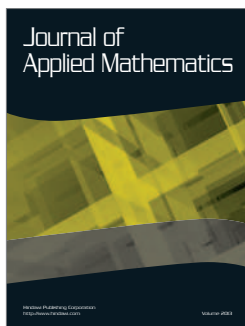
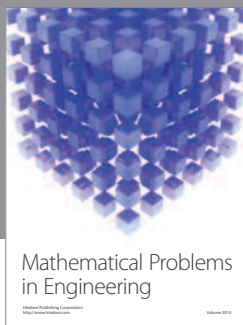
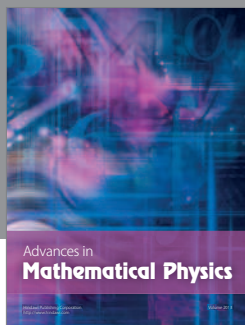
Acknowledgment

Ming Li acknowledges the support in part by the National Natural Science Foundation of China under the project Grant numbers 61272402, 61070214, and 60873264.

References

- [1] S. Cocchi, S. Castellucci, and A. Tucci, "Modeling of an air conditioning system with geothermal heat pump for a residential building," *Mathematical Problems in Engineering*, vol. 2013, Article ID 781231, 6 pages, 2013.
- [2] M. Carlini and S. Castellucci, "Efficient energy supply from ground coupled heat transfer source," in *Proceedings of the ICCSA*, vol. 6017 of *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 177–190, 2010.
- [3] E. M. Mosconi, M. Carlini, S. Castellucci, E. Allegrini, L. Mizzelli, and M. Arezzo di Trifiletti, "Economical assessment of large scale photovoltaic plants: an Italian case study," in *Proceedings of the ICCSA*, vol. 7972 of *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 160–175, 2013.
- [4] European Directive 2009/28/EC.
- [5] M. Carlini, S. Castellucci, S. Cocchi, and A. Manzo, "Waste wood biomass from pruning of Urban Green in viterbo town: energy characterization and potential uses," in *Proceedings of the ICCSA*, vol. 7972 of *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 245–255, 2013.
- [6] A. Di Carlo, D. Borello, and E. Bocci, "Process simulation of a hybrid SOFC/mGT and enriched air/steam fluidized bed gasifier power plant," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 5857–5874, 2013.
- [7] A. Di Carlo, E. Bocci, and V. Naso, "Process simulation of a SOFC and double bubbling fluidized gasifier power plant," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 532–542, 2013.
- [8] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresource Technology*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002.
- [9] E. Biagini, F. Barontini, and L. Tognotti, "Devolatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR technique," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 13, pp. 4486–4493, 2006.
- [10] A. Di Carlo, E. Bocci, and A. Dell'Era, "Comparison by the use of numerical simulation of a MCFC-IR and a MCFC-ER when used with syngas obtained by atmospheric pressure biomass gasification," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7976–7984, 2011.
- [11] A. T. Wijayanta, M. Saiful Alam, K. Nakaso, J. Fukai, and M. Shimizu, "Optimized combustion of biomass volatiles by varying O_2 and CO_2 levels: a numerical simulation using a highly detailed soot formation reaction mechanism," *Bioresource Technology*, vol. 110, pp. 645–651, 2012.
- [12] Z. Li, W. Zhao, R. Li, Z. Wang, Y. Li, and G. Zhao, "Combustion characteristics and NO formation for biomass blends in a 35-ton-per-hour travelling grate utility boiler," *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 7, pp. 2278–2283, 2009.
- [13] S. Sethuraman, C. V. Huynh, and S.-C. Kong, "Producer gas composition and NO_x emissions from a pilot-scale biomass gasification and combustion system using feedstock with controlled nitrogen content," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 2, pp. 813–822, 2011.
- [14] W. Heschel, L. Rweyemamu, T. Scheibner, and B. Meyer, "Abatement of emissions in small-scale combustors through utilisation of blended pellet fuels," *Fuel Processing Technology*, vol. 61, no. 3, pp. 223–242, 1999.
- [15] D. Monarca, A. Colantoni, M. Cecchini, L. Longo, M. Carlini, and A. Manzo, "Energy characterization and gasification of biomass derived by hazelnut cultivation: analysis of produced syngas by gas chromatography," *Mathematical Problems in Engineering*, vol. 2012, Article ID 102914, 9 pages, 2012.
- [16] A. Monarca, M. Cecchini, A. Colantoni, and A. Marucci, "Feasibility of the electric energy production through gasification processes of biomass: technical and economic aspects," in *Proceedings of the ICCSA*, vol. 6785 of *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 307–315.

- [17] M. Citterio, B. Dipietra, and F. Margiotta, “Recupero Energetico dell’Edilizia Sociale, Potenzialità e opportunità, il caso di edifici ATC di Biella,” VIII Congresso Nazionale CIRIAF—Sviluppo Sostenibile e Tutela dell’Ambiente e della Salute Umana, 2008.
- [18] Italian Regulation, Legge 373/76.
- [19] M. Villarini, M. Limiti, and R. Impero Abernavoli, “Overview and comparison of global concentrating solar power incentives schemes by means of computational models,” in *Proceedings of the ICCSA*, vol. 6785 of *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 258–269, 2011.
- [20] Italian Regulation, D.M. 28 dicembre 2012.
- [21] European Directive 2009/28/EC.
- [22] European Directive 2002/91/EC.
- [23] European Directive 2010/31/EC.
- [24] European Directive 2012/27/EU.
- [25] Italian Regulation, Legge 10/91.
- [26] Italian Regulation, Decreto Legislativo 192/05.
- [27] Italian Regulation, Decreto Legislativo 311/06.
- [28] Italian Regulation, Decreto Legislativo 59/09.
- [29] Italian Regulation, D.M. 26 giugno 2009.
- [30] Italian Regulation, D.M. 22 novembre 2012.
- [31] Italian Regulation, D.P.R. 412/1993.
- [32] M. Carlini, S. Castellucci, E. Allegrini, and A. Tucci, “Down-hole heat exchangers: modelling of a low-enthalpy geothermal system for district heating,” *Mathematical Problems in Engineering*, vol. 2012, Article ID 845192, 11 pages, 2012.
- [33] Software DOCET Manual.
- [34] Italian Regulation, Decreto legge 4 giugno 2013, n. 63.



Parametric experimental tests of steam gasification of pine wood in a fluidized bed reactor

L. Vecchione,¹ M. Moneti,¹ S. Cocchi,¹ M. Villarini,¹ M. Sisinni,² A. Micangeli²

¹DAFNE, Tuscia University, Viterbo, Italy; ²Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale, Sapienza University, Roma, Italy

Abstract

Among Renewable Energy Sources (RES), biomass represent one of the most common and suitable solution in order to contribute to the global energy supply and to reduce greenhouse gases (GHG) emissions. The disposal of some residual biomass, as pruning from pine trees, represent a problem for agricultural and agro-industrial sectors. But if the residual biomass are used for energy production can become a resource. The most suitable energy conversion technology for the above-mentioned biomass is gasification process because the high C/N ratio and the low moisture content, obtained from the analysis. In this work a small-pilot bubbling-bed gasification plant has been designed, constructed and used in order to obtain, from the pine trees pruning, a syngas with low tar and char contents and high hydrogen content. The activities showed here are part of the activities carried out in the European 7FP UNIFHY project. In particular the aim of this work is to develop experimental test on a bench scale steam blown fluidized bed biomass gasifier. These tests will be utilized in future works for the simulations of a pilot scale steam fluidized bed gasifier (100 kWth) fed with different biomass feedstock. The results of the tests include produced gas and tar composition as well gas, tar and char yield. Tests on a bench scale reactor (8 cm I.D.) were carried out varying steam to biomass ratio from 0.5, 0.7 and 1 to 830°C.

Introduction

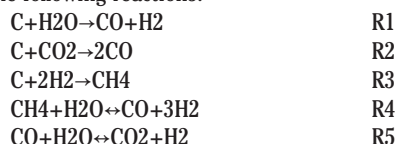
Nowadays biomass represents an important renewable energy resource because they are present in various form and species in all parts of the world. Their use allows to not increase the carbon dioxide concentration ^[1], in fact the carbon dioxide emissions quantity during their use is the same of the quantity that the biomass has absorbed

from the atmosphere during the cycle life ^[1]. In this way biomass represents one of the most common and suitable solution in order to contribute to the global energy supply and to reduce greenhouse gases (GHG) emissions. Another important feature is represented by a major economic independence from fossil fuels increasing in this way the economy and the development of the agriculture sector of the territory. The disposal of some residual biomass, as pruning from pine trees, represent a problem for agricultural and agro-industrial sectors. But if the residual biomass are used for energy production can become a resource. One of the promising technologies which utilizes the biomass wastes is biomass gasification. The gasification of lignocellulosic biomass is one of the most thermo-chemical conversions technologies developed because it offers high conversion efficiency ^[2]. It is one of the strategies for exploitation of renewable fuels and power generation. Biomass gasification converts the biomass wastes into clean fuel gases and biofuels. There are two main categories of gasifier, fixed bed and fluidized bed. The most suitable energy conversion technology for the above-mentioned biomass is gasification process ^[3] ^[4] because the high C/N ratio and the low moisture content, obtained from the analysis. The gasification plants are able to have a primary role in the world system because the electric production is constant and is not necessary any energy storage system, the emissions quantity is controlled, and the energy production is not subjected to aleatory events (as cloud cover or strong winds).

After the gasification process the biomass is transformed in syngas, composed by hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and methane, with tar, and a solid residue as char and ash.

Furthermore, steam gasification, as the method chosen to gasify biomass in the present work, has other advantages because (i) it produces a gas with higher heating value, (ii) it reduces the diluting effect of N₂ from air and (iii) eliminates the need for an expensive oxygen plant when both air and oxygen are used as gasification mediums ^[5].

The product distribution varies with the biomass used and the gasification temperature. These differences for the H₂, CO and CO₂ contents in the gas product decrease when the temperature increases to 830°C at which point a gas composition similar for all types of biomass tested is obtained by the achievement of equilibrium in the water-gas shift reaction ^[6]. The proposed gasification was based on the following reactions:



But one of the major problems encountered in gasification processes is the tar formation, which reduces the efficiency of gas production and interferes with the equipment operation. Various methods have been investigated to eliminate or reduce the tar formation ^[5, 6]. Tar are defined as all organic contaminants with a molecular weight larger than benzene. Tar removal technologies can broadly be divided into two approaches; hot gas cleaning after the gasifier and

Correspondence: Luigi Vecchione, DAFNE, Tuscia University, Via San Camillo de Lellis, 01100 Viterbo, Italy
E-mail: l.vecchione@unitus.it

Key words: steam gasification, pine wood, Renewable Energy Sources

Copyright L. Vecchione et al., 2013

Licensee PAGEPress, Italy

Journal of Agricultural Engineering 2013; XLIV(s1):e116

doi:10.4081/jae.2013.(s1):e116

This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Noncommercial License (by-nc 3.0) which permits any noncommercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and source are credited.

treatments inside the gasifier [2]. The different approaches of the second one are a proper selection of operating parameters, use of bed additive/catalyst, and gasifier modifications. The operating parameters such as temperature, gasifying agent, steam to biomass ratio, etc. play an important role in formation and decomposition of tar; using some active bed additives such as dolomite, olivine, char, etc. inside the gasifier can be facilitated the tar reforming. If the gasifier bed is well designed and operated, it can produce a very clean gas with respect to the end user application, eliminating the use of downstream secondary steps. In this work a small-pilot bubbling-bed gasification plant has been designed, constructed and used in order to obtain, from the pine trees pruning, a syngas with low tar and char contents and high hydrogen content. The activities showed here are part of the activities carried out in the European 7FP UNIFY project. The UNIFY project includes an innovative fluidized bed gasifier with catalytic filter in the freeboard of the reactor allowing steam reforming process of tar with high temperature keeping high thermic efficiency; it allows to resolve the problem of the high pollutants emissions producing a syngas with high purity and rich of hydrogen. In particular the aim of this work is to develop experimental test on a bench scale steam blown fluidized bed biomass gasifier. These tests will be utilized in future works for the simulations of a pilot scale steam fluidized bed gasifier (100 kWth) fed with different biomass feedstock..

Experimental facility

The installation of the bench scale facility used in this work is shown in Figure 1.

Its major components are: a solid fuel feeding system, a fluidized bed gasifier, a gas cooling system, and metering and analyzing systems for the off-gases. The fluidized bed gasifier consists of an

austenitic stainless steel cylindrical vessel of internal diameter 80 mm fitted with stainless steel porous distributor plate, designed to allow a good gas distribution at all temperatures. In particular a sintered stainless steel plate is used. The pressure drops through this plate are higher than 40 % of those through the fluidized bed yet at ambient temperature, in order to guarantee a uniform gas distribution at every temperature. The entire reactor is located in a cylindrical electric furnace provided with temperature and heating rate control systems. Temperature within the reactor is measured by means of two thermocouples, one immersed in the bed and the other located under the distributor. The bed inventory is olivine sand. Fluidized gas is a mix of steam and nitrogen: the flowrate of steam is set to obtain the desired steam to biomass ratio while nitrogen is added to guarantee a superficial velocity equal to two times of the minimum fluidization velocity. Water for the generation of steam is fed to an electrically heated boiler by means of a peristaltic pump at a constant flow rate. The biomass feeding system is designed to properly deliver the biomass inside the bubbling bed. During the start-up, the entire raw gas generated by biomass gasification feeds a torch to be completely burned. When gasification process reaches the steady state condition a heated ceramic filter assures that no fine particles. For each run the permanent gas yield was measured by means of a volumetric gasmeter, after separation of the condensate (water and organic phases) in a cold bath of isopropanol (-10°C). The flow rate of the slipstream was controlled by a needle valve. The TAR was measured after each test by means of Agilent GC-MS. Gas products were analysed by Varian micro-GC.

Process description and results

Tests on a bench scale reactor (8 cm I.D.) were carried out varying

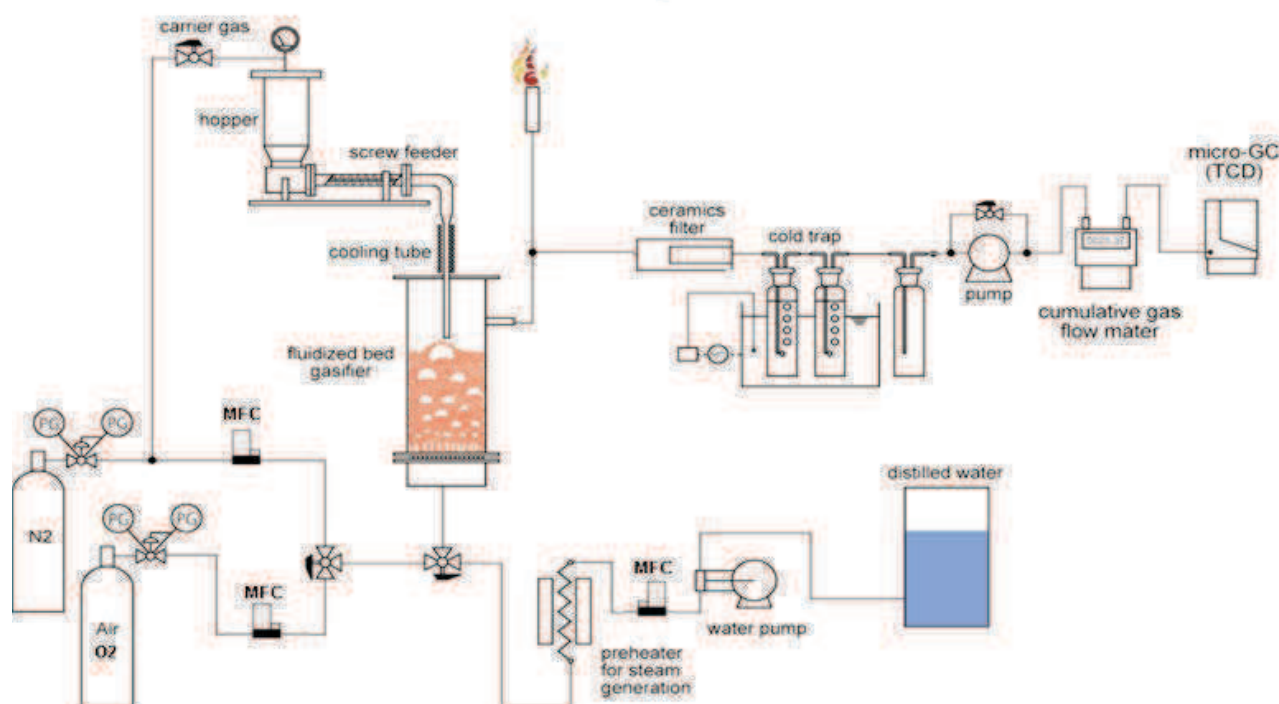


Figure 1. Experimental Facility

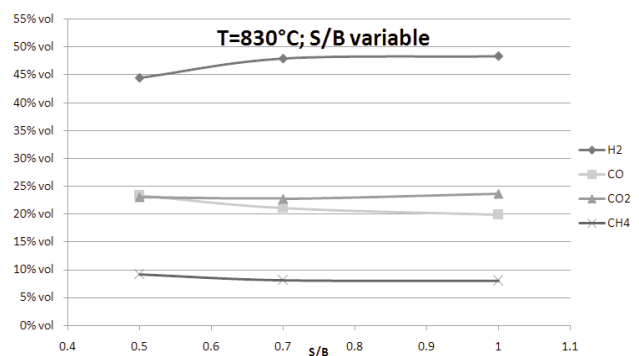


Figure 2. The effect of the steam/biomass ratio on the product distribution

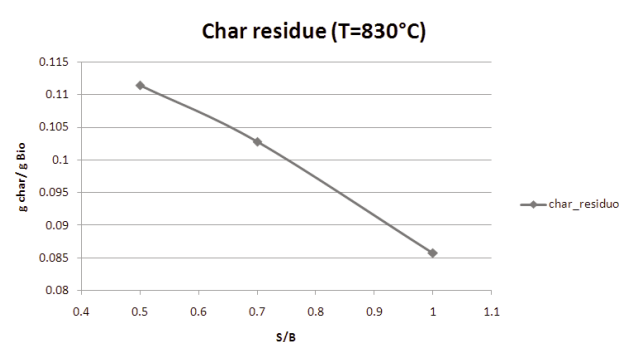


Figure 3. The effect of the steam/biomass ratio on the char residue

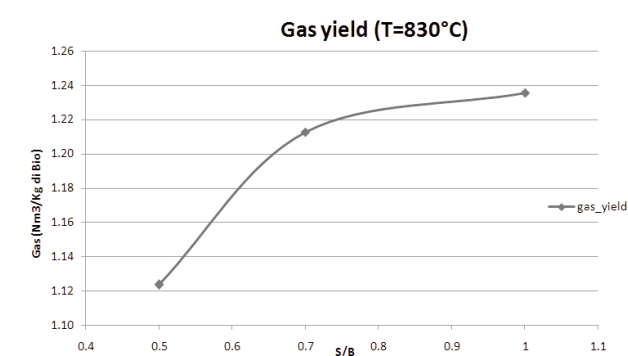


Figure 4. The effect of the steam/biomass ratio on the gas yield

Table 1. Biomass Analysis

Type	Black Pine wood
Status	Raw
Moisture (wt %)	11
Ash (wt %)	0.5
Carbon (wt %)	49.1
Hydrogen (wt %)	6.36
Oxygen (wt %)	44.3
Particle size (mm)	1-2
Particle Density (kg/m ³)	510

Table 2. Operating test

Biomass Flow Rate (g/h)	134
Operative Temperature (°C)	830
Wind Box Temperature (°C)	450
Vaporize Temperature (°C)	200
S/B	0.5; 0.7; 1

Table 3. Results of the tests at different S/B ratios.

T = 830 °C						
S/B	Char (g/gbio)	Gas (Nm3/kg bio)	H2 (%)	CO (%)	CO2 (%)	CH4 (%)
0,5	0,111439162	1,12	0,444323	0,233874	0,230027	0,091777
0,7	0,102801161	1,21	0,479298	0,21113	0,228083	0,081488
1	0,085758049	1,24	0,48372	0,199323	0,236447	0,080509

steam to biomass ratio from 0.5, 0.7 to 1 fixing the temperature at 830 °C. The results of the tests include produced gas and tar composition as well gas, tar and char yield, the wood-gas LHV and process efficiency. Below a preliminary biomass analysis is reported in Table 1, together with average particle size and density.

The main operation parameters are shown in Table 2. The variables studied have been the gasification temperature, and steam/biomass ratio. During tests the temperature was set at 830°C, to assess the effects of the steam to biomass ratio variation and to evaluate the best operative conditions in order to produce high quantity of hydrogen and low tar and char content.

The conversion of char increases with the S/B ratio, as can be seen from Figure 3. Residual char was varied between 0.11 and 0.08 g/gbio, therefore increases the rate of gas flow product (this is due to an increase in steam). By the formula R1 it is observed that this also increases the production of hydrogen. Instead for the R5 consumption CO which then decreases, as seen from table 3. The CH4 decreases for the reforming R4. The CO2, on the other hand, remains constant because of balance of R5 and R2.

In the table below the effect of steam/biomass ratio on the analysed TARs (Benzene, Xylene, Styrene, Toluene, Naphtalene) is shown.

At this temperature varying the steam to biomass ratio, the total amount of TARs (for Nm3 of syngas) remains practically unchanged.

Bibliography

- Orecchini, F., Bocci, E.: Biomass to hydrogen for the realization of closed cycles of energy resources. *Energy*. 32, 1006–1011 (2007).
- Devi, L., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.: A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*. 24, 125–140 (2003).
- Wang, L., Weller, C.L., Jones, D.D., Hanna, M.A.: Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and Bioenergy*. 32, 573–581 (2008).

4. Alauddin, Z.A.B.Z., Lahijani, P., Mohammadi, M., Mohamed, A.R.: Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14, 2852–2862 (2010).
5. Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I.: The study of reactions influencing the biomass steam gasification process☆. *Fuel*. 82, 835–842 (2003).
6. Herguido, J., Corella, J., Gonzalez-Saiz, J.: Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. *Industrial & engineering chemistry research*. 31, 1274–1282 (1992).
7. Turn, S., Kinoshita, C., Zhang, Z., Ishimura, D., Zhou, J.: An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 23, 641–648 (1998).

Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse wastes

Sonia Castellucci,¹ Silvia Cocchi,² Elena Allegrini,² Luigi Vecchione²

¹CIRDER, Università degli Studi della Tuscia, Italy; ²DAFNE, Università degli Studi della Tuscia, Italy

Abstract

The use of renewable energy is becoming increasingly necessary in order to address the global warming problem and, as a consequence, has become an high priority for many countries. Biomass is a clean and renewable energy source with growing potential to replace conventional fossil fuels. Among biomass, residual and waste ones represent a great resource for energy generation since they permit both to eliminate a possible waste and to produce energy. In the present work, the case of slaughterhouse wastes (SHWs) has been investigated. Anaerobic digestion is nowadays considered as one of the most important and sustainable conversion technology exploiting organic matter and biodegradable wastes. Biogas results from this bio-chemical process and mainly consists of methane and carbon dioxide, leading to produce thermal energy and/or electricity. In this paper, the European Regulations on animal by-products (ABPs) are described, and some previous study on anaerobic digestion and co-digestion of ABPs - more precisely SHWs - are considered and compared in order to fix a starting point for future tests on their co-digestion in a micro-scale pilot digester. This is to define optimal feed ratio values which ensure an increasing content of methane in the outgoing biogas.

Introduction

Renewable Energy Sources are increasingly used in order to reduce fossil fuels consumption and consequently those problems linked to global warming (N.L. Panwar *et al.*, 2011). Nowadays, biomass are one of the most widespread sources which can be efficiently used to produce energy in different ways (P. McKendry, 2002). Among them, Anaerobic Digestion (AD) is one of the most interesting energy conversion methods. It involves bacterial fermentation and permits the

organic matter decomposition in an oxygen free environment (A. J. Ward *et al.*, 2008). Biogas -primarily consisting of methane (40 - 70%) and carbon dioxide with traces of other gases- derives from AD process (T. Abbasi *et al.*, 2012).

AD leads to several applications and involve different categories of feedstock, *e.g.* industrial and municipal waste-waters, agricultural, municipal, food industry wastes and plant residues. An attractive subject is the possible use on Animal By-Products (ABPs) too (A.J. Ward *et al.*, 2008).

In the present paper, the European Regulations No 1069/2009 and No 142/2011 on ABPs are carefully described in order to identify which animal by-products can be used for biogas production. Furthermore several studies on SHWs anaerobic digestion and co-digestion have been considered and compared in order to fix a starting point for future laboratory tests. This plays a fundamental role if the slaughterhouse wastes produced in the Province of Viterbo have to be reused in a sustainable way by producing energy.

Current regulations on animal by-products

ABPs result from the slaughter of animals for human consumption, the production of dairy products, the disposal of dead animals and during disease control measures. Regardless of their origin, ABPs not intended for human consumption can determine a potential risk to public and animal health and to the environment. The disposal of all ABPs could lead to unbearable costs and risks for the environment which consequently need to be reduced. This problem might be successfully overcome by producing energy with ABPs in a sustainable way. (Regulation EC No 1069, 2009).

The Regulation (EC) No 1069/2009 of the European Parliament and of the Council lays down health rules with specific regard to ABPs and derived products not intended for human consumption. According to the law, ABPs are distinguished in three categories, depending upon the risk they pose towards human, animals and environment, and establishes their potential application (Table 1). Furthermore the corresponding treatments and uses for the treated ABPs categories are defined (Bayr *et al.*, 2012a).

According to the above-mentioned regulation, the use in AD plants is allowed for Category 2 after or without pressure sterilisation - depending on the type of ABPs - and Category 3. For "pressure sterilisation" it is meant the processing of ABPs, after reduction in particle size smaller than 50 mm, to a minimum temperature of 133°C for at least 20 minutes and at an absolute pressure of at least 3 bar (Regulation EC No 1069/2009).

Actually in the Commission Regulation (EU) No 142/2011, implementing Regulation (EC) No 1069/2009, some uses for biogas production are considered for those products derived from processing materials belonging to Category 1. In more detail, the latter products could be transformed into biogas; nevertheless, the digestion residues must be disposed by incineration or co-incineration, as Category 1 materials. If Category 1 materials are subjected to Alkaline hydrolysis pre-treatment, they could be transformed in a biogas plant and subsequently combusted

Correspondence: Silvia Cocchi, DAFNE, Università degli Studi della Tuscia, via San Camillo de Lellis snc, 01100 Viterbo (VT), Italy.
Tel. +39.0761.401343.
E-mail: silvia.cocchi@unitus.it

Key words: anaerobic digestion, biogas, slaughterhouse wastes, animal by-products.

©Copyright S. Castellucci *et al.*, 2013
Licensee PAGEPress, Italy
Journal of Agricultural Engineering 2013; XLIV(s1):e104
doi:10.4081/jae.2013.(s1):e104

This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Noncommercial License (by-nc 3.0) which permits any noncommercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and source are credited.

rapidly at a minimum of 900°C, followed by rapid chilling (quenching), but the transformation shall take place on the same site as the processing and in a closed system. Additionally in the case of high pressure hydrolysis pre-treatment, the product derived from Category 1 material could be used for biogas production, but the whole process must take place on the same site and in a closed system; the biogas produced must be combusted rapidly in the same plant as above explained for the alkaline hydrolysis case. Whereas the products derived from Category 2 and 3 processing can be used for biogas production without restrictions (Commission Regulation (EU) no 142, 2011).

According to Commission Regulation (EU) no 142/2011, a biogas plant must be equipped with a pasteurisation/hygienisation unit, which cannot be by-passed for ABPs or derived products introduced with a maximum particle size of 12 mm before coming into the unit. Nevertheless this unit is not mandatory if the ABPs are processed with the pre-treatments indicated in the Regulation for the specific categories and for some particular ABPs belonging to Category 2 and 3. In Table 2 some pre-treatments are reported.

Anaerobic digestion of SHWs

As indicated in EC 1069/2009, AD represents a treating possibility for ABPs, in order to decrease the environmental impact and to produce energy from biogas for local uses. In this sense, AD is considered an interesting alternative for waste management (Banks and Wang, 1999). Furthermore, digestion effluents can be used as fertilizers in agriculture (Mata-Alvarez *et al.*, 2000; Salminen *et al.*, 2001; Zhang and Banks, 2012).

SHWs represent potentially an excellent substrate for anaerobic digestion because of their high content of lipids and proteins (Hejnfelt

and Angelidaki, 2009). However, different studies have proved that the AD of these wastes is practicable only for low organic loading rate (OLR) and hydraulic retention time (HRT) (Salminen and Rintala, 2002) and is particularly prone to failure because of the production of inhibitory compounds: ammonia, volatile fatty acids (VFAs) and long chain fatty acids (LCFAs) (Salminen and Rintala, 2002a; Bayr *et al.*, 2012b; Hejnfelt and Angelidaki, 2009; Edstrom *et al.*, 2003; Masse *et al.*, 2002; Broughton *et al.*, 1998; Lokshina *et al.*, 2003).

Co-digestion of SHWs with other biomass, containing low content of nitrogen and/or lipids, permits to improve the process stability and methane production (Bayr *et al.*, 2012a; Salminen *et al.*, 2003; Rosenwinkel and Meyer, 1999).

A two-phase digestion system might represent an alternative solution leading to increase process efficiency, solid reduction, chemical oxygen demand (COD) removal and conversion in biogas (Wang and Banks, 2003; Banks and Wang, 1999).

Several tests were carried out in order to obtain a profitable AD process for biogas production. Thus, evaluations on different parameters variation were investigated as follows: pressure and temperature increases in AD processes or in pre-treatments, but without good results (Cuestos *et al.*, 2010); an increase of lipids or a change of the bacterial community structure, with discrete results (Palatsi *et al.*, 2011). Other studies evaluated the saponification of lipids in SHWs during pre-treatments and the use of ethanol biodegradation: a biogas improvement and, in some cases, the kinetic reactions were shown. However, the results are not enough clear to ensure the success of the process (Battimelli *et al.*, 2009; Battimelli *et al.*, 2010). Other studies concern the effects of influent flow rate variation on biogas production improvement both in BATCH anaerobic digesters (Resch *et al.*, 2006) and in continuously stirred tank reactors (CSTRs) (Marcos *et al.*, 2012).

Table 1. ABPs classification and allowed uses for biogas production according to Regulation (EC) No 1069/2009 of the European Parliament

Category	Animal by-products	Biogas production
1	All body parts of the following animals: suspected of being infected by a TSE; pet, zoo and circus animals; animals used for experiments; wild animals if suspected of being infected with diseases communicable to humans or animals; contained specified risk material. ABPs derived from animals submitted to illegal treatments or containing residues of other substances and environmental contaminants. ABPs collected during waste-water treatments of plants processing Category 1 material or risk material. Catering wastes from means of transport operating internationally. Mixture of Category 1 with Category 2 or 3 material	Not allowed. Allowed after specific pre-treatments, but provided the digestion residues are disposed of by incineration and co-incineration
2	Manure and digestive tract content; ABPs collected during waste-water treatments of plants processing Category 2 material or from slaughterhouses. ABPs containing residues of authorised substances. ABPs declared unfit for human consumption due to the presence of foreign bodies. ABPs imported from a third country and fail to comply with Community veterinary legislation. Animals or parts (different than Category 1 and 3) that slaughtered or killed other than for human consumption, fetuses, oocytes, embryos and semen not for breeding purposes; dead-in-shell poultry. Mixture of Category 2 with 3 material. ABPs other than Category 1 or 3	Allowed after pressure sterilisation or in biogas plant with pasteurisation and hygienisation unit. Allowed without pre-treatments only for specific ABPs of this Category
3	Carcases and parts of animals slaughtered or, in the case of game, fit for human consumption but not intended for this use for commercial reasons. Carcasses and the following parts of animal slaughtered or game killed for human consumption: parts unfit for human consumption according to Community legislation, heads of poultry, hides, skins, horns, feet, pig bristles, feathers. ABPs from poultry or lagomorphs slaughtered on the farm. Bloods of animals slaughtered in a slaughterhouse and considered fit for human consumption. ABPs arising from the production of products intended for human consumption. Products of animal origin, foodstuffs, pet food or feeding stuffs, no longer intended for human or animal consumption for commercial reasons. Blood, placenta, wool, feathers, hair, horns, hoof cuts and raw milk, aquatic animals, ABPs from aquatic animals. Eggs, egg by products, including egg shells. Adipose tissue from animals slaughtered in a slaughterhouse. Catering wastes	Allowed after pre-treatments 1 to 6 or 7 or in a plant with pasteurisation and hygienisation unit. Allowed without pre-treatments for specific ABPs if authorised by the competent authority

Mono and co-digestion of pig, poultry and cattle SHWs

Several studies reports experiments on AD of pig SHWs. Tests in BATCH reactor - at 35°C - measured the following methane productions: 428 dm³CH₄/kgVS (Bayr *et al.*, 2012a) and 580 dm³CH₄/kgVS (Rodriguez-Abalde *et al.*, 2011). Methane potentials of 225-619 dm³CH₄/kgVS were evidenced on different pig wastes - meat, bone flour, fat, blood, hair, meat, ribs, raw wastes - at 37 and 55°C in BATCH reactor (Hejnfelt and Angelidaki, 2009).

Experiment results on anaerobic mono-digestion in Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR) are not attended, but tests on co-digestion shows the following results: five fractions of rendering wastes with poultry, cattle, pig slaughterhouse wastes with a methane production of 717 dm³CH₄/kgVS at 35°C (Bayr *et al.*, 2012a); pig mixed SHWs with solid pig manure have a methane yield of 489 dm³CH₄/kgVS at 37°C (Hejnfelt and Angelidaki, 2009).

Experiments on mono-digestion of poultry SHWs in BATCH reactor shows a methane yield of 262-266 dm³CH₄/kgVS at 35°C (Bayr *et al.*, 2012a). Whereas tests in CSTRs evidences a methane production of 520-550 dm³CH₄/kgVS at 35°C (Salminen and Rintala, 2002) and 600-700 dm³CH₄/kgVS at 34°C (Cuestos *et al.*, 2008). The firsts values are obtained under mesophilic conditions in 2 dm³ CSTR operating with 0.8 kgVS/m³d with an HRT of 50 days.

A study on co-digestion of poultry SHWs with Organic Fraction of Municipal Solid Wastes (OFMSWs) - at 34°C, in CSTR - reveals a methane potential of 400-500 dm³CH₄/kg VS.

A methane yield of 460 dm³CH₄/kgVS is reported for poultry waste at 35°C (Rodriguez-Abalde *et al.*, 2011) and higher potential is obtained for offal: 210-910 dm³CH₄/kgVS at 35 and 55°C (Salminen *et al.*, 2003).

Experiments on mono-digestion of bovine SHWs in BATCH reactor shows a methane yield of 572 dm³CH₄/kgVS at 35°C (Bayr *et al.*, 2012a).

Methane yield of 270-350 dm³CH₄/kgVS have been measured during co-digestion of solid cattle and swine SHWs with fruit/vegetable wastes and solid cattle/swine manure; the test were carried out in mesophilic

conditions (35°C) in a CRST and showed that digestion with mixed substrates is better than with single substrates (Alvarez and Liden, 2008).

Methane yield of 400-500 dm³CH₄/kgVS has been measured during co-digestion of Poultry SHWs with organic fraction of municipal solid waste (OFMSW); the test were carried out in mesophilic conditions (34°C) in a CRST (Cuestos *et al.*, 2008; 2009; 2010). At the beginning of study carried out in 2008, initial problems with accumulation of digestion intermediates occurred, but after an acclimation at low organic loading the mixture could be treated. A dilution of slaughterhouse material with fresh water was used in order to reduce the ammonia concentration.

Methane yield of 400-430 dm³CH₄/kgVS have been measured during co-digestion of ABPs from meat processing industry with sewage sludge; the test were carried out in mesophilic conditions (35°C) in a CRST (Luste and Luostarinen, 2010).

Co-digestion of manure and rumen (Rosenwinkel and Mayer, 1999) and blood and rumen from cattle and pigs were studied in laboratory in a pilot-scale plant at 37°C and with heating pre-treatments (Edstrom *et al.*, 2003).

A study using fruit and vegetable wastes to improve the nutrient balance in sequencing batch anaerobic digestion was carried out by Bouallagui *et al.* (Bouallagui *et al.*, 2009).

Pitk *et al.* studied methane potential of category 2 and 3 SHWs rendering products: melt, decanter sludge, meat and bone meal, technical fat and flotation sludge from wastewater treatments; values in the range 390-978 dm³CH₄/kgVS were measured (Pitk *et al.*, 2012).

Pre-treatments effects on AD

Several studies evaluated the difference between the biogas production starting from treated and un-treated SHWs.

Some studies were carried out in batch reactor, at 55°C, and on different pig SHWs - meat, bone flour, fat, blood, hair, meat, ribs, raw

Table 2. Some of pre-treatments for ABPs before using in anaerobic digestion plants (Commission Regulation (EU) No 142, 2011)

Category	Uses in biogas plants	Treatments
1-2-3	Standard treatment 1: pressure sterilisation	Particles size ≤ 50 mm; T ≥ 133°C and pressure (absolute) ≥ 3 bar for at least 20 minutes
1-2-3	Standard treatment 2	Particles size ≤ 150 mm; T ≥ 100°C for at least 125 minutes, T ≥ 110°C for at least 120 minutes, T ≥ 120°C for at least 50 minutes
1-2-3	Standard treatment 3	Particles size ≤ 30 mm; T ≥ 100°C for at least 95 minutes, T ≥ 110°C for at least 55 minutes, T ≥ 120°C for at least 13 minutes
1-2-3	Standard treatment 4	Particles size ≤ 30 mm must be placed in a vessel with added fat: T ≥ 100°C for at least 16 minutes, T ≥ 110°C for at least 13 minutes, T ≥ 120°C for at least 3 minutes
1-2-3	Standard treatment 5	Particles size ≤ 20 mm must be heated until they coagulate and then pressed so that fat and water are removed from the proteinaceous material. The latter must then be heated: T ≥ 80°C for at least 120 minutes, T ≥ 100°C for at least 60 minutes
3	Standard treatment 6	Specific treatment for Category 3 animal by-products originating from aquatic animal or aquatic invertebrates only
3	Standard treatment 7	Other processing method authorised by the competent authority
1-2-3	Alternative treatments Alkaline hydrolysis process	Materials resulting from processing may be transformed in a biogas plant and subsequently combusted rapidly at a minimum of 900°C, followed by rapid chilling ('quenching'); for Category 1, the transformation into biogas shall take place on the same site as the processing and in a closed system;
1-2-3	Alternative treatment: High pressure hydrolysis biogas process After standard method 1.	In the case of starting material of Category 1, the entire process must take place on the same site and in a closed system and the biogas produced during the process must be combusted rapidly in the same plant at a minimum of 900 °C followed by rapid chilling (quenching)

wastes - subjected to the following treatments according to the European Regulation: pasteurization at 70°C for 1 hours, sodium alkali hydrolysis (50 or 100 g NaOH/kgVS), sterilization at 133°C and 300 kPa for 20 minutes; the results show that pre-treatments had no effect on methane yields (Hejnfelt and Angelidaki, 2009).

A methane potential of 351-381 dm³CH₄/kgVS was determined at 35°C, for AD of meat and bone meat (Wu *et al.*, 2009).

Conversely other studies show some effects of pre-treatments on AD. A potential biogas yield of 1.14 l biogas/gVS is measured for pasteurised SHWs (1 hour at 70°C) is shown, whereas for un-pasteurised ones it is 0.31 l biogas/g VS (the production is about fourfold in the pasteurised case) (Edstrom *et al.*, 2003). A growth in methane potential of about 14-18% is shown for the same pre-treatment with particle sizes lesser than 12 mm and applied to mixture of daily manure and biowastes and in mesophilic conditions (Paavola *et al.*, 2006).

Several pre-treatments were investigated in order to reduce the particle sizes and to promote the lipids solubilisation. An increase of hydrolysis rate was achieved through the following pre-treatments:

- saponification at different temperatures - 60, 120 and 150°C - for 30 minutes and AD tests in mesophilic and thermophilic conditions in batch reactor and on fatty SHWs; the best performances were observed for the treatment at 120 °C (Battimelli *et al.*, 2009;2010);
- enzymatic hydrolysis (Masse *et al.*, 2003)
- enzymatic bio-augmentation (Cirne *et al.*, 2006).

In order to prevent the LCFA inhibition some treatments were studied, such as the use of acclimated biomass (Cavaliere *et al.*, 2008), the supplement of adsorbent (biofibers or bentonite) (Palatsi *et al.*, 2009), the use of feeding strategies with sequential LCFA accumulation-degradation steps (Cavaleiro *et al.*, 2009).

Affes *et al.* evaluated different configurations for anaerobic mono-digestion for fat from cattle carcasses in mesophilic conditions (35°C). The system combines saponification wastes pre-treatments, AD in CSTR and solid recirculation. The studies are carried out with/without waste saponification pre-treatments (at 70°C for 60 minutes) and with/without digestate solid fraction recirculation. An enhancement on methane yield and COD degradation efficiency was achieved; the best performance was obtained in the reactor equipped with pre-treatments and recirculation. Indeed saponification enhances the emulsification and bioavailability of solid fatty residues, whereas recirculation minimizes the substrate wash out and induces the microbial community adaption to the treatment of the lipid/LCFA based substrates (Affes *et al.*, 2013).

Conclusions

The European Regulations describe carefully which SHWs could be used in AD plants and establishes potential applications without any restriction for category 3 only. As for category 2, some restrictions must be applied, whereas with regard to category 1 the use for biogas production is exceptional, complicated and permitted after specific pre-treatments only.

The analysis of different studies on AD of SHWs have shown that a good conclusion of the process can be achieved in mesophilic conditions, whereas it is considerably complicated in thermophilic conditions.

Furthermore co-digestion with other substrates determines better results than mono-digestion of SHWs.

As for pre-treatments effects on AD process, the results are debatable, since pre-treatments influence the biogas production yield according to some authors, whereas other authors demonstrate no effects on the process.

In order to exploit local SHWs by generating energy, future studies will concern co-digestion laboratory tests with different co-substrates. Nowadays, with specific regard to the Province of Viterbo, the following data on SHWs production are available: 2624,1 ton for cattle, 285,7 ton for pigs and 2167,5 ton for ovine and caprine (ISTAT, IZS).

The expected results will help to correctly size digesters in the Province of Viterbo.

References

- Abbasi T, Tauseef SM, Abbasi SA. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation-An overview. *Renew Sust Energ Rev* 2012;16:3228-42.
- Affes R., Palatsi J, Flotats X., Carrère H, Steyer JP; Battimelli A. Saponification pre-treatment and solid recirculation as a new anaerobic process for the treatment of slaughterhouse waste. *Bioresource Technol* 2013;131:460-7.
- Alvarez R, Liden G. Semi-continuous co-digestion of solide slaughterhouse waste, manure and fruit and vegetable wastes. *Ren Energ* 2008;33:726-34.
- Banks CJ, Wang Z. Development of a two phase anaerobic digester for the treatment of mixed abattoir wastes. *Water Sci Technol* 1999; 40:69-76.
- Battimelli A, Carrere H, Delgenes JP. Saponification of fatty slaughterhouse wastes for enhancing anaerobic biodegradability. *Bioresource Technol* 2009;100:3695-700.
- Battimelli A, Torrijos M, Moletta R, Delgenes JP. Slaughterhouse fatty waste saponification to increase biogas yield. *Bioresource Technol* 2010;101:3388-93.
- Bayr S, Rantanen M, Kaparaju P, Rintala J. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of rendering plant and slaughterhouse wastes. *Bioresource Technol* 2012; 104:28-36.
- Bayr S, Pakarines O, Korppoo A, Liuksia S, Vaisanen A, Kaparaju P. Effect on additives on process stability of mesophilic anaerobic monodigestion of pig slaughterhouse waste. *Bioresource Technol* 2012;120:106-113.
- Bouallagui H, Rachdi B, Gannoun H, Hamdi M. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. *Biodegradation* 2009;20:401-9.
- Broughton MJ, Thiele JH, Birch EJ, Cohen A. Anaerobic batch digestion of sheep tallow. *Water Res* 1998;32:1423-28.
- Cavaleiro AJ, Pereira MA, Alves M. Enhancement of methane production from long chain fatty acids based effluents. *Bioresource Technol* 2008;99:4086-95.
- Cavaleiro AJ, Salvador AF, Alves JI, Alves M. Continuous high rate anaerobic treatment of oleic based wastewater is possible after a step feeding start-up. *Environ Sci Technol* 2009;43:2931-6.
- Cirne DG, Björnsson L, Alves MM, Mattiasson B. Effect of bioaugmentation by an anaerobic lipolytic bacterium on anaerobic digestion of lipid rich waste. *J. Chem Technol Biotechnol* 2006;81:1745-52.
- Commission Regulation (EU) No 142/2011 of 25 February 2011 implementing Regulation (EC) No 1069/2009 of the European Parliament and of the Council laying down health rules as regards animal by-products and derived products not intended for human consumption and implementing Council Directive 97/78/EC as regards certain samples and items exempt from veterinary checks at the border under that Directive. In: *Official Journal of the European Union* No.54, 25/02/2011, pp 1-254.
- Cuestos MJ, Gomez X, Otero M, Moran A. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse wastes (SHW) at laboratory scale: influence of co-

- digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochem Eng J* 2008;40:99-106.
- Cuestos MJ, Moran A, Gomez X, Otero M. Anaerobic co-digestion of poultry blood with OFMSW: FTIR and TG-DTG study of process stabilization. *Environ Technol* 2009;30:571-582.
- Cuestos MJ, Gomez X, Otero M, Moran A. Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse wastes (SHW): influence of heat and pressure pre-treatments in biogas yield. *Waste Manage* 2010;30:1780-89.
- Edstrom M, Nordberg A, Thyselius L. Anaerobic treatment of animal by-products from slaughterhouses at laboratory and pilot scale. *Applied Biochem and Biotech* 2003;109:127-38.
- European Regulation (EC) No 1069/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 laying down health rules as regards animal by-products and derived products not intended for human consumption and repealing Regulation (EC) No 1774/2002 (Animal by-products Regulation). In: *Official Journal of the European Union* No.300, 21/10/2009, pp 1-33.
- Hejnfelt A, Angelidaki I. Anaerobic digestion of slaughterhouse by products. *Biomass and Bioenerg* 2009;33:1046-54.
- Lokshina LY, Vavilin VA, Salminen E, Rintala J. Modeling of anaerobic degradation of solid slaughterhouse waste: inhibition effects of long-chain fatty acids or ammonia. *Appl Biochem Biotechnol* 2003;109:15-32.
- Luste S, Luostarinen S. Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge-effect of hygienization and organic loading rate. *Bioresource Technol* 2010;101:2657-64.
- Marcos A, Al-Kassir A, Lopez F, Cuadros F, Brito P. Environmental treatment of slaughterhouse wastes in a continuously stirred anaerobic reactor: effect of flow rate variation on biogas production. *Fuel processing Technol* 2012;103:178-82.
- Masse L, Massé DI, Kennedy KJ, Chou SP. Neutral fat Hydrolysis and long-chain fatty acids oxidation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. *Biotechnol Bioeng* 2002;79:43-52.
- Masse L, Massé DI, Kennedy KJ. Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. *Process biochem* 2003;38:1365-72.
- Mata-Alvarez J, Mace S., Llabres P. Anaerobic digestion of solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technol* 2000; 74:3-16.
- McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technol* 2002;83:47-54.
- Paavola T, Syvasalo E, Rintala J. Co-digestion of manure and bioeaste according to the EC animal by-products regulation and Finnish national regulations. *Water Sci Technol* 2006;53:223-31.
- Palatsi J, Lauren M, Andres MV, Flotats X, Nielsen HB, Angelidaki I. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. *Bioresource Technol* 2009;100:4588-96.
- Palatsi J, Vinas M, Guivernau M, Fernandez B, Flotats X. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: main process limitations and microbial community interactions. *Bioresource Technol* 2011;102:2219-27.
- Panwar NL, Kaushik SC, Kothari Surendra. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renew Sust Energ Rev* 2011;15:1513-24.
- Pitk P, Kaparaju P, Vilu R. Methane potential of sterilized solid slaughterhouse wastes. *Bioresource Technol* 2012;116:42-6.
- Resch C, Grasmug M, Smeets W, Braun R, Kirchmayr R. Optimised anaerobic treatment of house-sorted biodegradable waste and slaughterhouse waste in a high loaded half technical scale digester. *Water Sci Technol* 2006;53:213-21.
- Rodriguez-Abalde A, Fernandez B, Silvestre G, Flotats X. Effect of thermal pre-treatments on solid slaughterhouse waste methane potential. *Waste Manage* 2011; 31:1488-93.
- Rosenwinkel KL, Meyer H. Anaerobic treatment of slaughterhouse residues in municipal digesters. *Water Sci Technol* 1999;40:101-111.
- Salminen E, Rintala J, Härkönen J, Kuitunen M, Högmander H, Oikari A. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertilizer in agriculture. *Bioresource Technol* 2001;78:81-8.
- Salminen EA, Rintala JA. Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect on hydraulic retention time and loading. *Water Res* 2002;36:3175-82.
- Salminen E, Einola J, Rintala J. The methane production of poultry slaughtering residues and effects of pretreatments on the methane production of poultry feather. *Environ Technol* 2003;24:1079-86.
- Wang Z, Banks CJ. Evaluation of a two stage anaerobic digester for the treatments of mixed abattoir wastes. *Process Biochem* 2003;38:1267-73.
- Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, Jones DL. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technol* 2008;99:7928-40.
- Wu G, Healy MG, Zhan X. Effect of the solid content on anaerobic digestion of meat and bone meal. *Bioresource Technol* 2009;100:4326-31.
- Zhang Y, Banks CJ. Co-digestion of the mechanically recovered organic fraction of municipal solid waste with slaughterhouse wastes. *Biochem Eng J* 2012;68:129-37.

68th Conference of the Italian Thermal Machines Engineering Association, ATI2013

A Pilot-Scale Study of Waste Vegetable Oil Transesterification with Alkaline and Acidic Catalysts

Maurizio Carlini^a, Sonia Castellucci^{b*}, Silvia Cocchi^a

^aDAFNE, University of Tuscia, Via San Camillo de Lellis snc, 01100 Viterbo, Italy

^bCIRDER, University of Tuscia, Via Santa Maria in Gradi 4, 01100 Viterbo, Italy

Abstract

Biodiesel is a renewable diesel fuel produced from fats and oils. Waste Vegetable Oil (WVO) is an important feedstock for biofuel production. WVOs availability as wastes from restaurants, workplace canteens and residential users and their utilization will reduce environmental pollution. In the present work, WVO has been transesterified in a pilot plant under different conditions. The assessment of the parameters affecting the biodiesel conversion factor has been investigated, namely catalyst type and concentration and alcohol concentration. In order to maximize the yield of the process and to obtain biodiesel with lower specific gravity, an optimization process has been carried out.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd.

Selection and peer-review under responsibility of ATI NAZIONALE

Keywords: waste vegetable oil; transesterification; biodiesel.

* Corresponding author. Tel.: +39-0761-401343; fax: +39-0761-401343.

E-mail address: sonia.castellucci@unitus.it

Nomenclature

FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FFA	Free Fatty Acid
WCO	Waste Cooking Oil
WVO	Waste Vegetable Oil

1. Introduction

In recent years the use of Renewable Energy Sources (RES) has strongly grown for two main reasons: the need to reduce the pollutants and greenhouse gases emissions and the shortage of fossil fuels reserves [1, 2].

Many countries have focused on RES developing and the European Union enacted some Directives aimed at renewable energy dissemination. In more detail the European Directive 2009/28/EC, also known as “Directive 20-20-20”, set many climate and energy goals to achieve by 2020: greenhouses gases emissions reduction by 20%, 20% of energy production from renewable sources and energy efficiency improvement in order decrease the energy consumption by 20% [3,4].

In this scenario, biomass represents an interesting alternative to fossil fuels in different sectors. It can be transformed into energy through the main known processes: thermo-chemical, bio-chemical and mechanical extraction; indeed they permit to produce solid, liquid or gas form fuels, e.g. biofuel, that can be used for energy generation [5,6]. Biodiesel is a biofuel characterised by significant environmental benefits, such as biodegradability and renewability [7]. According to the IEA (International Energy Agency) study, biomass, biofuel and waste supplied the 10% of the world total primary energy in 2010 [8].

The energy consumption in transport sector has considerably grown in the last decades, as shown in Fig. 1, reaching the 61.5% of the total final consumption of oil in the world [8], 33% of the total final energy consumption in Europe and 34.4% in Italy (according to Eurostat). The latter and the above mentioned reasons have led biofuels (bio-ethanol and bio-diesel) to be increasingly employed in the transport sector (Fig. 2) [9].

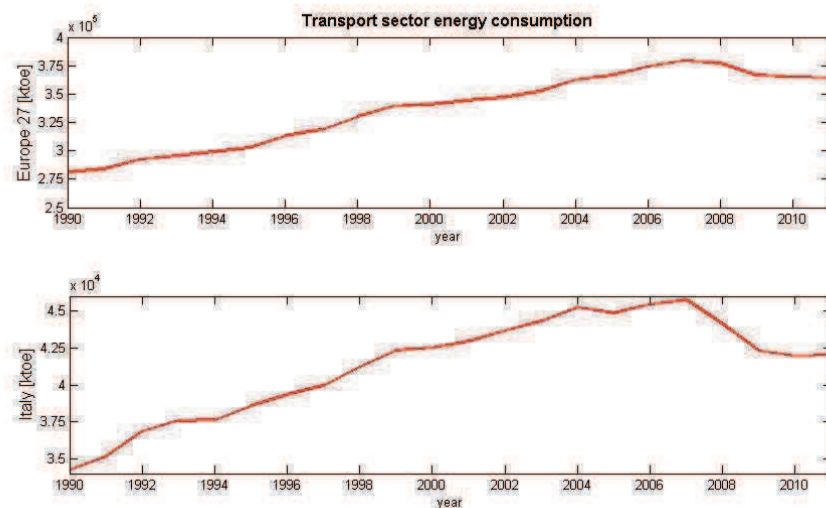


Figure 1. Energy consumption in transport sector in Europe and Italy [ktOE] (according to Eurostat).

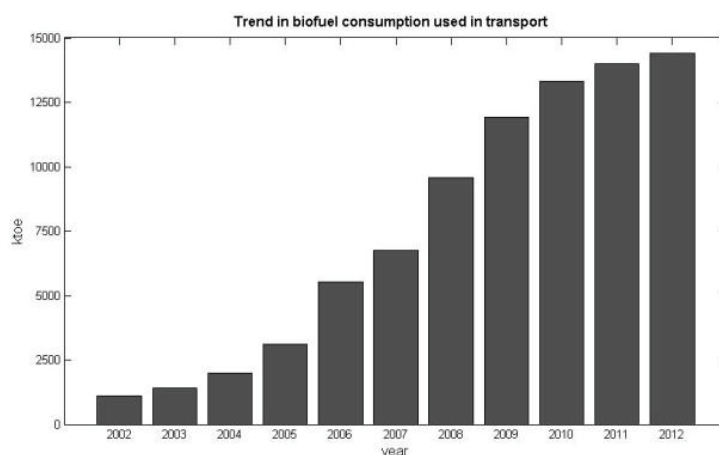


Figure 2. Trend of biofuel consumption in Europe [ktOE] [7].

The main biofuel consumptions encompass primarily biodiesel and bio-ethanol. Biofuels have been classified in four categories depending on the developed products, the raw materials used and the technology progress, as reported in Table 1 [10].

Table 1. Biofuels classification [10]

Biofuels	Periods	Raw materials	Products	Possible uses
First generation	2000-2010	Agricultural products and residues	Biodiesel, bio-ethanol, ethanol involution	Standard internal combustion motors
Second generation	2010-2030	Lignin-cellulosic raw materials, materials not including food, agricultural and forest residues	Vegetable oil, biodiesel, bio-ethanol, recycling from biomass or liquid fuel technology products	Flex-fuel motors Thermo-electric (heat-electricity) stations
Third generation	Post 2030	Fluid, gas and solid biofuels using new raw materials not including food and algae	Biofuels produced using genetically modified new plans with high-level oil or cellulose	Integrated biorefinery
Fourth generation	Post 2030	Genetically modified raw materials	No permission to emit exhausts gases to atmosphere after using biofuels	Integrated biorefinery

The European biodiesel consumptions in 2011 are reported in Table 2[9].

Table 2. Biodiesel consumption in Europe - 2011 [9]

Country	Bio-diesel [toe]	Country	Bio-diesel [toe]	Country	Bio-diesel [toe]
Germany	2 143 929	Portugal	310 253	Lithuania	35 372
France	2 034 500	Czech Republic	240 566	Slovenia	31 433
Spain	1 474 331	Finland	102 465	Latvia	14 644
Italy	1 286 450	Romania	138 746	Bulgaria	16 791
United Kingdom	729 077	Hungary	110 003	Cyprus	15 899
Poland	859 604	Denmark	82 502	Estonia	0
Sweden	226 953	Slovakia	97 747	Malta	0
Austria	411 822	Greece	103 396	TOTAL EU	11 018 915
Belgium	273 308	Ireland	67 704	Croatia	2 651
Netherlands	172 327	Luxemburg	39 092		

Biodiesel production typically involves the transesterification of a triglyceride feedstock with methanol or other short-chain alcohols. Vegetable oil contains saturated hydrocarbons (triglycerides) which consist of glycerol and esters of fatty acids. In more detail, when a vegetable oil chemically reacts with an alcohol, it can produce Fatty Acid Methyl Ester (FAME), a biofuel which can be used in diesel engines [11].

All fatty acids sources, such as animal fats or plant lipids, can be employed for biodiesel production. Nevertheless these sources are important food chain materials and their use is not recommended [12]; indeed it has received harsh criticism from several non-governmental organisations (NGOs) worldwide [13] due to the resulting increase in vegetable-edible oil demand. Therefore, the biodiesel research has focused on non-edible oils or waste vegetable oils, in particular Waste Cooking Oil (WCO) represents an excellent feedstock for biodiesel production.

The WCO is mentioned in the European Waste Catalogue with the code 200125; the disposing of WCO on the ground or in landfill could cause water and soil pollution and disturb the aquatic ecosystem in addition to being a human health concern. The growing concern for the environment is mainly due to the increasing WCO production by private consumers and restaurants.

In Italy about 1 400 000 t/year of vegetable oil are released for consumption, 20% of whom remains as residue. Every year about 280 000 t of WCO are returned to the environment as frying residue oil, full of pollutants [14].

CONOE - the Italian National Consortium for mandatory collection and processing of waste vegetable and animal Oils and fats - organises the collection of WCO produced by restaurants, pubs, school canteens and industrial activities. WCO collected is sent to treatment unit and is used to prepare soaps, additive for lubricating oil and to produce biodiesel.

The WCO produced by private consumers is not collected by CONOE, the waste is usually poured down the sink drain, leading to rise the wastewater treatment costs.

Many municipalities have organised a collection service of the WCO coming from private consumers in order to use it to produce biodiesel to employ, for instance, in public transport.

WCO is obtained using edible vegetable oil [15], such as corn, sunflower, palm, olive, soybean, rape and peanuts oils, and animal-based lipid (e.g. butter) for cooking.

The chemical and physical properties of WCO are different from those of fresh oil since some changes, due to chemical reactions - such as hydrolysis, oxidation, polymerization, and material transfer between food and vegetable oil - occur during the frying process [16].

The typical chemical and physical characteristics of WCO are shown in Table 3 [17, 18].

Table 3. Main properties of WCO [17, 18]

Property	Units	Value
Density	g /cm ³	0.91÷0.924
Kinematic viscosity (40°C)	mm ² /s	36.4÷42
Saponification value	mgKOH/g	188.2÷207
Acid value	mgKOH/g	1.32÷3.6
Iodine number	gI ₂ /100g	83÷141.5

The properties of WCO can change depending on the frying conditions, such as temperature and cooking time. Indeed a vegetable oil subjected to thermal stress, such as during frying, completely varies its chemical and physical original characteristics. The amount of heat and water in the frying increases the hydrolysis of triglycerides, therefore it causes a growth of the Free Fatty Acids (FFAs) percentage in the WCO [19]. Moreover oxidation and polymerization reactions produce an increase of the viscosity and of the saponification number in the WCO if compared with the original oil [20]. Furthermore the transport of matter and heat between the frying food and the vegetable oil occurs and causes a higher content of water in the WCO if compared with the original oil [21].

During the transesterification reaction, the presence of water in the WCO samples often leads to hydrolysis, whereas high FFA content and saponification number lead to saponification reactions. Both hydrolysis and saponification reactions cause low biodiesel yield and catalyst consumption [21].

The aim of the present paper is to investigate the optimal conditions for the transesterification reaction in a 100 l

pilot plant using WCO from domestic dwellings. Various tests have been carried out to study the type and the optimal concentration of alcohol and catalyst. The process parameters have been defined in order to ensure high biodiesel yield.

2. Materials and Methods

Samples of WCO have been collected from domestic dwelling. The most used vegetable oils for frying purposes are generally olive, sunflower and peanut ones. As for these oils, the fatty acid composition is dominated by oleic and linoleic fatty acids in addition to smaller quantities of stearic and palmitic acids [22].

The transesterification reaction depends on several parameters, namely, reaction temperature, type and quantity of alcohol used, agitation rate, catalyst type, and original oil characteristics.

In the present work an experimental study has been carried out, using WCO samples, in order to investigate the optimal operating conditions of a pilot plant for biodiesel production.

The pilot plant is composed as shown in figure 3-4. R1 is the stainless steel reactor jacketed of 100 litres capacity. The WCO samples are filtered, through filter F1, before being automatically loaded in the reactor. Catalyst and reagent are placed into two tanks, D1-D2, and automatically moved to the reactor depending on the volume and the FFA percentage.

The produced biodiesel is passed through a ionic resins filter, F2, in order to remove the residues of waste material. As for the wastes resulting from the reaction, they can be removed from the bottom of the reactor.

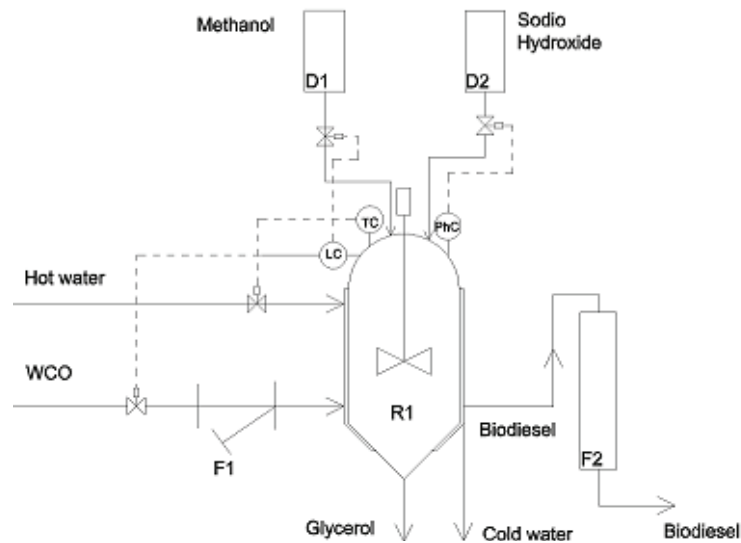


Figure 3. Plant layout

All parameters have been monitored by a computerised system with a touch screen interface.



Figure 4. Pilot plant for biodiesel production.

The first phase of the study concerned the analysis of the oil sample. The main chemical and physical characteristics of the WCO used in the transesterification tests are reported in table 4.

Table 4. Main properties of the analysed WCO

Property	Units	Value
Density	g /cm ³	0.913÷0.918
Kinematic viscosity (40°C)	mm ² /s	35.7÷41.3
Saponification value	mgKOH/g	186.3÷189.8
Acid value	mgKOH/g	1.54÷2.7
Iodine number	gI ₂ /100g	82.8÷96.8

In the studied case the average value of the acidity has been 2.12 mgKOH/g, namely the weight percent of FFA has been equal to 3%, and the average saponification value has been 188.05 mgKOH/g. Considering this data the experimental plant has been developed.

The methods used for biodiesel production from WCO are very similar to the conventional transesterification process.

The FFA content has allowed to perform transesterification tests both with basic catalyst (NaOH) and with acid catalyst (H₂SO₄). Furthermore, the influence of the type and the quantity of alcohol has been investigated.

Methyl and ethyl alcohol are generally used as reagents in transesterification reactions. Methanol is widely available, has low cost and high reactivity if compared with ethanol and permits to decrease the reaction time [20]. The major advantage of the ethanol 95% (commercial ethanol, with 95% of ethanol and 5% of water) is that it comes from renewable agricultural sources.

The experimental plan involved three levels of the NaOH (0.5, 0.75, 1.0 %w/w_{WCO}) and H₂SO₄ (1.0, 1.5, 2.25 M); moreover two different molar ratios alcohol/oil have been considered (3:1 and 6:1).

Depending on the type of catalysis, different operating conditions have been studied:

- base catalysis, reaction temperature equal to 60°C and reaction time of 60 minutes;
- acid catalysis, reaction temperature equal to 95°C and reaction time of 180 minutes.

During the acid and base catalysis tests, some problems have been encountered using ethanol. The separation between biodiesel and residues of the reaction has not occurred, in other words soapy paste has been produced during the reaction but it has not to be separated from the reaction products. Various tests have been carried out

using different concentrations of catalyst and ethyl alcohol, but the same results have been obtained. The purity of the alcohol could be the reason of the above-mentioned results, indeed the tests have been conducted using ethyl alcohol pure at 95%, thus the presence of water at 5% could be the cause of the inseparable soapy paste formation.

Each sample of WCO (100 litres) has been previously filtered in order to remove any food residues, furthermore each specific mixture of WCO with reagent and catalyst has been prepared according to the experimental plan. Each mixture has been heated for a specific period, cooled and left to stand in order to separate it into two layer: the upper one is the biodiesel, whereas glycerol is accumulated in the bottom.

After each test the reaction yield and the biodiesel density have been calculated.

3. Results

In figure 5 the main results of this study are reported. Fig. 5a and 5b refer to base catalysis tests, whereas Fig. 5c and 5d refer to acid catalysis tests.

Fig. 5a and Fig. 5b show the influence of the catalyst amount on the biodiesel specific gravity and the reaction yield considering two methanol concentrations (3:1 and 6:1). When the catalyst concentration grows, the biodiesel specific gravity and the reaction yield decrease. It is important to highlight that the growth of the catalyst content leads to a rise of the reaction residues, furthermore, starting from the NaOH concentration of 0.75% w/w_{oil}, soapy paste has formed causing a reaction yields reduction.

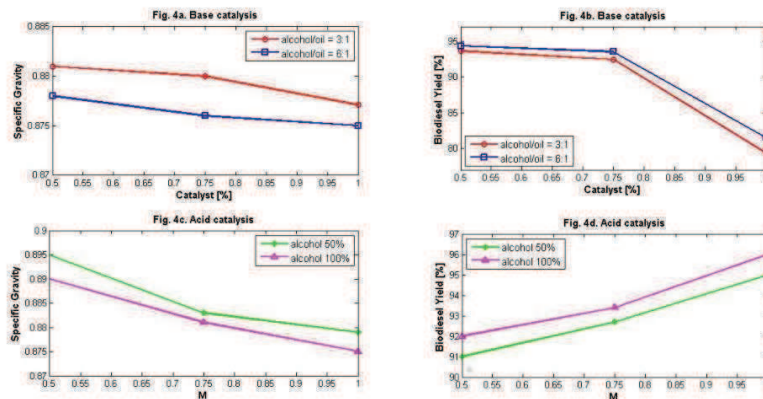


Figure 5. Reaction yield and biodiesel specific gravity.

The amounts of residues and soapy paste depending on the NaOH concentration are reported in Table 5 for the case of molar ratio (methanol to oil) equal to 3:1.

The transesterification tests with base catalysis, in surplus of methanol conditions (6:1 molar ratio), have shown a yield increase and a better biodiesel quality. In Fig. 5c and Fig. 5d the results of the acid catalysis tests can be observed. According to the experimental plan, the tests have been performed considering different concentrations of H₂SO₄ and two levels of methanol surplus: 50% and 100% (corresponding to 4.5:1 and 6:1 molar ratio). The results obtained have shown a maximum yield of 96% with a biodiesel density of 0.873 g/cm³.

The results obtained from base catalysis and acid catalysis tests have been compared: in both cases the reaction yields have been higher than 94% and the biodiesel density have been around 0.875 g/cm³, although the operating conditions have been different.

The acid catalysis reaction is slower than the base one and temperatures higher than 90°C are needed; moreover H₂SO₄ can produce a large number of salt interaction, which is a cause of corrosion.

The tests carried out on WCO samples coming from domestic dwelling and characterised by a FFA content equal to 3%, have shown that NaOH concentration of 0.5% w/w_{oil} and 100% of methanol surplus represent the best operating conditions, indeed they permit to obtain a reaction yield of 94.3% and a biodiesel density of 0.875 g/cm³.

Table 5. Residues and soapy paste quantities.

Amount of catalyst (%)	Amount of residues (g)	Amount of soapy paste (g)
0.5	59.1	/
0.75	70.2	2.2
1	114.5	3.1

3.1. Conclusions

The aim of the present work has been to investigate the operating conditions that maximize the biodiesel production from WCO. The conversion of waste cooking oil from domestic dwelling by transesterification reaction is useful in order to obtain a biodiesel.

The tests carried out on WCO samples coming from domestic dwelling and characterised by a FFA content equal to 3%, have shown that NaOH concentration of 0.5% w/w_{oil} and 100% of methanol surplus represent the best operating conditions, indeed they permit to obtain a reaction yield of 94.3% and a biodiesel density of 0.875 g/cm³.

In the future the physico-chemical properties of the biodiesel will be analysed according to the European Standard EN 14214.

References

- [1] Aytav E, Kocar G. Biodiesel from the perspective of Turkey: past, present and future. *Renew Sust Energ Rev* 2013;25:335-50.
- [2] Peng B X, Shu Q, Wang J F, Wang G R, Han M H, Process Saf. Environ. Prot. 2008; 86:441:447.
- [3] Mosconi E M, Carlini M, Castellucci S, Allegrini E, Mizzelli L, Arezzo di Trifiletti M. Economical Assessment of Large Scale Photovoltaic Plants: an Italian Case Study. *Lect Notes Comput Sc (LNCS)*, ICCSA 2013, Part II, LNCS 7972 (2013) : 160-75.
- [4] Orecchini F, Bocci E, Di Carlo A. Process simulation of a neutral emission plant using chestnut's coppice gasification and molten carbonate fuel cells. *J Fuel Cell Sci Tech* 2008, 5(2): 021015.
- [5] Carlini M, Castellucci S, Cocchi S, Manzo A. Waste Wood Biomass from Pruning of Urban Green in Viterbo Town: Energy Characterization and Potential Uses. *Lect Notes Comput Sc (LNCS)*, ICCSA 2013, Part II, LNCS 7972 (2013) :245-55.
- [6] Di Carlo A, Bocci E, Dell'Era A. Comparison by the use of numerical simulation of a MCFC-IR and a MCFC-ER when used with syngas obtained by atmospheric pressure biomass gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36 (13):7976-7984
- [7] Chouhan A P S, Sarma A K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. *Renew Sust Energ Rev* 2011; 15: 4378-99.
- [8] International Energy Agency (IEA). Key World Energy Statistics. 2012.
- [9] EurObserv'ER. The state of Renewable Energies in Europe. 12th EurObserv'ER Report. 2012.
- [10] Acaroglu M, Aydogan H. Biofuel energy sources and future of biofuels energy in Turkey. *Biomass Bioenerg* 2012;36:69-76.
- [11] Knothe G. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuel. *Inform* 2001;12 :1103-7.
- [12] Srinivasan S. The food v fuel debate: a nuanced view of incentive structures. *Renew Energ* 2009;34:950-4.
- [13] Tan KT, Lee KT, Mohamed AR. Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production. *Energy* 2011; 36:2085-8.
- [14] Ministero della Salute, Repubblica Italiana
- [15] Campanelli P, Banchero M, Manna L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methylacetate transesterification. *Fuel* 2010; 89:3675-82.
- [16] Cvengros J, Cvengrosova Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Bioresource Technol* 2004; 27: 173-81.
- [17] Wen Z, Yu X, Tu S-T, Yan J, Dahlquist E. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂-MgO mixed oxides. *Bioresource Technol* 2010; 101: 9570-6.
- [18] Demirbas A. Progress and recent trends biodiesel fuel. *Energy Convers Manage* 2009; 50: 14-34.
- [19] Marmesat S, Macado RE, Velasco J, Dorbangames MC. Used frying fast and oil. Comparison of rapid test based on chemical and physical oil proprieties. *Int J Sci Technol* 2007;42:601-8.
- [20] Jacobson K, Gopinath R, Meher LC, Dalai AK. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Appl Catal B: Environ* 2008;85:86-91.
- [21] Allen C, Watts K. Comparative analysis of the atomization characteristics of fifteen biodiesel fuel type. *Transaction of the ASAE* 2000;43(2):207-11.

- [22] Meneghetti S, Meneghetti M, Wolf C, Silva E, Lima G, De Lira Silva L, et al. Biodiesel from castor oil: comparison ethanolysis versus methanolysis. *Energ Fuel* 2006;20:2262-5.

CALCOLO UMIDITÀ

```
% importazione file excel

[ndata,testo]=xlsread('software calcolo risultati(2).xls','umidita');

[nfila ncolonna]=size(ndata);

% calcolo umidità su base umida
for i=1:nfila
    Mar(i,1)=( (ndata(i,2)-ndata(i,3)) - (ndata(i,4)-ndata(i,5))+ndata(i,6)) ...
        *100/(ndata(i,2)-ndata(i,6));
end

% calcolo umidità su base secca
for i=1:nfila
    Ud(i,1)=Mar(i,1)*100/(100-Mar(i,1));
end

ndata2=[Mar Ud];

% creo lo spazio per il testo
data_testo=cell(nfila+2,3);

% copio le prime righe di testo
data_testo{1,1}='IDCampione';
data_testo{1,2}='Mar';
data_testo{1,3}='Ud';

% Copia il resto della matrice
for i=3:nfila+2
    data_testo{i,1}=testo{i,1};
    for j=2:3
        data_testo{i,j}=ndata2(i-2,j-1);
    end
end

xlswrite('risultati_solo_umidita.xls',data_testo);
```

Published with MATLAB® 7.11

CALCOLO CONTENUTO IN CENERI (Ad)

```
[ndata,testo]=xlsread('software calcolo risultati(2).xls','ceneri');

[nfila ncolonna]=size(ndata);

for i=1:nfila
    Ad1(i,1)=(ndata(i,3)-ndata(i,1))/(ndata(i,2)-ndata(i,1))*100*...
        100/(100-ndata(i,7));
end

for i=1:nfila
    Ad2(i,1)=(ndata(i,6)-ndata(i,4))/(ndata(i,5)-ndata(i,4))*100*...
        100/(100-ndata(i,7));
end

for i=1:nfila
    Ad(i,1)=(Ad1(i,1)+Ad2(i,1))/2;
end

for i=1:nfila
    Dst2(i,1)=sqrt(((Ad1(i,1)-Ad(i,1))^2+(Ad2(i,1)-Ad(i,1))^2)/2);
end

ndata3 = [Ad Dst2];

data_testo=cell(nfila+2,3);

data_testo{1,1}='IDCampione';
data_testo{1,2}='Ad';
data_testo{1,3}='Dst';

for i=3:nfila+2
    data_testo{i,1}=testo{i,1};
    for j=2:3
        data_testo{i,j}= ndata3(i-2,j-1);
    end
end

xlswrite('risultato_finale_ceneri.xls',data_testo);
```

Published with MATLAB® 7.11

CALCOLO POTERE CALORIFICO PCS E PCI

```
[ndata, testo]=xlsread('software calcolo risultati(2).xls','PCS');

[nfila ncolonna]=size(ndata);

for i=1:nfila % PCS1(PCS in cal/g)
    PCS1(i,1)=(ndata(i,1)*ndata(i,2)+ndata(i,4)*ndata(i,5)+...
        ndata(i,7)*ndata(i,8))/(ndata(i,1)+ndata(i,4)+ndata(i,7));
end

for i=1:nfila % PCS2(PCS in MJ/kg)
    PCS2(i,1)=PCS1(i,1)*4.184/1000;
end

for i=1:nfila % valori in MJ/kg
    Dst(i,1)=sqrt(((ndata(i,3)-PCS2(i,1))^2+(ndata(i,6)-PCS2(i,1))^2+...
        (ndata(i,9)-PCS2(i,1))^2)/3);
end

for i=1:nfila % secco cal/g
    PCSd1(i,1)=PCS1(i,1)*100/(100-ndata(i,10));
end

for i=1:nfila % secco MJ/kg
    PCSd2(i,1)=PCSD1(i,1)*4.184/1000;
end

for i=1:nfila % PCI cal/g
    PCIv1(i,1)=PCSD1(i,1)*4.184-206*ndata(i,11);
end

for i=1:nfila % PCI MJ/kg
    PCIv2(i,1)=PCIv1(i,1)/1000;
end

ndata4=[PCS2 Dst PCSd2 PCIv2];

data_testo=cell(nfila+2,5);

data_testo{1,1}='IDCampione';
data_testo{1,2}='PCS';
data_testo{1,3}='DSt';
data_testo{1,4}='PCS su base secca';
data_testo{1,5}='PCI';

for i=3:nfila+2
    data_testo{i,1}=testo{i,1};
    for j=2:5
        data_testo{i,j}=ndata4(i-2,j-1);
    end
end

xlswrite('risultato_potere_calorifico_finale.xls',data_testo);
```

Published with MATLAB® 7.11

CALCOLO CONTENUTO C,H,N

```
[ndata,texto]=xlsread('software calcolo risultati(2).xls','contenutoCHN');

[nfilas ncolumns]=size(ndata);

%MEDIA

for i=1:nfilas
    MedC(i,1)=(ndata(i,1)+ndata(i,4)+ndata(i,7))/3;
end

for i=1:nfilas
    MedH(i,1)=(ndata(i,2)+ndata(i,5)+ndata(i,8))/3;
end

for i=1:nfilas
    MedN(i,1)=(ndata(i,3)+ndata(i,6)+ndata(i,9))/3;
end

%CORREZIONE

for i=1:nfilas
    CrrC(i,1)=MedC(i,1)*100/(100-ndata(i,10));
end

for i=1:nfilas
    CrrH(i,1)=MedH(i,1)*100/(100-ndata(i,10));
end

for i=1:nfilas
    CrrN(i,1)=MedN(i,1)*100/(100-ndata(i,10));
end

%DEV.STANDARD

for i=1:nfilas
    DstC(i,1)=sqrt(((ndata(i,1)-MedC(i,1))^2+(ndata(i,4)-MedC(i,1))^2+...
        (ndata(i,7)-MedC(i,1))^2)/3);
end

for i=1:nfilas
    DstH(i,1)=sqrt(((ndata(i,2)-MedH(i,1))^2+(ndata(i,5)-MedH(i,1))^2+...
        (ndata(i,8)-MedH(i,1))^2)/3);
end

for i=1:nfilas
    DstN(i,1)=sqrt(((ndata(i,3)-MedN(i,1))^2+(ndata(i,6)-MedN(i,1))^2+...
        (ndata(i,9)-MedN(i,1))^2)/3);
end

%C/N

for i=1:nfilas
    CN(i,1)=MedC(i,1)/MedN(i,1);
```

```

end

ndata5 = [CrrC CrrH CrrN DstC DstH DstN CN];

%EXCEL

data_texto=cell(nfilas+2,8);

data_texto{1,1}='Id. campione';
data_texto{1,2}='MedC';
data_texto{1,3}='MedH';
data_texto{1,4}='MedN';
data_texto{1,5}='DstC';
data_texto{1,6}='DstH';
data_texto{1,7}='DstN';
data_texto{1,8}='CN';

for i=3:nfilas+2
    data_texto{i,1}=texto{i,1};
    for j=2:8
        data_texto{i,j}=ndata5(i-2,j-1);
    end
end

xlswrite('risultato-contenutoCHN.xls',data_texto);

```

Published with MATLAB® 7.11

