

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria

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

Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale,

Infrastrutture Viarie, Rilevamento

Sezione Ambientale



DIGESTATO DA AGRO-ZOOTECNIA:
CARATTERIZZAZIONE E PROVE DI SEPARAZIONE
SOLIDO/LIQUIDO AI FINI DI SUCCESSIVI TRATTAMENTI
DEPURATIVI

Relatore: Prof. Ing. Francesca Malpei

Correlatore: Dott. Ing. Aronne Teli

Tesina di laurea di:

Andrea Nico

Matricola 675456

Anno accademico 2010/2011

INDICE

1	Introduzione.....	1
2	La digestione anaerobica dei reflui zootecnici.....	3
2.1	Descrizione del processo e parametri di controllo	3
2.2	Digestione dei reflui zootecnici.....	6
2.3	Normativa.....	9
3	La separazione solido-liquido come pre-trattamento dei digestati	11
3.1	Ruolo della separazione solido-liquido nel trattamento dei digestati	11
3.2	Tecniche di separazione solido-liquido	12
3.3	Condizionamento del digestato ai fini di migliorare la separabilità solido-liquido.....	17
3.4	Attività precedentemente svolte circa la separabilità solido-liquido	20
4	Materiali e metodi	23
4.1	Pianificazione delle attività sperimentali.....	23
4.1.1	Prove di caratterizzazione del digestato e delle frazioni separate.....	23
4.1.2	Prove di separabilità del digestato.....	24
4.2	Aziende agricole.....	28
4.2.1	Azienda 1.....	28
4.2.2	Azienda 2.....	29
4.3	Procedure sperimentali e tecniche analitiche.....	32
4.3.1	Comportamento alla filtrazione	32
4.3.2	Comportamento alla centrifugazione	35
4.3.3	Determinazione del Biochemical Methane Potential (BMP)	36
4.3.4	Determinazione della viscosità	38
4.3.5	Distribuzione granulometrica (Particle size ditribution, PSD).....	39
4.3.6	Tecniche analitiche	40
5	Prove di caratterizzazione	41
5.1	Caratteristiche del digestato e delle frazioni separate	41
5.2	Valutazione dell'efficienza di separazione solido/liquido in base al bilancio di massa.....	45
6	Prove di separabilità del digestato.....	49
6.1	Caratteristiche chimico-fisiche e biodegradabilità residua	49
6.2	Comportamento alla filtrazione	51
6.3	Comportamento alla centrifugazione	55
6.4	Valutazione viscosità e distribuzione granulometrica.....	61

6.4.1	Viscosità	61
6.4.2	Distribuzione granulometrica	66
6.5	Considerazioni comparative	70
7	Conclusioni	73
8	Bibliografia	75

1 Introduzione

La presente tesi di laurea si colloca in un progetto più ampio, sviluppato dalla sezione Ambientale del DIAR - Politecnico di Milano, relativo al Progetto BRAIN

Obiettivo principale del progetto è valutare l'applicabilità di processi biologici innovativi di rimozione dell'azoto e di studiare/sviluppare la configurazione impiantistica più idonea all'applicazione di tali processi nell'ambito del trattamento del digestato da deiezioni zootecniche (comprendenti eventualmente anche parte di biomasse vegetali) per promuovere la sostenibilità economica ed ambientale della produzione del biogas. Il progetto affronta uno dei maggiori problemi che hanno limitato lo sviluppo di impianti a biogas sul territorio italiano, in particolare laddove l'agricoltura è più intensiva e le condizioni sarebbero ottimali per la realizzazione di impianti per la produzione di energia a fonte rinnovabile: l'elevata presenza di azoto nei reflui zootecnici inviati a digestione anaerobica, che comporta la necessità di una maggiore superficie agricola utilizzata (SAU) a disposizione per poter utilizzare, a livello agronomico, il prodotto risultante. In molte Regioni d'Italia, soprattutto in Pianura Padana, l'eccedenza è diventata ancora più significativa a seguito delle nuove limitazioni al carico di azoto che l'Unione Europea ha definito con la Direttiva Comunitaria 91/676/CEE (170 kg/ettaro/anno per zone vulnerabili ai nitrati, 340 kg/ettaro/anno per zone non vulnerabili ai nitrati).

Per quanto riguarda la presente tesi, le attività sono state focalizzate sulla problematica della separabilità solido/liquido (S/L) del digestato in quanto la frazione chiarificata risultante è di fatto la matrice da sottoporre ai trattamenti successivi. A tal proposito una separazione S/L efficiente che conferisce una buona qualità in termini di solidi sospesi al chiarificato, risulta essere una fase di primaria importanza ai fini dell'applicabilità dei trattamenti biologici a valle. L'obiettivo generale della tesi è stato così quello di impostare, in primo luogo, delle prove di caratterizzazione del digestato e delle frazioni separate mediante il separatore solido/liquido installato presso l'azienda campione del progetto BRAIN (azienda 1, prevalenza di liquami suini) così da verificarne le efficienze di separazione e la ripartizione dei parametri inquinanti di interesse nelle diverse frazioni, quali nutrienti e metalli pesanti potenzialmente inibenti i processi biologici (Fe, Al, Cu, Zn). Inoltre, in una seconda fase del lavoro, è stato affrontato uno studio a scala di laboratorio per individuare i principali fattori che influenzano la separabilità solido/liquido del digestato e da valutare come i diversi prodotti condizionanti in commercio possano migliorare il processo (cloruro ferrico, polielettroliti organici, latte di calce) ed il comportamento del digestato alla filtrazione ed alla centrifugazione. I campioni sottoposti a tali prove sono provenienti da due aziende agricole (azienda 1 e azienda 2), la seconda trattante principalmente liquami bovini.

La tesi è articolata in 8 capitoli. In particolare nel Capitolo 2 si descrive il processo di digestione anaerobica con particolare riferimento al settore di interesse, ovvero l'agricoltura e gli effluenti zootecnici. Nel Capitolo 3 si effettuano considerazioni circa il ruolo della separazione solido/liquido nel trattamento dei digestati, descrivendo quali sono le principali tecniche di separazione e quali principali fattori che ne influenzano l'efficienza. Vengono inoltre riassunti in breve i risultati ottenuti da attività precedenti presso la sezione Ambientale del DIIAR - Politecnico di Milano sempre in relazione alla problematica della separabilità S/L dei digestati da agro-zootecnica.

Successivamente, nel Capitolo 4 si descrive la pianificazione delle attività sperimentali, e quindi le due fasi di cui l'intero lavoro si compone, come anticipato in precedenza. Segue una descrizione di carattere generale delle due aziende agricole oggetto di campionamento e delle procedure sperimentali e tecniche analitiche adottate con particolari approfondimenti circa i parametri di filtrazione, le prove di centrifugazione, nonché il metodo per la determinazione della biodegradabilità residua (BMP), la viscosità e la distribuzione granulometrica (PSD).

Successivamente nel Capitolo 5 vengono riportati i risultati ottenuti per quanto riguarda la prima fase del lavoro, ovvero la caratterizzazione del digestato e delle fasi separate, in riferimento ai principali parametri di interesse: solidi totali, solidi volatili, azoto totale (TKN), fosforo e metalli. Per tutti questi parametri inoltre si è valutata l'efficienza di separazione del separatore centrifugo installato presso l'azienda 1, mediante un opportuno bilancio di massa.

La seconda fase del lavoro, riguardante la separabilità del digestato, è stata affrontata nel Capitolo 6, nel quale, dopo una caratterizzazione del digestato, ridotta rispetto a quella della prima fase, si è passati alla valutazione degli effetti dei prodotti coagulanti/flocculanti circa la resistenza specifica alla filtrazione (SRF, CST), il comportamento alla centrifugazione, la viscosità e la distribuzione granulometrica (*particle size distribution*, PSD).

Infine, a fronte delle prove effettuate, nel Capitolo 7 si è cercato di trarre le principali conclusioni in relazione a quanto emerso dalla presente ricerca, mentre nel Capitolo 8 vengono riportati i riferimenti bibliografici.

2 La digestione anaerobica dei reflui zootecnici

2.1 Descrizione del processo e parametri di controllo

La digestione anaerobica è un processo biologico complesso per mezzo del quale, in assenza di ossigeno, la sostanza organica viene trasformata in biogas, costituito principalmente da metano e anidride carbonica. La percentuale di metano nel biogas varia a secondo del tipo di sostanza organica digerita e delle condizioni di processo, da un minimo del 50% fino all'80% circa (Piccinini, 2004; Malpei et al 2010, 2011).

Affinché il processo abbia luogo è necessaria l'azione di diversi gruppi di microrganismi in grado di trasformare la sostanza organica in composti intermedi, principalmente acido acetico, anidride carbonica ed idrogeno, utilizzabili dai microrganismi metanigeni che concludono il processo producendo il metano (Figura 2.1). I microrganismi anaerobi presentano basse velocità di crescita e basse velocità di reazione e quindi occorre mantenere ottimali, per quanto possibile, le condizioni dell'ambiente di reazione. Nonostante questi accorgimenti, i tempi di processo sono relativamente lunghi se confrontati con quelli di altri processi biologici; tuttavia il vantaggio della digestione anaerobica è che la materia organica complessa viene convertita in metano e anidride carbonica e quindi porta alla produzione finale di una fonte rinnovabile di energia sotto forma di un gas combustibile ad elevato potere calorifico.

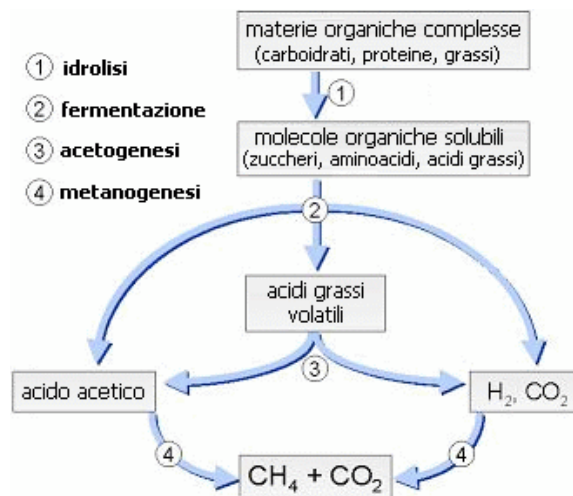


Figura 2.1 Fasi del processo di digestione anaerobica (energia&ecologia.net).

Le tecniche di digestione anaerobica possono essere suddivise in due gruppi principali:

- digestione a secco (dry digestion), quando il substrato avviato a digestione ha un contenuto di sostanza secca superiore al 20%;
- digestione a umido (wet digestion), quando il substrato ha un contenuto di sostanza secca inferiore al 10%;

La seconda opzione risulta essere la tecnica più diffusa, in particolare per quanto riguarda i liquami zootecnici (Piccinini S., 2004). Processi con valori intermedi di sostanza secca sono meno comuni e vengono in genere definiti processi a semisecco.

Il processo di digestione anaerobica può anche essere classificato in (Piccinini. S, 2004):

- processo monostadio, quando le fasi di idrolisi, fermentazione acida e metanigena avvengono contemporaneamente in un unico reattore;
- processo bistadio, quando si ha un primo stadio durante il quale il substrato organico viene idrolizzato e contemporaneamente avviene la fase acida, mentre la fase metanigena avviene in un secondo momento.

Un'ulteriore classificazione dei processi di digestione anaerobica può essere fatta in base al tipo di alimentazione del reattore, che può essere continua o in cumuli (batch), e in base al fatto che il substrato all'interno del reattore venga miscelato o scorra sequenzialmente attraversando fasi via via diverse (plug flow).

La digestione anaerobica può, inoltre, essere condotta, o in condizioni mesofile (circa 35°C) o termofile (circa 55°C); la scelta tra le due determina in genere anche la durata (il tempo di residenza) del processo. Mediamente in mesofilia si hanno tempi compresi nel range 14-30 giorni, mentre in termofilia il tempo di residenza è in genere inferiore ai 14-16 giorni. Con impiantistica di tipo semplificato è possibile operare anche in psicrofilia (10-20 °C), con tempi di residenza superiori ai 30 giorni, fino ad un massimo di 90 giorni (Piccinini S., 2004)

Il rendimento in biogas e quindi energetico del processo è molto variabile e dipende dalla biodegradabilità del substrato trattato, ad esempio (Tilche A et al., 1998)

- per i liquami suini e bovini la produzione di biogas è compresa, rispettivamente nell'intervallo 0,25-0,50 e 0,20-0,30 m³/kg Solidi Volatili (SV) alimentati; mediamente si possono ottenere 0,100 m³ di biogas al giorno dal liquame prodotto da un suino da ingrasso del peso vivo medio di 85 kg e 0,750 m³ di biogas al giorno dal liquame prodotto da una vacca da latte del peso vivo medio di 500 kg;
- per il siero di latte la produzione di biogas è compresa nell'intervallo 0,35-0,80 m³/kg SV alimentati;

- per i contenuti intestinali e stomacali la produzione di biogas è compresa nell'intervallo 0,40-0,68 m³/kg SV alimentati;
- per gli scarti alimentari domestici e della ristorazione la produzione di biogas è compresa nell'intervallo 0,50-0,60 m³/kg SV alimentati. In genere durante la digestione anaerobica si ottiene una riduzione di almeno il 50% dei Solidi Volatili (SV) alimentati (Piccinini S., 2004)

Come descritto in precedenza il processo di digestione anaerobica comprende diverse reazioni biologiche, che avvengono contestualmente in un unico reattore (nel caso dei processi monostadio). Per consentire la crescita contemporanea di tutti i microrganismi coinvolti, si devono garantire condizioni di compromesso tra le esigenze dei singoli gruppi microbici. Il pH ottimale, ad esempio, è intorno a 7-7,5. La temperatura ottimale di processo, come già anticipato, è intorno ai 35°C, se si opera con i batteri mesofili, o di circa 55°C, se si utilizzano i batteri termofili. Le condizioni ottimali del processo possono essere definite secondo i principali parametri di controllo nel seguito richiamati.

Acidi volatili grassi (VFA)

Sono acidi organici prodotti durante la fase di trasformazione della sostanza organica. La concentrazione viene espressa in mg/L di acido acetico e dipende dalla quantità e qualità del materiale in ingresso al digestore. La stabilità di questo parametro viene valutata non in funzione della concentrazione ma della variazione della stessa: una variazione repentina infatti, indica che il processo volge verso la fase metanogenica e non verso quella acidogenica.

Alcalinità

L'alcalinità di un digestore anaerobico viene determinata dalla presenza di ammoniaca e bicarbonato: la prima derivante dalla degradazione proteica, la seconda dalla dissoluzione di anidride carbonica nel mezzo. La presenza di questi due componenti consente di tamponare l'abbassamento del pH dovuto all'accumulo di acidi grassi volatili.

Temperatura

La temperatura ha un effetto determinante sull'andamento del processo di digestione in termini di completezza e di efficienza. In funzione di essa infatti vi sono popolazioni batteriche che hanno un diverso comportamento nel processo. Variazioni repentine della temperatura porterebbero, soprattutto

nel caso di digestione termofila, ad uno shock termico che andrebbe ad inficiare negativamente. Vismara et al. (2010) evidenziano come sia necessario mantenersi in un range di $\pm 2^{\circ}\text{C}$ per non avere sensibili variazioni dell'attività batterica.

Tempo di residenza idraulico (HRT)

È definito come il rapporto tra il volume presente nel digestore (m^3) e il flusso di substrato alimentato (m^3/d).

Un tempo di residenza prolungato porta ad una produzione di biogas maggiore. Questo parametro è fortemente legato alla temperatura e diminuisce con l'aumentare della stessa.

Si passa in fatti da HRT dell'ordine di alcuni mesi per una digestione psicofila, a 20 giorni per la digestione mesofita e a 10 giorni per quella termofila.

2.2 Digestione dei reflui zootecnici

Si cerca ora di relazionare il processo biologico di digestione anaerobica con i reflui provenienti da attività agricole. È noto infatti come quest'ultime producano quantità non trascurabili di scarti e sottoprodotti di natura organica di ottima qualità.

È possibile ricondurre i macro-comparti produttori di biomasse, potenzialmente destinate a digestione anaerobica e quindi alla conversione energetica, in quattro grandi settori (Rossi L., 2007):

- agricoltura: effluenti zootecnici, residui delle coltivazioni
- industrie delle conserve animali-macellazione, produzione insaccati
- preparazione vegetali per il mercato del consumo fresco
- industria delle conserve vegetali, trasformazione ortaggi e frutta, trasformazione olive, uva e agrumi

Ai fini del lavoro proposto ci si limiterà all'analisi del primo comparto, riportando una caratterizzazione chimico-fisica delle deiezioni zootecniche per le due specie animali, oggetto di studio nell'attività sperimentale: bovina e suina.

Gli effluenti zootecnici costituiscono la matrice principale, tra le varie biomasse, per la produzione di biogas: essi infatti sono disponibili in grandi quantità ed in maniera costante nel tempo.

Ci sono anche altri aspetti però che sono strettamente correlati alla quantità e alla composizione chimico-fisica dell'effluente, oltre la specie animale allevata:

- lo stadio di crescita
- le modalità di pulizia e allontanamento delle deiezioni dai ricoveri
- il regime alimentare e le relative prestazioni
- la tipologia stabulativa (pavimentazione piena o fessurata)

Analizzando nel dettaglio i dati ottenuti dal C.R.P.A. per le diverse tipologie di effluente e in funzione dei principali parametri di caratterizzazione, è possibile valutare quali flussi, tra quelli prodotti nell'allevamento, sono più idonei per l'invio a digestione anaerobica.

Dalla Tabella 2.1 si evince che i liquami suini sono caratterizzati da un contenuto di solidi totali (ST) e di solidi volati (SV) estremamente variabile a causa delle differenti tipologie di allevamento e delle diverse modalità di allontanamento delle deiezioni. Sarebbe opportuno quindi evitare stoccaggi intermedi ed operare affinché all'impianto pervenga un liquame "fresco", con un tenore di solidi totali tra il 3 e il 4%.

Tabella 2.1 Caratterizzazione chimico-fisica di effluenti suini (liquami) (Fonte: C.R.P.A.).

Parametro	UdM	Liquame suino		
		Media	Dev. St	CV (%)
pH	-	6,70	0,80	12,0
Solidi Totali - ST	(%)	5,35	1,95	36,5
Solidi Volatili - SV	(%ST)	76,12	8,23	10,8
Azoto totale - TKN	(%ST)	7,36	2,78	37,8
Azoto ammoniacale - N-NH ₄	(%TKN)	50,23	16,14	32,1
Carb. Org. Tot - TOC	(%ST)	43,20	5,42	12,6
C/N	-	6,60	2,29	34,8
Fosforo totale	(%ST)	3,15	1,49	47,3
Potassio totale	(%ST)	3,37	2,01	59,8

Per quanto riguarda i liquami bovini invece, la Tabella 2.2 mostra come l'aggiunta di paglia che spesso avviene nelle stalle, porta ad una variazione del contenuto di solidi tra l'8 e il 15%. Lo stoccaggio prolungato sarebbe da evitare anche in questo caso in modo tale da far pervenire all'impianto un effluente con contenuto di solidi totali tra il 7 e l'8%. In questo caso l'effetto di diluizione è minimo rispetto al caso dei liquami suini in quanto vengono utilizzate basse quantità di acqua (Rossi L., 2007).

Tabella 2.2 Caratterizzazione chimico-fisica di effluenti bovini (letame e liquami) (Fonte: C.R.P.A.).

Parametro	UdM	Liquame suino		
		Media	Dev. St	CV (%)
pH	-	7,95	0,58	7,3
COD	(mg/l O ₂)	50.943	5.774	11,3
Solidi Totali - ST	(%)	6,67	3,92	58,7
Solidi Volatili - SV	(%ST)	68,12	12,41	18,2
Azoto totale - TKN	(%ST)	6,11	2,60	42,5
Azoto ammoniacale - N-NH ₄	(%TKN)	53,40	13,65	25,6
Carb. Org. Tot - TOC	(%ST)	38,75	5,29	13,7
C/N	-	7,66	3,66	47,8
Fosforo totale	(%ST)	0,79	0,26	33,5
Potassio totale	(%ST)	9,70	6,61	68,2

A fronte di questa analisi si può dire che l'avvio a digestione anaerobica per i due tipi di effluenti (suini e bovini) risulta una scelta ottima, migliorabile ulteriormente con l'aggiunta di substrati al fine di ottenere una resa in biogas maggiore. Questo perché le rese energetiche del solo effluente non sono particolarmente elevate (Figura 2.2), ma svolgono, nel processo di digestione, una forte azione tampone e contengono tutti i microelementi necessari ad un buono sviluppo della flora microbica, assicurando quindi stabilità e regolarità laddove in alimentazione ai digestori vi sia l'introduzione di biomasse che presentano forte acidità.

Materiale	Contenuto s.s. (%)	Sostanza organica (% s.s.)	Resa di biogas (m ³ /t s.orgánica)
Allevamenti			
Liquame bovino	6 - 11	68 - 85	200 – 260
Letame bovino	11 – 25	65 – 85	200 – 300
Liquame suino	2,5 – 9,7	60 – 85	260 – 450
Letame suino	20 – 25	75 – 90	450
Liquame avicolo	10 – 29	75 – 77	200 – 400
Letame avicolo	32,0 – 32,5	70 – 80	400
Agricoltura			
Insilato di mais	34	86	350 – 390
Insilato d'erba	26 - 82	67 - 98	300 - 500
Paglia	85 – 90	85 – 89	180 – 600
Stocchi di mais	86	72	300 - 700

Figura 2.2 Rese di produzione di biogas per i vari tipi di substrati (Giraldi et al., 2007).

2.3 Normativa

La diffusione degli impianti di biogas ha fatto aumentare l'attenzione da parte del legislatore per i materiali in uscita e la loro gestione, in particolare per gli effetti del loro utilizzo sull'ambiente. Al momento, quando il materiale è derivante da effluenti zootecnici, la sua utilizzazione agronomica è regolata dal DM 7 aprile 2006. In questo caso, lo spandimento sui terreni agricoli è soggetto a comunicazione all'autorità competente, alla stesura di un piano di utilizzazione agronomica (pua) e al rispetto dei limiti di apporto dell'azoto previsti dalla Direttiva nitrati.

Quando agli effluenti zootecnici vengono aggiunte altre biomasse, come nel caso della maggior parte degli impianti di digestione anaerobica, la normativa che disciplina l'uso agronomico del digestato è più confusa, risulta ancora differenziata a livello regionale e talvolta fa riferimento al campo di applicazione delle norme sui rifiuti (D.lgs. 152/06) (Mantovi e Bonazzi, 2011). A dimostrazione dell'ambiguità e della carenza dell'attuale normativa, è in corso l'elaborazione di ulteriori atti legislativi a livello nazionale, volti a l chiarimento di questi aspetti.

Le condizioni per poter utilizzare in campo il digestato, che al momento sono da considerarsi assodate, senza sconfinare nell'ambito rifiuti e quindi senza dover classificare il suo uso agronomico come operazione di recupero rifiuti soggetta a specifica autorizzazione (ai sensi dell'art. 208 del D.lgs. 152/06 allo "Spandimento sul suolo a beneficio dell'agricoltura" (R10), di digestato a partire da rifiuti) sono:

- l'assenza di biomasse in ingresso al digestore classificabili come rifiuti;
- l'inquadramento dell'attività di trasformazione energetica delle biomasse come attività agricola "connessa" (ai sensi dell'articolo 2135, comma 3 del codice civile e di quanto stabilito dalle Finanziarie 2006 e 2007);
- l'assenza di trattamenti e trasformazioni merceologiche o qualitative del digestato prima dell'utilizzo in campo.

Se quindi il digestato non proviene da matrici classificate come "rifiuti" (la cui definizione è: "qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'intenzione o l'obbligo di disfarsi", secondo la Direttiva 2008/98/Ce), esso può essere classificato come "sottoprodotto" derivante da attività agricola (la digestione anaerobica) ed utilizzato in attività agricola (a beneficio di terreni e colture). Una sostanza per essere classificata come "sottoprodotto" deve essere certo che essa sarà ulteriormente utilizzata, che la sostanza o l'oggetto possa essere utilizzata direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale e che l'utilizzo soddisfi tutti i requisiti pertinenti riguardanti la protezione della salute e dell'ambiente.

Data la poca chiarezza sull'inquadramento normativo del digestato, si attende per il futuro una modifica della Parte IV del D.lgs. 152/06 in modo da chiarire che gli effluenti zootecnici e le altre sostanze organiche naturali sono "escluse" dal contesto normativo "rifiuti" e si attende anche una modifica del DM 07/04/06 atta a definire i confini normativi dei digestati misti da effluenti zootecnici e biomasse di origine agricola e agroalimentare (Rossi L., 2010).

3 La separazione solido-liquido come pre-trattamento dei digestati

3.1 Ruolo della separazione solido-liquido nel trattamento dei digestati

Tra i vari aspetti della filiera di produzione di biogas, la valorizzazione del residuo della digestione anaerobica, ovvero quello che viene definito in gergo tecnico “digestato”, risulta di grande interesse. Questo deriva dal fatto che il sottoprodotto, originato da matrici organiche, ha caratteristiche tali per cui può essere considerato un fertilizzante chimico e un ammendante organico. Se si considerano anche i costi relativi al suo smaltimento, il fatto di poter essere riutilizzato fa sì che il digestato diventi una risorsa per le aziende agricole ed un elemento importante nell’ottica di una sostenibilità economica-ambientale. Tuttavia laddove l’agricoltura è più intensiva e le condizioni sarebbero ottimali per la realizzazione di impianti per la produzione di energia a fonte rinnovabile sussiste un limite correlato all’eccessiva presenza di azoto nei reflui della digestione anaerobica che comporta la necessità di una maggiore “superficie agricola utilizzata” (SAU) a disposizione per poter utilizzare, a livello agronomico, il prodotto risultante. In molte Regioni d’Italia, soprattutto in Pianura Padana, dove l’attività agricola e di allevamento è più sviluppata, esiste un’eccedenza di carico d’azoto di origine zootecnica che rende impossibile lo spandimento generalizzato e totale su campo delle deiezioni. L’eccedenza può diventare ancora più cospicua se si considerano le limitazioni al carico di azoto che l’Unione Europea ha definito con la Direttiva Comunitaria 91/676/CEE (170 kg/ettaro/anno per zone vulnerabili ai nitrati, 340 kg/ettaro/anno per zone non vulnerabili ai nitrati). Si è quindi nella situazione in cui la SAU non può accogliere altro azoto rispetto a quello che già riceve con lo spandimento dei reflui zootecnici. Nelle situazioni definite si rende necessario il trattamento del digestato, per cui la letteratura fornisce diverse indicazioni a riguardo trattamenti di rimuovere l’azoto mediante processi biologici o chimico-fisici da applicare a valle di una separazione solido/liquido del digestato (Malpei et al., 2010; Bonazzi et al., 2007; Piccinini et al., 2010).

Quest’ultima tecnologia infatti permette una ripartizione delle diverse forme azotate presenti nel digestato, ovvero azoto ammoniacale ed organico (Figura 3.1), la prima si concentrerà nella fase liquida, successivamente trattata per via chimica o biologica, mentre l’azoto organico resterà nella fase solida separata.

In definitiva, se lo scopo è avviare al campo un prodotto con carico di azoto ridotto rispetto ai valori di uscita dal processo di digestione, la separazione solido-liquido gioca un ruolo fondamentale nella gestione del digestato anche se a valle di questa saranno necessari ulteriori trattamenti.

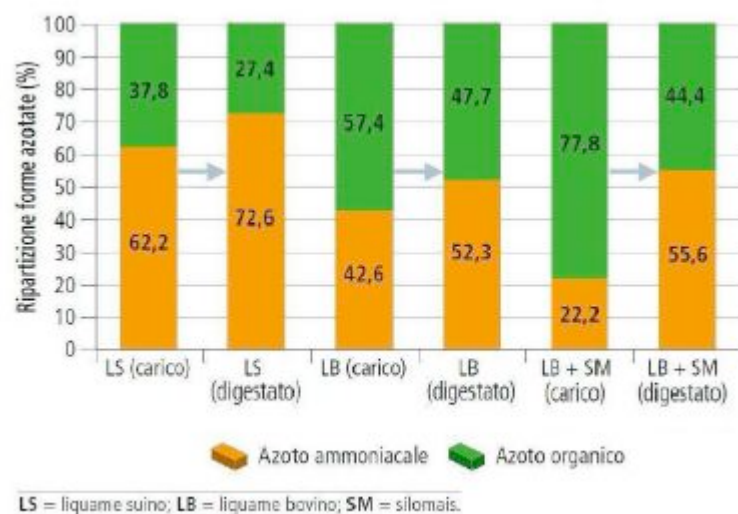


Figura 3.1 Ripartizione delle forme azotate nel digestato per tre tipi di liquami (Mantovani et al., 2009).

3.2 Tecniche di separazione solido-liquido

A seconda del tipo di liquame da trattare e del tipo di prodotto finale che si vuole ottenere è possibile classificare i dispositivi per la separazione solido liquido dei reflui zootecnici in:

- separatori dei solidi grossolani
- separatori dei solidi grossolani e fini a loro volta distinguibili in separatori per gravità, per flottazione e meccanici.

Sono adatti al processo di separazione solido/liquido e a queste tipologie di separatori tutti i liquami zootecnici.

La tipologia di separatore deve essere scelta in funzione delle efficienze richieste in termine di ripartizione dei nutrienti nella frazione solida e in base agli eventuali successivi trattamenti (anaerobici e/o aerobici, di compostaggio) da effettuare sulle due frazioni (P. Balsari et al., 2006)

Di seguito si riportano le tecnologie più comunemente utilizzate.

Separatore a compressione elicoidale

Il liquame viene compresso da una coclea in un vaglio cilindrico, costituito da barre di acciaio; la frazione liquida passa attraverso le fessure del vaglio e la frazione solida viene compressa dalla coclea verso una la parte terminale da cui fuoriesce (Figura 3.2).

Il grado di compressione viene regolato sulla base delle caratteristiche del liquame in genere tramite un contrappeso. I separatori a vite elicoidale hanno portate elevate (fino a 40 m³/h) e di conseguenza il tempo di funzionamento giornaliero è limitato anche per allevamenti che producono elevate quantità di effluente.

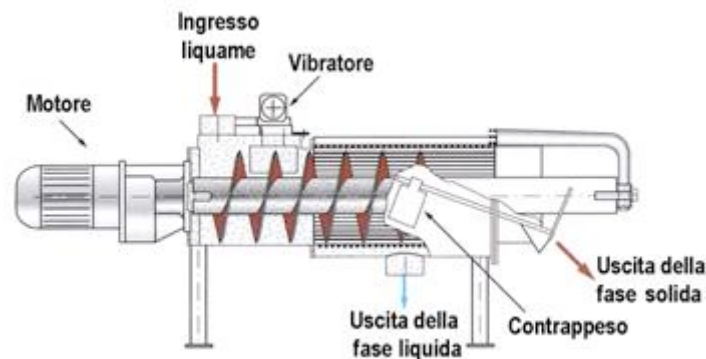


Figura 3.2 Separatore a compressione elicoidale (ERSAF).

La portata diminuisce in relazione al grado di separazione (regolazione della compressione).

Come conseguenza la frazione palabile prodotta ha una minore umidità. Peraltro i rendimenti di separazione rimangono sostanzialmente analoghi. Di contro, l'efficienza varia sensibilmente in relazione al contenuto in solidi nel liquame in ingresso.

Il separatore a rulli controrotanti trova il suo utilizzo principale nel trattamento dei liquami bovini mentre in quelli di suini non fornisce prestazioni particolarmente elevate.

L'attrezzatura richiede una manutenzione periodica per evitare malfunzionamenti superiore a quella di altri separatori. Inoltre ha un consumo energetico superiore, a parità di efficienza degli altri separatori meccanici. (ESRAF, 2009)

Centrifuga

In questi sistemi il principio di funzionamento è simile a quello della sedimentazione salvo che la forza motrice non è quella gravitazionale ma è quella centrifuga. I separatori centrifughi sono costituiti da un tamburo cilindro-conico nel quale è inserito il tamburo a coclea che gira ad un regime inferiore rispetto al tamburo.

La separazione avviene grazie alla forza centrifuga generata dalla rotazione e alla velocità differenziale tra coclea e tamburo che opera lo smistamento del separato solido verso la sezione conica del tamburo

(Figura 3.3). Qui il prodotto subisce una ulteriore sgrondatura e poi fuoriesce attraverso lo scarico. La frazione liquida invece viene allontanata dalla parte cilindrica del tamburo attraverso apposite luci che permettono di scegliere il battente liquido più idoneo in funzione del grado di separazione che si vuole ottenere e del tipo di prodotto da trattare (schede tecniche Pieralisi).

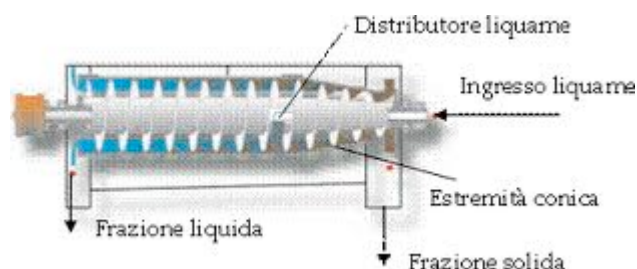


Figura 3.3 Separatore centrifugo (ERSAF).

L'efficienza del processo è influenzata dalla portata in maniera inversamente proporzionale. Una frazione palabile con basso contenuto di umidità è quindi ottenibile con valori bassi di portata. Quest'ultima, a sua volta, è influenzata dal contenuto di solidi del liquame da trattare. Il funzionamento ottimale si ottiene con liquami aventi contenuto di solidi compreso tra il 5 e l'8%. L'eventuale aggiunta di coagulanti o flocculanti porterebbe a massimizzare l'efficienza di separazione.

Nastro-pressa

Sono dispositivi per la disidratazione in continuo del fango, che associano all'azione della gravità l'effetto di compressione indotto dalla macchina. Il fango viene fatto passare nello spazio compreso tra due nastri rotanti, uno dei quali, quello inferiore, ha funzione filtrante, mentre quello superiore esercita una pressione sul pannello di fango favorendo la separazione della fase liquida che viene allontanata attraverso il nastro inferiore (Figura 3.4). All'uscita della macchina, la frazione separata viene staccata dai nastri mediante un raschia-teli e successivamente raccolta.

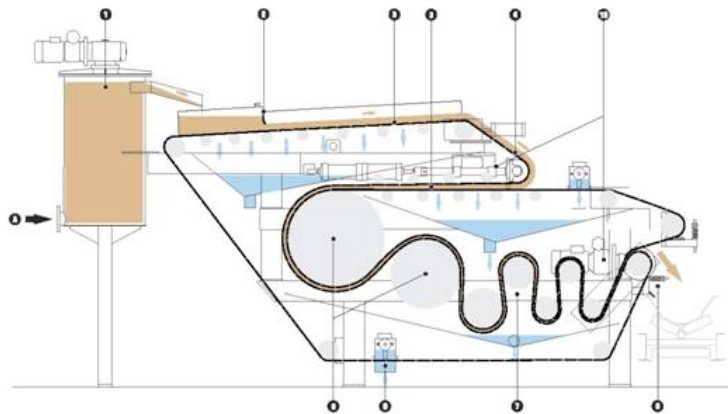


Figura 3.4 Schema di funzionamento di una nastro-prensa.

Anche in questo caso l'aggiunta di polielettrolita porterebbe a massimizzare l'efficienza. Tra quelle citate, questa è l'unica che permette la separazione di solidi fini.

Il dispositivo è provvisto di un sistema di lavaggio automatico dei teli, che necessita di una quantità di acqua solitamente pari alla quantità di liquame trattato.

La separazione solido-liquido mediante nastro-prensa porta all'ottenimento di una frazione palabile con tenore di umidità del 14 – 18%.

Separatore cilindrico rotante

Questo tipo di separatori sono costituiti da un sistema meccanico basato sulla compressione, operata da contro-rulli di gomma sul vaglio cilindrico, e filtraggio del liquame con successiva deviazione all'esterno del prodotto liquido e della sostanza secca (Figura 3.5).

I due cilindri pressori di cui è dotato questo tipo di separatore concorrono a disidratare ulteriormente la porzione solida che non ha attraversato le fessure del vaglio cilindrico (Balsari et al., 2006)

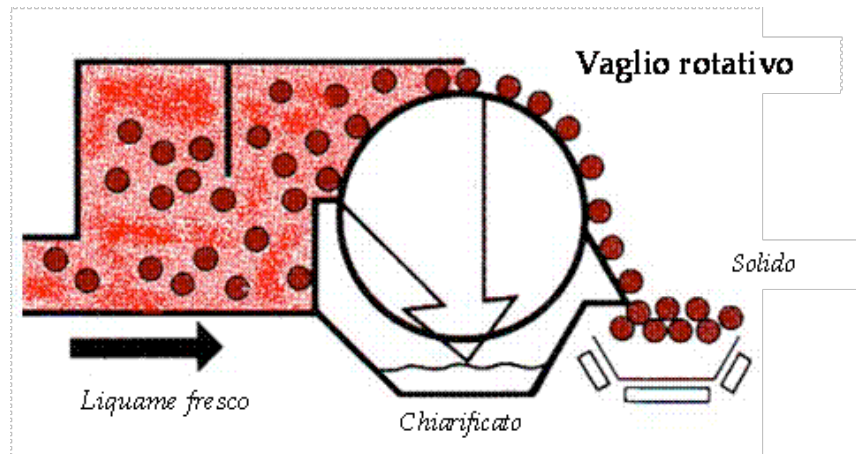


Figura 3.5 Funzionamento di un separatore cilindrico rotante (ERSAF).

L'efficienza è influenzata dal tenore di solidi del liquame in ingresso, dalle dimensioni dei fori e del vaglio e della portata di liquame in ingresso. Il solido separato ha consistenza tale per cui può essere considerato palabile e presenta una percentuale di solidi che per fanghi concentrati arriva al 30%. Il lavaggio periodico della superficie filtrante assicura un utilizzo ottimale della macchina.

Separazione per flottazione

In questa tecnologia la separazione avviene per gravità su solidi sospesi di densità inferiore a quella dell'acqua. Mediante l'aiuto di micro bolle d'aria, le particelle formano degli insiemi stabili che presentano densità apparente inferiore a quella dell'acqua e quindi si muovono verso la superficie (Figura 3.6). Tutto ciò si realizza in bacini nei quali il refluo e l'aria vengono miscelati in pressione ed alimentati dal fondo. Mediante un raschiatore di superficie i solidi flottati vengono separati; la frazione liquida invece viene rimossa ad un livello inferiore o dal fondo.

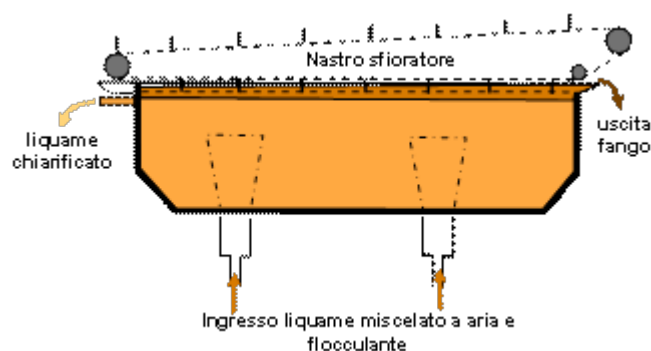


Figura 3.6 Funzionamento di un flottatore (ERSAF).

Questo tipo di apparecchiature, per via dei ridotti tempi di ritenzione, consentono un minor ingombro di spazio rispetto ad altre soluzioni quali i bacini di sedimentazione.

L'efficienza di separazione per flottazione dipende sia dalle dimensioni delle particelle solide, sia dalle dimensioni delle bolle d'aria. In particolare, l'efficienza di rimozione è massima quando i solidi sospesi e le bolle d'aria hanno le stesse dimensioni, oppure quando le bolle d'aria hanno dimensioni maggiori.

3.3 Condizionamento del digestato ai fini di migliorare la separabilità solido-liquido

Per valutare l'efficienza in un processo di separazione solido-liquido è necessario definire il rapporto tra la frazione di sostanza secca o in generale del parametro di interesse che è stata separata e quella contenuta nel liquame in ingresso. Tra i veri metodi proposti in letteratura, quello di Moller et al. (2000 e 2002) ad esempio, esprime l'efficienza di separazione con un bilancio di massa al nodo, rappresentato dal separatore, ottenuto dal prodotto tra la concentrazione dei solidi e la portata volumetrica. Si ottiene quindi:

$$Q_{in} * [SS]_{in} = Q_{fs} * [SS]_{fs} + Q_{fl} * [SS]_{fl}$$

Dove i pedici "in", "fs" ed "fl" indicano rispettivamente l'ingresso, la frazione separata solida e la frazione separata liquida.

L'efficienza di cattura dei solidi, (η_{ST} , detta anche *resa di separazione dei solidi*) è il parametro principale per valutare l'efficienza della tecnologia e definisce il rapporto massico tra i solidi separati ($M_{fs}=Q_{fs} * SS_{fs}$) e quelli alimentati nel digestato ($M_{in}=Q_{in} * SS_{in}$).

Tenendo conto del bilancio di massa dei solidi, si può scrivere:

$$\eta_{ST} = M_{fs}/M_{in} = Q_{fs} * [SS]_{fs} / Q_{in} * [SS]_{in} = Q_{fs}/Q_{in} * [SS]_{in}$$

Con lo stesso principio si ricava l'efficienza di separazione per ogni altro componente (azoto, fosforo, ecc.)

Qualora sia necessario migliorare l'efficienza di separazione dei solidi e quindi la qualità del separato liquido per una migliore compatibilità con i trattamenti successivi, si può far ricorso all'utilizzo di additivi

condizionanti che, aggiunti prima del trattamento meccanico di separazione, agiscono mediante i meccanismi di azione descritti nel seguito con un risultato di miglioramento della separabilità. Principalmente gli additivi destabilizzano le cariche negative, agendo sul potenziale zeta. Un valore elevato di potenziale zeta conferisce maggiore stabilità ai sistemi colloidali, poiché si originano repulsioni elettrostatiche che impediscono l'aggregazione delle particelle disperse. Quando il potenziale è basso, le forze attrattive prevalgono sulle repulsioni e quindi risulta più semplice il verificarsi di processi quali la coagulazione e la flocculazione.

Le principali caratteristiche degli additivi che condizionano l'efficienza sono due: *il tipo di additivo utilizzato (coagulante e/o flocculante) e la dose aggiunta.*

L'azione del coagulante consiste nel far aumentare la concentrazione di ioni che possono essere adsorbiti dalle particelle colloidali avente superficie di ioni di segno opposto (Figura 3.7), causando una diminuzione degli ioni che costituiscono lo strato diffuso ed annullando le forze di repulsione. Nel momento in cui le particelle cominciano a coagulare in piccoli fiocchi, la distanza reciproca diventa tale che l'energia di attrazione prevale sia sull'energia termica che sulle forze di repulsione del doppio strato (Coccagna et al., 2008)

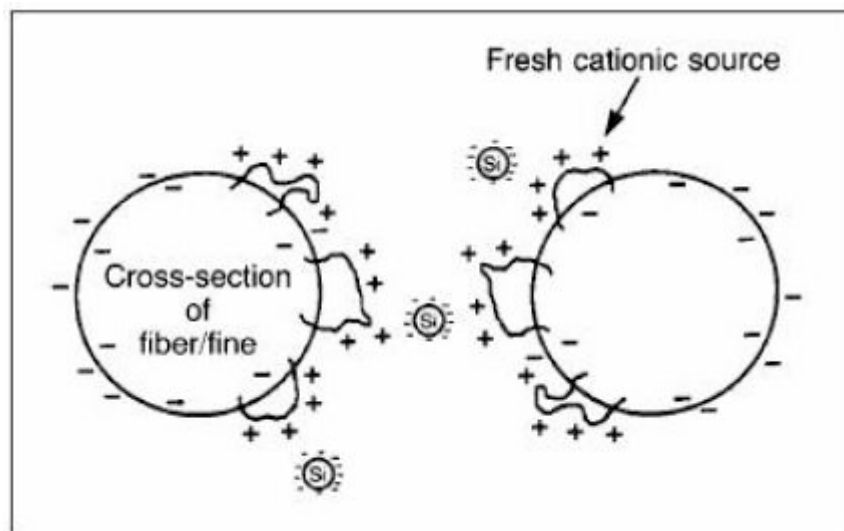


Figura 3.7 Processo di coagulazione (M. Gallagher, 1990).

Nella fase di flocculazione invece, è l'additivo stesso a svolgere la funzione di centro di aggregazione, provocando la formazione di fiocchi più grandi rispetto alla coagulazione. Il tutto avviene mediante tre meccanismi:

- *Neutralizzazione delle cariche*, mediante il quale si ha la cattura delle particelle in sospensione da parte di idrossidi metallici che si formano per idrolisi dei rispettivi Sali.

- *Patching elettrostatico* . se la densità di carica superficiale dei polimeri aggiunti è molto più elevata della densità di carica superficiale dei colloidi, questi polimeri vengono adsorbiti dai colloidi, formando sulla superficie delle particelle aree caricate positivamente e negativamente.
- *Ponti polimerici*. È il principale meccanismo mediante cui avviene la flocculazione. Consiste nell'aggiunta di polimeri di lunga catena che vengono adsorbiti sulla superficie di uno o più colloidi, formando aggregati molto stabili di grosse dimensioni (Figura 3.8).

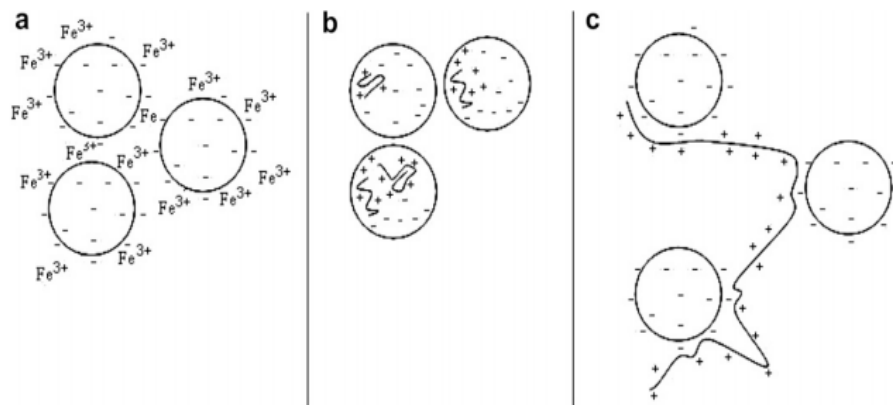


Figura 3.8 Schematic of: (a) coagulation, (b) patch flocculation, and (c) polymer bridging (Hjorth M. et al., 2007).

Coagulanti

I coagulanti maggiormente utilizzati sono sali di ioni trivalenti, soprattutto ferro e alluminio e sali di calcio.

L'utilizzo di questi prodotti consente allo stesso tempo anche di incrementare l'efficienza di separazione di azoto e fosforo mediante reazione di precipitazione.

I principali prodotti utilizzati sono: Cloruro ferrico, Solfato ferrico, Cloruro di alluminio, Solfato di alluminio, Carbonato di calcio, Calce, Idrossido di calcio.

I coagulanti metallici sono commercializzati sia allo stato cristallino, sia in soluzioni più o meno concentrati

I sali si dissociano a contatto con l'acqua, liberando i cationi di alluminio e ferro, che esplicano la loro azione coagulante. In particolare, in forma ionica essi sono in grado di esplicare la loro azione destabilizzante, favorendo la formazione di piccoli fiocchi mediante il processo di coagulazione.

I fattori che influenzano il meccanismo di coagulazione sono due: il dosaggio del coagulante e il pH. Quest'ultimo risulta essere il principale fattore da cui dipende l'efficacia della coagulazione, poiché

influisce sui prodotti dell'idrolisi. Per quanto riguarda il dosaggio del coagulante, è importante non superare la concentrazione critica, in corrispondenza della quale si riscontrano la neutralizzazione del potenziale e la massima velocità di coagulazione. Superata la concentrazione critica di coagulante, si corre il rischio di ristabilizzazione della sospensione colloidale, soprattutto con bassa concentrazione dei solidi sospesi. È importante ricordare che la concentrazione critica non dipende dalla concentrazione delle particelle in sospensione, bensì dalle cariche elettrostatiche presenti. Di conseguenza, essa varierà secondo le caratteristiche del liquame e la tipologia di coagulante impiegato.

Flocculanti

Caratteristica principale di questa categoria di prodotti è il fatto di presentare una lunga struttura polimerica. Si definisce polielettrolita un composto chimico caratterizzato da lunghe strutture polimeriche. Possono essere sia di natura organica che inorganica, sono costituiti da una successione di gruppi molecolari, uguali o diversi tra loro, aventi capacità di destabilizzare i colloidali, ovvero di esaltare la flocculazione di colloidali già destabilizzati da coagulanti metallici (Cuccagna et al., 2008)

La distinzione dei polielettroliti viene fatta in funzione del diverso grado di polimerizzazione, che ne determina un diverso peso molecolare; la forza ionica, influenzata dalla densità di carica; la diversa densità di carica che influenza la configurazione in soluzione e la viscosità della stessa.

La tendenza a formare una consistenza gelatinosa, ne rendono difficoltosa la preparazione in soluzione.

In campo zootecnico vengono principalmente utilizzati polielettroliti appartenenti a due grandi gruppi:

- Polielettroliti naturali
- Polielettroliti di sintesi

3.4 Attività precedentemente svolte circa la separabilità solido-liquido

In questo paragrafo si sintetizzano i risultati di lavori svolti in precedenza presso il Politecnico di Milano nell'ambito dello studio della separabilità solido-liquido dei digestati da trattamento di reflui zootecnici. In particolare si fa riferimento a due lavori, il primo dei quali (studio 1, Zorzi, 2010) riguarda una campagna sperimentale effettuata su 4 aziende agricole (Tabella 3.1) di cui è stata fatta una caratterizzazione delle tre matrici di interesse, ovvero del digestato, del residuo solido e della frazione chiarificata, queste ultime frazioni ottenute tramite i separatori installati presso le aziende stesse. Diversamente nel

secondo lavoro (studio 2, Vanzulli, 2010) sono state effettuate prove specifiche di laboratorio su dei campioni di frazione liquida del digestato di tre distinte aziende agricole (Tabella 3.1) con lo scopo di migliorarne la qualità in termini di solidi sospesi presenti per mezzo di agenti condizionanti comunemente utilizzati.

Tabella 3.1 Caratteristiche principali delle aziende analizzate nei due lavori precedenti.

	STUDIO 1		STUDIO 2	
	Aziende		Aziende	
Matrice in ingresso al digestore	1	Insilati-scarti e fanghi agronomici	5	Reflui zootecnici e biomassa
	2	Reflui zootecnici e insilati	6	Reflui zootecnici e biomassa
	3	Scarti agroindustriali vegetali e animali	7	Reflui zootecnici e biomassa
	4	Agro-zootecnico		
Tipo di separatore S/L utilizzato	1	Centrifugo	5	Pressa a vite
	2	Centrifugo con polielettrolita cationico	6	Nessuna separazione prevista
	3	Compressione elicoidale	7	Pressa a vite
	4	Compressione elicoidale		

Per quanto riguarda il primo studio (studio 1) è emerso che le efficienze di separazione sono influenzate da diversi fattori a seconda del tipo di tecnologia di separazione in uso presso le aziende. In particolare, la viscosità svolge un ruolo importante nei separatori centrifughi mentre ha ruolo ininfluente sui separatori a compressione elicoidale, la cui efficacia è governata in particolare dal contenuto di solidi totali. Inoltre è emerso che le migliori efficienze di separazione sono connesse all'utilizzo dei separatori centrifughi piuttosto che di compresse elicoidali, in particolar modo qualora si adottino prodotti condizionanti. Per quanto riguarda la qualità del centrifugato in termini di contenuto di solidi totali, aspetto di rilievo ai fini della fattibilità dei trattamenti successivi, si è riscontrata una diminuzione del tenore di secco rispetto al digestato tal quale di circa 1 punto percentuale per le compresse elicoidali e di circa 1÷2,5 punti percentuali con i separatori centrifughi, dove il risultato migliore (2,5 punti percentuali) è stato riscontrato per l'azienda 2 presso cui si usano polielettroliti organici quali prodotti condizionanti. Di conseguenza, al fine di ottenere un miglioramento delle efficienze di separazione e della qualità della frazione chiarificata, dall'indagine è risultato come sia necessario dosare agenti condizionanti determinando in tal modo un incremento dei costi di gestione che per le centrifughe

risultano già 6-8 volte superiori rispetto alla compressione elicoidale. Tuttavia i miglioramenti ottenuti nelle modalità operative condotte presso le aziende oggetto di indagine sono da ritenersi non sufficienti considerando valori di tenore di secco di partenza per digestati tal quali del 3,5÷8%. Alla luce di tale esito è stato impostato il secondo studio (studio 2) per cui si è cercato, come già anticipato, di migliorare la qualità del chiarificato di 3 aziende agricole mediante dosaggio di opportuni prodotti condizionanti (Tabella 3.2) tramite valutazioni a scala di laboratorio.

Sono stati osservati risultati positivi in termini di separabilità della frazione liquida, solo nel caso in cui il campione veniva preventivamente diluito di almeno quattro volte e veniva effettuato un dosaggio di cloruro ferrico approssimativamente di 150‰ rispetto alla sostanza secca presente. La diluizione può essere integrata in uno schema impiantistico composto da un trattamento di separazione in centrifuga con ricircolo di una parte della portata depurata, allo scopo di diluire il digestato da trattare e consentire il raggiungimento di un contenuto solido nella frazione liquida adeguato.

Tabella 3.2 Prodotti e dosi utilizzati nelle prove jar test dello studio 2.

Prodotto	Dose
FeCl ₃	10 ÷ 150 [‰]
HF 5138 LC	15 – 30 [ppm]
HF 1708	2,5 – 3 – 30 [ppm]
HF 1808	30 [ppm]
HF 1908	30 [ppm]
PAC	100 ÷ 3850 [ppm]

4 Materiali e metodi

4.1 Pianificazione delle attività sperimentali

L'attività sperimentale è stata suddivisa in due fasi principali: nella prima è stata fatta una caratterizzazione del digestato e delle frazioni separate tramite separazione solido/liquido, ovvero: frazione chiarificata (nel seguito chiarificato) e residuo solido. Questa fase ha riguardato solo un'azienda agricola (azienda 1), in cui vengono trattati principalmente liquami suini. La separazione solido/liquido ai fini della ricerca è stata condotta tramite la centrifuga installata presso l'impianto stesso, utilizzata nelle modalità operative descritte successivamente nel paragrafo 4.2.1.

La seconda fase ha riguardato prove a scala di laboratorio su diversi campioni di digestati finalizzate alla valutazione della filtrabilità e della tendenza a separarsi per centrifugazione, studiando a diversi dosaggi gli effetti di additivi coagulanti e flocculanti in commercio. I campioni sottoposti a tali prove sono provenienti da due aziende agricole (azienda 1 e azienda 2) che trattano principalmente liquami suini, la prima, e liquami bovini la seconda, prelevati rispettivamente in data 20 Settembre 2011 e 18 Ottobre 2011. Per l'azienda 1 si tratta quindi del terzo campione prelevato. Nel seguito vengono descritte nel dettaglio entrambe le fasi.

4.1.1 Prove di caratterizzazione del digestato e delle frazioni separate

La prima fase del lavoro consiste quindi nella caratterizzazione di un digestato e delle due frazioni in uscita dalla fase di separazione solido/liquido, ovvero chiarificato e residuo solido, provenienti da un'azienda agricola situata nella provincia di Cremona (azienda 1). Sono state effettuate due campagne di campionamento, la prima (C1) in data 19 Luglio 2011, la seconda (C2) in data 6 Settembre 2011. Nella Tabella 4.1 vengono specificati i parametri analizzati caratterizzanti ciascuna frazione.

Oltre ai solidi totali, solidi volatili, pH e nutrienti, che possono rappresentare una caratterizzazione di base, sono stati considerati anche BOD₅ e COD che sono parametri di interesse per trattamenti successivi, in quanto danno idea del contenuto di organico biodegradabile aerobicamente; così come la conducibilità, che è indice della salinità del chiarito e rappresenta le condizioni alle quali la biomassa batterica di un eventuale trattamento biologico deve adattarsi. Lo stesso discorso vale anche per i metalli che possono inibire i processi biologici. Un altro parametro misurato è la distribuzione

granulometrica (PSD) che serve per verificare la distribuzione delle particelle tra digestato e chiarito per capire su quali ha effetto la separazione.

Per la descrizione delle metodiche per ciascun parametro si rimanda al paragrafo 4.3.

Onde assicurare la maggior significatività possibile, il campionamento è stato eseguito solo a macchinario di separazione avviato da tempo sufficiente (superiore ai tempi di ritenzione propri del separatore e delle tubazioni) ad eliminare alterazioni dovute a materiale precedentemente depositatosi od a regime d'esercizio non stabilizzato.

Tabella 4.1 Parametri di caratterizzazione misurati per ciascuna frazione

Parametro	UdM	Digestato	Chiarificato	Residuo solido
ST	g/L	◆	◆	◆
SV	g/L	◆	◆	◆
Distribuzione granulometrica PSD		◆	◆	
pH		◆	◆	
COD	g/L	◆	◆	
NH ₄ ⁺	g/L	◆	◆	
TKN	g/L	◆	◆	◆
P _{tot}	g/L	◆	◆	◆
Conducibilità a 20° C	μS/cm		◆	
Al, Fe, Cu, Zn	mg/L	◆	◆	◆
BOD ₅	g/L	◆	◆	

4.1.2 Prove di separabilità del digestato

La seconda parte del lavoro si è focalizzata su un'indagine a scala di laboratorio finalizzata alla valutazione della separabilità solido/liquido di due campioni di digestato, provenienti da due aziende agricole che trattano liquami da allevamenti suino (Azienda 1) e bovino (Azienda 2). Il campione dell'Azienda 1 è stato prelevato in data 20 Settembre 2011, quello dell'Azienda 2 in data 18 Ottobre 2011.

Per ciascuno dei campioni è stata fatta prima una caratterizzazione semplificata rispetto a quanto fatto nella prima fase (paragrafo 4.1.1) e successivamente si è passati alla determinazione dei parametri di separabilità, come indicato in Tabella 4.2 e Figura 4.1. In particolare non sono stati misurati:

conducibilità, metalli potenzialmente tossici per trattamenti biologici a valle (Al , Fe, Cu , Zn). Sono invece stati introdotti parametri quali il BMP e i principali cationi mono e bi-valenti, in quanto la biodegradabilità residua (misurata con il BMP) e il contenuto dei suddetti cationi possono influenzare la separabilità solido/liquido (Marinetti, 2007).

Tabella 4.2 Parametri chimico-fisici e di separabilità misurati.

	Parametro	
Caratterizzazione chimico-fisica e biodegradabilità residua	Tenore di secco	
	% volatili nel secco	
	pH	
	COD	
	TKN	
	NH ₄ ⁺	
	P _{tot}	
	Cationi (Na, Ca, Mg)	
	BMP	
	Parametri di separabilità	Viscosità
Distribuzione granulometrica (PSD)		
Comportamento alla filtrazione		Tempo di suzione capillare (CST ₅₀ [*])
		Resistenza specifica alla filtrazione (SRF ₅₀ [*])
Comportamento alla centrifugazione		Solidi separati
		Volume liquido separato
		Qualità surnatante (TSS)

*su campione diluito 1:50

Lo schema in Figura 4.1 mostra quali parametri sono stati misurati per ciascun volume di campione.

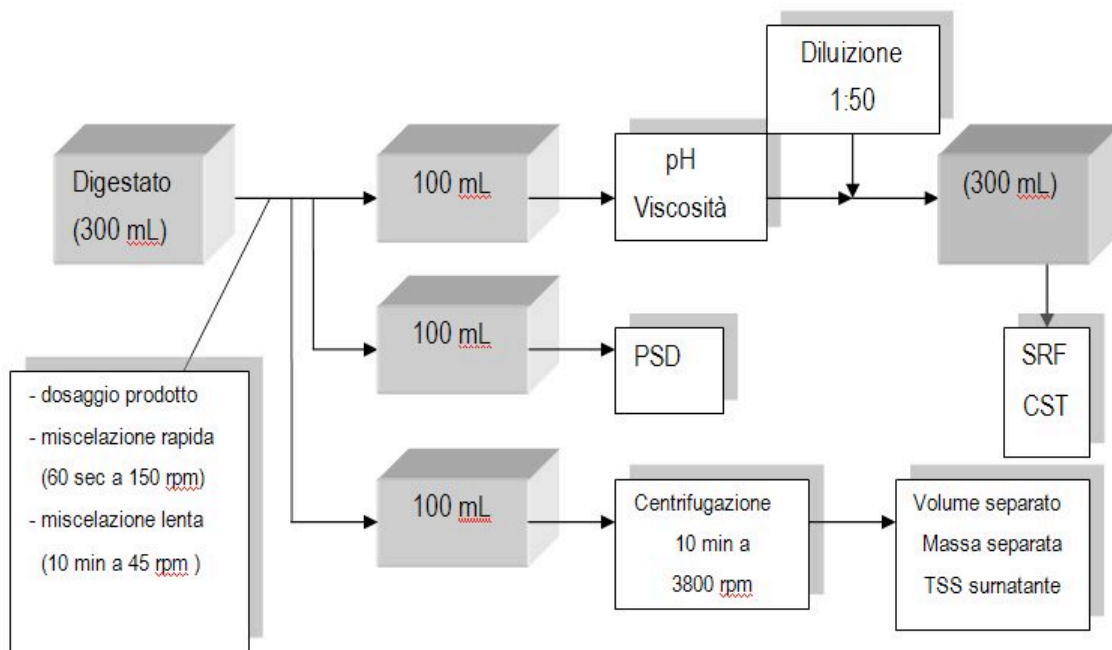


Figura 4.1 Ripartizione dei volumi del campione e relativi parametri analizzati.

I parametri di separabilità S/L sono stati misurati sia per il digestato con aggiunta di condizionanti, sia per il digestato tal quale, che nel caso in esame rappresenta la condizione da migliorare.

In base ai risultati emersi da un'indagine bibliografica e dai lavori svolti in precedenza (paragrafo 3.4), si è passati all'identificazione dei prodotti da dosare (Tabella 4.3) come coagulanti/flocculanti ai fini di migliorare la qualità del digestato e di avere quindi una più facile gestione per le successive operazioni di filtrazione o centrifugazione. Sono state effettuate quindi delle prove jar test, secondo le indicazioni di (Tabella 4.4). Le prove sono state impostate in modo da valutare l'efficacia dei prodotti testati in termini di miglioramento delle caratteristiche di filtrabilità, valutando la resistenza specifica alla filtrazione (SRF) e il tempo di suzione capillare (CST), nonché in termini di miglioramento della separabilità tramite centrifugazione. Per valutare quest'ultimo aspetto sono stati misurati il volume di liquido separato, i solidi sospesi del surnatante e la massa dei solidi separata.

L'SRF e il CST sono stati misurati su campione diluito in quanto è stato impossibile ottenere tali parametri sul campione tal quale. È stata scelta una diluizione 1:50 in quanto ad essa corrispondevano tempi di prova, per quanto riguarda l'SRF, tecnicamente compatibili con il piano di lavoro giornaliero. Per tale motivazione i parametri hanno valore prettamente comparativo in termini di confronto tra diversi digestati o diversi prodotti e dosaggi applicati alla medesima matrice. Per contro non forniscono indicazione diretta della filtrabilità del digestato. Per quanto detto, i parametri SRF e CST vengono indicati con la simbologia seguente: SRF₅₀ e CST₅₀ dove il pedice sta ad indicare la diluizione adottata.

La procedura si è composta delle seguenti fasi:

- dosaggio del prodotto, miscelazione rapida (150 rpm, 1 min) e miscelazione lenta (45 rpm, 10 min);
- misura della viscosità mediante Viscosimetro rotazionale Brookfield mod. DV-E;
- centrifugazione e misurazione dei TSS sul surnatante e dei volumi di frazione chiarificata separati;
- diluizione 1:50 del campione e misurazione del CST₅₀ ed SRF₅₀;

Tabella 4.3 Caratteristiche dei prodotti utilizzati per jar test.

Prodotto	Descrizione
FeCl ₃	È il principale reagente inorganico, costituito da sale di catione ad elevata valenza. Producono la formazione dei corrispettivi idrossidi con un forte consumo di alcalinità.
Ca(OH) ₂	Polvere bianca prodotta per idratazione a secco dell'ossido di calcio. Mantiene il pH nel campo ottimale per la flocculazione e determina la precipitazione di CaCO ₃ , conferendo al pannello di fango una struttura granulare porosa e buona drenabilità anche in presenza di pressioni elevate.
HF 8816	Polielettrolita organico ad alta carica cationica ed alta reticolazione. Si presenta sotto forma di emulsione
HF 1708	Polielettrolita organico a media carica cationica ed alta reticolazione. Si presenta sotto forma di emulsione

Tabella 4.4 Prodotti e dosi utilizzati nelle prove jar test. I valori sono espressi in ‰ in peso sul contenuto di sostanza secca del fango originario.

Prodotto	Azienda 1	Azienda 2
FeCl ₃ + Ca(OH) ₂	FeCl ₃ (25, 50, 100, 150) + Ca(OH) ₂ (150, 500)	FeCl ₃ (25, 50, 100, 150) + Ca(OH) ₂ (500)
HF 8816	2,5 - 7,5 - 15 - 20	20 - 40 - 60 - 80
HF 1708	10 - 20 - 40 - 55	-----
FeCl ₃ + HF 8816	-----	FeCl ₃ (50, 100, 150) + HF 8816 (20, 40, 60)

4.2 Aziende agricole

Nel seguito vengono descritte le aziende oggetto di campionamento: azienda 1 (paragrafo 4.2.1), azienda 2 (paragrafo 4.2.2).

4.2.1 Azienda 1

In Tabella 4.5 vengono riportate le informazioni riguardanti le caratteristiche generali relative alla digestione anaerobica ed impiantistiche; in Tabella 4.6 quelle relative alle matrici alimentate nel periodo di campionamento.

Tabella 4.5 Caratteristiche generali ed impiantistiche dell'Azienda 1.

INFORMAZIONI GENERALI	
Data di costruzione impianto DA	2008
Nuovo [si, no]	si
Potenza elettrica di progetto (kW)	330 + 999 in autorizzazione
Ore di funzionamento stimate (h/anno)	8300
Energia prodotta stimata (kWh elettrici/anno)	2.600.000
Numero dei digestori	2
Volumi (m ³)	2600
Numero di stadi (monostadio o bi-stadio)	Monostadio
Volume per ogni stadio	1.300 m ³
Prefabbricato o in opera/materiali	In opera acciaio (Veronix)
Forma (cilindrica o altro)	Cilindrica
Temperatura (°C)	40° C
Sistema di miscelazione (ricircolo biogas organi meccanici interni)	Agitatori sommersi
Tempo di funzionamento miscelazione (h/giorno)	6
HRT (Tempo di Residenza Idraulica della matrice nel digestore; giorni)	30
Carico volumetrico (kg SSV m ⁻³ giorno ⁻¹)	3825

segue

continua

Velocità produzione biogas GPR (Nm ³ biogas/m ³ reattore d)	1,45
Tipologia di alimentazione (con tramoggia, altro)	Pompa + trituratore
Quantità di digestato (t/giorno)	85
% SS	4,5
% SSV	0,1
Destino finale (uso agronomico, altro)	Uso agronomico (separato solido), depurazione e scarico al corpo idrico (separato liquido)
PRE e POST TRATTAMENTI	
Pre-trattamenti a monte (sulla biomassa), triturazione, pre-miscelazione,...	No
Post-trattamenti a valle (separazione Solido/Liquido, altro)	Separazione S/L con centrifuga Pieralisi mod. FP 600 RS/M; rotazione max: 4100 rpm; forza centrifuga max: 3300 g. Dosaggio polielettrolita organico HF 8816; dose: 50 ‰.

Tabella 4.6 Caratteristiche delle matrici alimentate nel periodo di campionamento.

Matrice 1 (es.: liquame bovino, effluente suino, insilato di mais, altro, ...)	Liquame suino
Quantità (t/giorno)	85
Mix alimento (% della singola matrice sul totale 100%)	100
Provenienza/fornitore (autoprodotta o extra aziendale)	Autoprodotto
% SS	9
% SSV	4,5

4.2.2 Azienda 2

In Tabella 4.7 vengono riportate le informazioni riguardanti le caratteristiche generali ed impiantistiche; in Tabella 4.8 quelle relative alle matrici alimentate nel periodo di campionamento.

Tabella 4.7 Caratteristiche generali ed impiantistiche dell'Azienda 2.

INFORMAZIONI GENERALI	
Data di costruzione impianto DA	2010
Nuovo [si, no]	si
Sistema incentivante (tariffa omnicomprensiva o certificati verdi)	Tariffa omnicomprensiva
Potenza elettrica di progetto (kW)	625
Ore di funzionamento stimate (h/anno)	8000
Energia prodotta stimata (kWh elettrici/anno)	5.000.000
Numero dei digestori	2
Volumi (m ³)	5.000
Numero di stadi (monostadio o bi-stadio)	Bi-stadio
Volume per ogni stadio	2500
Prefabbricato o in opera/materiali	Gettato in opera CA
Forma (cilindrica o altro)	Cilindrica
Temperatura (°C)	40° C
Sistema di miscelazione (ricircolo biogas organi meccanici interni)	Agitatori sommersi
Tempo di funzionamento miscelazione (h/giorno)	4
HRT (Tempo di Residenza Idraulica della matrice nel digestore; giorni)	45
Velocità produzione biogas GPR (Nm ³ biogas/m ³ reattore d)	1,43
Coibentazione (spessore, cm)	10
Tipo di riscaldamento (interno o esterno)	Interno, fasci tubieri
Caldaia esterna a supporto (si, no); se sì alimentata a	No
Tipologia di alimentazione (con tramoggia, altro)	Prevasca + tramoggia
Quantità di digestato (t/giorno)	60
% SS	5

segue

continua

Destino finale (uso agronomico, altro)	Uso agronomico
PRE e POST TRATTAMENTI	
Pre-trattamenti a monte (sulla biomassa), triturazione, pre-miscelazione,...	Insilamento, miscelazione in prevasca

Tabella 4.8 Caratteristiche delle matrici alimentate nel periodo di campionamento.

Matrice 1	Liquame bovino
Quantità (t/giorno)	36
Mix alimento (% della singola matrice sul totale 100%)	54
Provenienza/fornitore (autoprodotta o extra aziendale)	Autoprodotto
% SS	7
% SSV	
Matrice 2	Insilato di mais
Quantità (t/giorno)	27
Mix alimento (% della singola matrice sul totale 100%)	40
Provenienza/fornitore (autoprodotta o extra aziendale)	80% Autoprodotto + 20% Extra aziendale
% SS	29
% SSV	75
Matrice 3	Permeato di siero
Quantità (t/giorno)	4
Mix alimento (% della singola matrice sul totale 100%)	6
Provenienza/fornitore (autoprodotta o extra aziendale)	Autoprodotto + Extra aziendale
% SS	3

4.3 Procedure sperimentali e tecniche analitiche

4.3.1 Comportamento alla filtrazione

L'attitudine di un fango a rilasciare acqua (filtrabilità) può essere valutata mediante test di laboratorio. Due dei principali parametri determinabili sperimentalmente sono:

- resistenza specifica alla filtrazione (SRF)
- tempo di suzione capillare CST

Resistenza specifica alla filtrazione (SRF)

Questo parametro è misurabile mediante l'apparecchiatura mostrata in Figura 4.2. Si tratta di un'unità di filtrazione (imbuto di Buchner) con una sezione terminale dotata di supporto ceramico su cui viene disposto l'elemento filtrante, ovvero un filtro carta. Tra le due facce del filtro viene mantenuta una differenza di pressione mediante una pompa a vuoto applicata a valle. Tale depressione è misurata e resta costante durante tutta la prova. Il fango è introdotto nell'imbuto di alimentazione. La differenza di pressione applicata tra le due facce del filtro, consente alla componente liquida di defluire nel sottostante cilindro di raccolta graduato, mentre la componente solida, con l'umidità residua ad essa associata, è trattenuta dal filtro e forma progressivamente il pannello di fango.



Figura 4.2 Apparecchiatura per la misurazione della resistenza specifica alla filtrazione (imbuto di Buchner).

Inizialmente la resistenza opposta al passaggio dell'acqua è dovuta solo al filtro; al procedere dell'operazione il pannello determina una resistenza aggiuntiva che va crescendo man mano che aumenta il suo spessore fino a divenire largamente preponderante rispetto a quella della carta filtro.

L'equazione fondamentale della filtrazione è derivata dalla legge di Darcy. Mediante opportune trasformazioni matematiche che non verranno affrontate in questo paragrafo, l'equazione che si ottiene, che mette in relazione il tempo di filtrazione (t) e il volume di liquido filtrato (V), è la seguente:

$$t = \frac{\mu \cdot p_p \cdot SRF}{2 \cdot A^2 \cdot \Delta p} \cdot V^2 + \frac{\mu \cdot R_f}{A \cdot \Delta p} \cdot V \quad (1)$$

ove:

μ = viscosità del filtrato (da assumersi pari a quella dell'acqua alla stessa temperatura) [P]

p_p = peso secco del pannello formatosi per unità di volume del filtrato [g]

A^2 = superficie del filtro [cm²]

Δp = differenza di pressione tra le due facce del filtro [kPa]

R_f = resistenza alla filtrazione della tela filtrante [L⁻¹]

In un piano (t/V, V), la (1) esprime una retta (Figura 4.3) con coefficiente angolare $m = (\mu \cdot p_p \cdot SRF) / (2 \cdot A^2 \cdot \Delta p)$ e di intercetta sulle ordinate $q = (\mu \cdot R_f) / (A \cdot \Delta p)$.

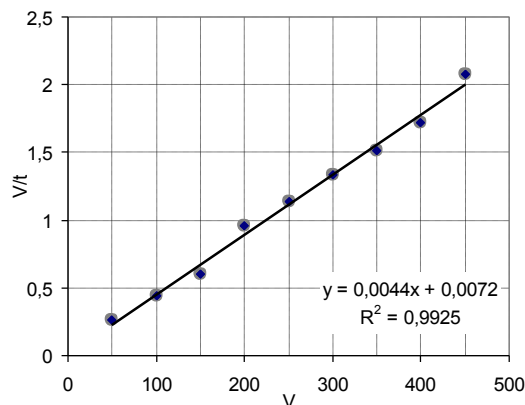


Figura 4.3 Rappresentazione grafica dell'eq. (1) per la stima dell'SRF.

Individuata la retta espressa dalla (1), interpolante i punti sperimentali del tratto lineare, ne è definito il coefficiente angolare m.

Note le dimensioni del filtro, la differenza di pressione applicata (che nel caso in esame è stato pari a 49 kPa = 0,49 bar), misurate le uscite del filtrato e determinato p_p come rapporto tra il peso secco del

pannello e il volume complessivo del filtrato V, entrambi determinati al termine della prova, SRF si calcola allora come:

$$SRF = \frac{2 \cdot m \cdot A^2 \cdot \Delta p}{\mu \cdot p_p} \quad (2)$$

Il valore di SRF presenta un ampio campo di variabilità, a seconda del tipo di fango considerato. Nel caso di fanghi freschi, i valori sono dell'ordine di $10^{13} - 10^{14} \text{ m kg}^{-1}$ e non subiscono variazioni di rilievo per effetto della stabilizzazione. Si tratta comunque di valori incompatibili con la diretta applicazione della filtrazione meccanica che, per essere realizzata in tempi ragionevoli, richiede valori di SRF dell'ordine di $10^{12} \text{ m kg}^{-1}$.

Come già detto nel paragrafo 4.1.2, le prove sono state fatte su campioni diluiti e quindi non c'è comparazione diretta ai valori di riferimento qui indicati.

Tempo di suzione capillare CST

Questo parametro è misurabile mediante un'apparecchiatura (Figura 4.4) costituita da un cilindro, aperto inferiormente, al cui interno viene collocato il fango liquido da esaminare, in spessore di pochi centimetri. Alla base del cilindro è collocata una carta filtro, da un lato in diretto contatto con il fango e dall'altro poggiante su di una piastra cieca. Sotto l'azione del carico idraulico dovuto alla colonna di fango e della pressione capillare che si origina a cavallo del menisco tra liquido e aria nella carta filtro, l'acqua viene rilasciata e fluisce radialmente attraverso la carta filtro, formando un fronte umido di avanzamento, la cui posizione viene rilevata da due elettrodi distanziati di 10 mm in direzione radiale. Il tempo impiegato dal fronte umido per percorrere, all'interno della carta filtro, la distanza tra i due elettrodi costituisce il tempo di suzione capillare. Anche per questa prova è opportuno ricordare che il campione è stato diluito 1:50.

Inoltre i valori dipendono dalla concentrazione dei solidi presenti originariamente nel campione; i confronti vanno pertanto condotti in condizioni omogenee sotto tale aspetto. Di conseguenza i valori sono stati divisi per la concentrazione di ST del campione, ottenendo un dato espresso in [s L/g].



Figura 4.4 Apparecchio per la misurazione del tempo di suzione capillare (Type 304M laboratory CST).

4.3.2 Comportamento alla centrifugazione

L'attitudine di un fango ad essere disidratato per centrifugazione e i risultati di un preliminare condizionamento possono essere valutati mediante una serie di test di laboratorio. Uno dei principali è proprio il *test di centrifugazione*: consiste nell'operare in discontinuo per 5-20 minuti, su piccole quantità di fango (100 – 200 mL) con differenti valori di accelerazione (fino a 2000 g) (Bonomo, 2008). Al termine di ciascuna prova viene misurata la concentrazione di solidi sospesi nel surnatante. Questo test permette una previsione dei risultati ottenibili in piena scala, in termini di siccità del fango disidratato e di rendimento di cattura solidi. Questo secondo aspetto è risultato di particolare interesse in quanto si è cercato, mediante condizionamento di migliorare la qualità del surnatante e di permettere quindi di operare in condizioni ottimali nelle successive fasi di rimozione dell'azoto.

Nel caso del lavoro svolto, ciascun provettone è stato riempito con 50 ml di digestato e sottoposto ad una velocità di 3800 rpm per 10 minuti. Tutte le prove di centrifugazione sono state effettuate in doppio. Alla fine della prova sono stati misurati: il volume di liquido separato, i solidi sospesi del surnatante. È stata poi calcolata la massa di solidi separata, ottenuta per differenza tra la massa complessivamente presente prima della centrifugazione e la massa misurata nel volume del surnatante mediante la concentrazione di solidi sospesi. La centrifuga utilizzata per le prove è rappresentata in Figura 4.5.



Figura 4.5 Centrifuga utilizzata per la prove di laboratorio.

4.3.3 Determinazione del Biochemical Methane Potential (BMP)

La produzione di metano, anche definita in letteratura BMP, è definita come la produzione di metano che si osserverebbe per un tempo di degradazione infinito ed in condizioni ottimali (inoculo acclimatato, assenza di inibizione, condizioni ambientali quali temperatura, miscelazione e pH ottimali). Questo parametro rappresenta il corrispondente anaerobico del BOD ed è quindi valutabile solo per via sperimentale. La strumentazione utilizzata dal laboratorio DIAR del Politecnico di Milano per la misurazione del BMP è rappresentata in Figura 4.6



Figura 4.6 Strumentazione utilizzata per la misurazione del BMP

È possibile ottenere, come nel caso della degradazione aerobica, alcune informazioni preliminari riguardo il potenziale di biometanizzazione, a partire dalla caratterizzazione chimica del substrato organico; ad esempio informazioni quali Solidi volatili, domanda chimica di ossigeno (COD).

Questi parametri sono indicatori dell'energia chimica della sostanza organica, in termini di quantità di elettroni che essa può cedere ad un accettore finale; tanto maggiore è l'energia chimica della sostanza organica, tanto più elevato potrà essere il suo potenziale di biometanizzazione, sempre che tale COD sia biodegradabile.

Non esistono ancora procedure normate per la determinazione del BMP, ma le poche norme concordano sulle seguenti condizioni di misura (Ficara et al, 2011), rispettate anche nel caso in esame:

- inoculo: fango digerito lavato e risospeso (1-5 g/L);
- temperatura $35 \pm 2^\circ\text{C}$;
- reattore: contenitore in vetro con chiusura a setto impermeabile ai gas resistente ad una pressione di 2 bar;
- metodo di misura: misura manometrica del biogas;
- valutazione della biodegradabilità: in termini della frazione di carbonio organico della sostanza organica di prova che viene mineralizzato e quindi trasferito al biogas come metano, anidride carbonica oppure all'alcalinità della sospensione acquosa.

Al fine della buona riuscita della prova, l'inoculo, ovvero il digestato, è stato utilizzato subito dopo il prelievo dall'azienda agricola. Nella prova sono stati utilizzati 150 ml di digestato per ogni bottiglia.

Il *medium* o soluzione diluente, invece, che serve garantire la disponibilità di sostanze nutritive (macro e micro-nutrienti, vitamine) necessaria allo sviluppo bilanciato del consorzio batterico, è stato aggiunto in ogni bottiglia in quantità di 50 ml.

La prova va avviata in condizioni strettamente anaerobiche per evitare che la presenza di ossigeno causi la degradazione aerobica di parte della sostanza organica di prova, causando la sottostima del metano producibile. A questo scopo, il medium e la miscela che si ottengono dopo l'aggiunta dell'inoculo e della sostanza di prova, sono state deossigenate.

Il test va condotto portando avanti in parallelo i campioni di prova, i bianchi e, se possibile, i campioni di controllo.

Nel corso della prova, è stata costantemente monitorata la quantità del biogas prodotto, nonché la percentuale di metano nello stesso. La durata del test è di circa 30 giorni. Alla fine della prova, viene calcolata la quantità cumulata di metano prodotto durante il corso di tutta la prova (V_{CH_4}), che porterà alla determinazione del BMP, che è espresso in termini di litri di metano in condizioni normali (L_n) per grammo di COD. Esso è comunque calcolato a partire dal volume di metano prodotto nelle bottiglie con la sostanza di prova e nelle bottiglie in bianco:

$$BMP \left[\frac{L_{nCH4}}{gCOD} \right] = \frac{(V_{CH4,S} - V_{CH4,B}) \cdot [L_{n,CH4}]}{SV_s [gSV / L] \cdot COD [gCOD / gSV] \cdot V_s [L]}$$

4.3.4 Determinazione della viscosità

Per la determinazione di questa grandezza è stato utilizzato un viscosimetro Brookfield (mod. DV-E, Figura 4.7), che misura mediante l'utilizzo di diversi *spindle*, ovvero delle sonde rigide aventi all'estremità un cilindro che sviluppa una superficie diversa a seconda del range di viscosità che si vuole misurare, la forza applicata dal fluido (in questo caso il digestato) nell'opporre resistenza alla rotazione indotta dallo *spindle*.



Figura 4.7 Viscosimetro Brookfield mod. DV-E

Lo strumento permette di misurare questa resistenza a differenti velocità in un intervallo che va da 0,3 a 100 rpm. Per ciascun valore di velocità viene fornito un coefficiente di torsione, espresso in %, che indica anche la bontà della misurazione. Valori inferiori al 10%, secondo quanto indicato dalla casa produttrice, stanno a significare che la misura di viscosità non è attendibile.

Partendo quindi dal digestato tal quale e successivamente per ogni campione sottoposto a dosaggio di prodotti, sono stati registrati per ogni valore di velocità di rotazione dello *spindle* (tra quelli dati in dotazione è il numero 62), una coppia di valori corrispondenti alla torsione e alla viscosità.

4.3.5 Distribuzione granulometrica (Particle size distribution, PSD)

Lo strumento utilizzato per l'analisi della distribuzione granulometrica (PSD) è il modello CILAS 1180. Il CILAS 1180 utilizza una nuova tecnologia brevettata (diffrazione laser e dispositivo a carica accoppiata, CCD), che consente in un'unica gamma, la misura delle particelle tra 0,04 e 2.500 micron. Le particelle sottili sono misurate mediante diffrazione con il metodo Fraunhofer. Le particelle grossolane sono misurate con un real-time Fast Fourier Transform dell'immagine ottenuta con una fotocamera CCD, dotata di un'unità di elaborazione digitale (DSP) (Figura 4.8)

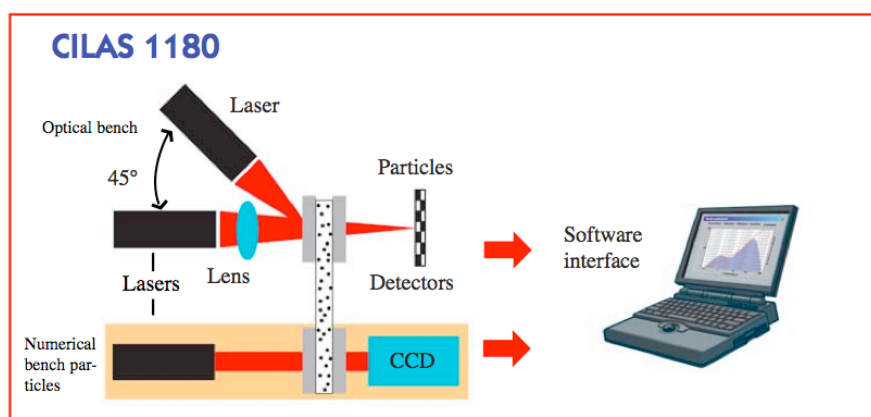


Figura 4.8 Schema di funzionamento dell'analizzatore CILAS 1180.

Il campione, posto all'interno di un contenitore chiuso, viene capovolto 3/4 volte per dare omogeneità allo stesso che con il tempo tende a sedimentare.

Si preleva poi con un cucchiaino un po' di campione e lo si pone nella cella campionatrice dello strumento che contiene circa 400 ml di acqua.

La cella campionatrice è dotata di una pala meccanica che permette la dispersione del campione .

Per migliorare ulteriormente la dispersione vengono anche attivati, per un tempo predefinito (in questo caso 60 secondi), gli ultrasuoni.

Per ogni campione vengono ripetute 3 prove al fine di verificarne la ripetibilità.

4.3.6 Tecniche analitiche

Per quanto riguarda le tecniche analitiche adottate nella sperimentazione si consideri quanto riportato in Tabella 4.9

Tabella 4.9 Tecniche analitiche adottate

Parametro	Metodica
Solidi totali, solidi sospesi volatili	I solidi sospesi totali e volatili sono stati determinati secondo la metodica riportata negli Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 2005)
PSD	Questo parametro è stato valutato con lo strumento CILAS 1180
COD	Il COD è stato determinato secondo la metodica riportata negli standard APAT-IRSA/CNR (2003)
NH ₄	L'azoto ammoniacale è stato determinato con un kit commerciale LANGE LCK 303
Azoto totale Kjeldahl TKN	Il TKN è stato determinato secondo la metodica riportata negli Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 2005)
P _{tot}	Il P _{tot} è stato determinato secondo la metodica MU 201, 2006 mod. DIIAR/POP.01.419 Agg. 0
Al, Fe, Zn, Cu	I metalli sono stati determinati secondo la metodica riportata negli standard UNI EN ISO 17294-1 2007 e 17294-2 2005
BMP	Il BMP è stato determinato secondo la metodica riportata nello standard UNI EN ISO 11734:2004 con la strumentazione Automatic Methane Potential Test System (AMPTS) Version 2010-01
Cationi (Na, Ca, Mg)	I cationi sono stati determinati secondo la metodica riportata negli standard EN ISO 7980, 2004 e ISO 9964-3, 1993
BOD ₅	Il BOD ₅ è stato determinato secondo la metodica del laboratorio del Politecnico DIIAR/POP.99.421 agg.1
pH	Il pH è stato misurato con lo strumento EUTECH INSTRUMENTS Range 0.00 – 14.00 pH Sonda Hamilton POLYPLAST BNC
Conducibilità	La conducibilità è stata determinata secondo la metodica APAT-IRSA 2030, 2003

5 Prove di caratterizzazione

5.1 Caratteristiche del digestato e delle frazioni separate

In Tabella 5.1 si riportano tutti i parametri misurati per i due campioni di digestato (C1 e C2) relativi all'Azienda 1 e per ciascuna frazione analizzata. Il condizionamento operato prima della centrifugazione in azienda prevedeva il dosaggio di un polielettrolita organico (HF 8816).

Tabella 5.1 Parametri dei campioni C1 e C2 per ciascuna frazione.

			C1 19/07/2011			C2 06/09/2011		
			Digestato	Chiarito	Residuo solido	Digestato	Chiarito	Residuo solido
Solidi	Tenore sostanza secca	%tq	5,1%	0,6%	23,3%	5,2%	0,5%	21,4%
	Frazione volatile	%ss	66,7%	25,1%	73,6%	70,1%	36,8%	72,0%
	ST	g/L	49,857	6,103		52,240	5,347	
	SST (>0,45)	mg/L		653			502,6	
	SDT (<0,45)	mg/L		5450			4844	
	SV	g/L	33,247	1,530		36,608	1,967	
	SSV (>0,45)	mg/L		362,6			375,7	
	SDV (<0,45)	mg/L		1167,4			1591,3	
Nutrienti	TKN	%ss	8,4%	27,4%	12,4%	6,1%	22,2%	5,0%
		g/L	4,200	1,670		3,190	1,185	
	NH ₄ -N	g/L	1,131	1,445		0,8435	1,12	
		%TKN	27%	87%		26%	95%	
	P	%ss	3,4%	0,25%	3,1%	3,1%	0,73%	3,4%
	mg/L	1699	15		1636	39		
Organico	CODtq	g/L	44,960	2,28			2,26	
	CODfiltrato	g/L		1,37			1,595	
	BOD ₅	g/L	4,5	0,8			0,845	
		%COD	10,0%	35,09%			37,39%	
Metalli	Al	mg/L - mg/kg _{ss}	448	1,30	8900	367	3,30	8700
	Fe	mg/L - mg/kg _{ss}	60	0,45	2500	104	1,5	2700
	Cu	mg/L - mg/kg _{ss}	9,3	0,03	192	9,4	0,1	224
	Zn	mg/L - mg/kg _{ss}	107	0,89	1200	51	0,32	1210
Metalli	Al	%ss	0,90%	0,021%	0,89%	0,70%	0,062%	0,87%
	Fe	%ss	0,12%	0,007%	0,25%	0,20%	0,028%	0,27%
	Cu	%ss	0,02%	0,000%	0,02%	0,02%	0,002%	0,02%
	Zn	%ss	0,21%	0,015%	0,12%	0,10%	0,006%	0,12%
altri	pH	-	8	8,3		8	8,3	
	conducibilità	μS/cm 20°C		13000			9300	

Dalla tabella si evince che il tenore di sostanza secca, misurato sul tal quale, sia molto simile per i due digestati, ovvero 5,1% per il C1 e 5,2% per il C2, ottenendo un chiarificato delle medesime caratteristiche con valori pari a 0,6% e 0,5% rispettivamente per C1 e C2.

Inoltre la frazione disciolta dei solidi totali (SDT) che risulta essere pari a 5450 mg/L per il C1 e 4844 mg/L per il C2 sta a significare un'elevata salinità; questo giustifica gli elevati valori di conducibilità misurati (13000 μ S/cm per il C1 e 9300 μ S/cm per il C2).

Discorso analogo anche per la componente disciolta dei solidi volatili (SDV): per entrambi i campioni, questa frazione risulta essere quella maggiormente presente con valori pari a 76,3% per il C1 e 80,9% per il C2. Questo significa che il materiale organico presente è principalmente disciolto e non particolato.

Per il BOD₅ nella frazione chiarificata invece, i valori misurati per entrambi i campioni sembrano essere molto simili: 0,8 g/L per il C1 e 0,845 g/L per il C2.

Osservando poi i valori di COD, sempre sulla frazione chiarificata, si può notare come, a parità di valori presenti nei due campioni (2,28 g/L per C1 e 2,26 g/L per C2), il valore di COD solubile differisce tra i due, risultando pari a 0,91 g/L per il C1 e 0,67 per il C2.

Per quanto riguarda i metalli invece si nota come solo nel caso del rame i due campioni presentano le stesse concentrazioni (9,3 mg/L per C1 e 9,4 mg/L per C2) nel digestato, ma con una concentrazione nel chiarito che risulta essere l'una un terzo dell'altra (0,03 g/L per C1 e 0,1 g/L per C2). Nel caso del ferro invece la concentrazione del C1 è quasi la metà di quella del C2 nel digestato (64 g/L contro i 104 g/L) e di un terzo nel chiarito (0,45 g/L per C1 e 1,5 g/L per C2).

Discorso inverso per lo zinco che presenta concentrazione doppia nel digestato del C1 (107 g/L) rispetto al C2 (51 g/L), con concentrazione nel chiarito pari a 0,89 g/L e 0,32 g/L rispettivamente per C1 e C2.

In Figura 5.1 e Figura 5.2 si riportano la ripartizione delle forme azotate (organico ed ammoniacale) presenti, rispettivamente, nel digestato e nella frazione chiarificata.

La Figura 5.1 mostra come, in entrambi i campioni di digestato analizzati, ci sia una netta prevalenza dell'azoto organico, con il 73% nel C1 e 74% nel C2, rispetto a quello ammoniacale.

La Figura 5.2 mostra invece come si ripartiscono le forme dell'azoto nella frazione chiarificata. In entrambi i campioni l'azoto ammoniacale è la forma azotata prevalente in assoluto (87% nel C1 e 95% nel C2). Questo risultato è da valutare positivamente in quanto il fatto che l'azoto nella frazione liquida sia prevalentemente ammoniacale sta a significare una migliore efficacia nella rimozione dello stesso, mediate, nell'ambito dei trattamenti biologici, tecnologie consolidate, come i processi di nitrificazione e denitrificazione, e tecnologie in fase di studio nell'ambito zootecnico, ovvero processi ANAMMOX, SHARON.

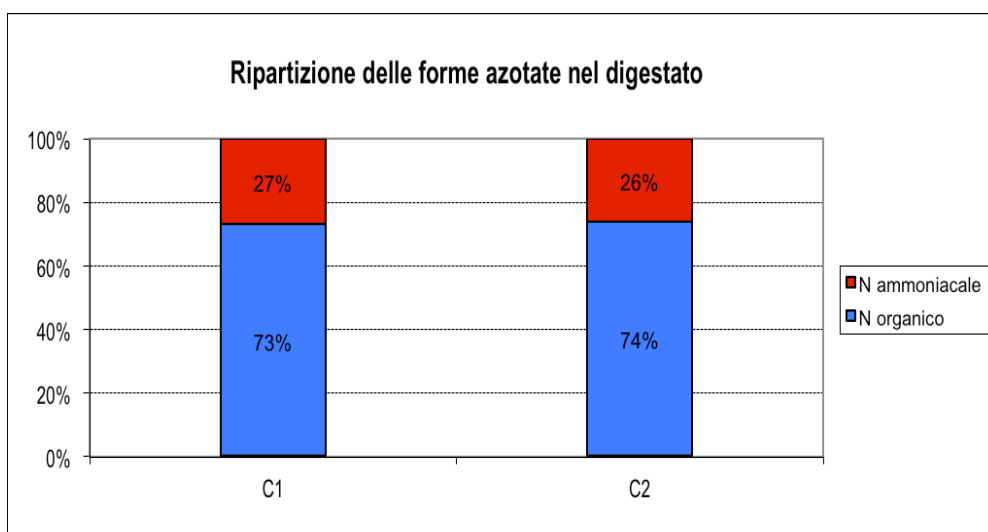


Figura 5.1 Ripartizione delle forme azotate nel digestato dei campioni C1 e C2.

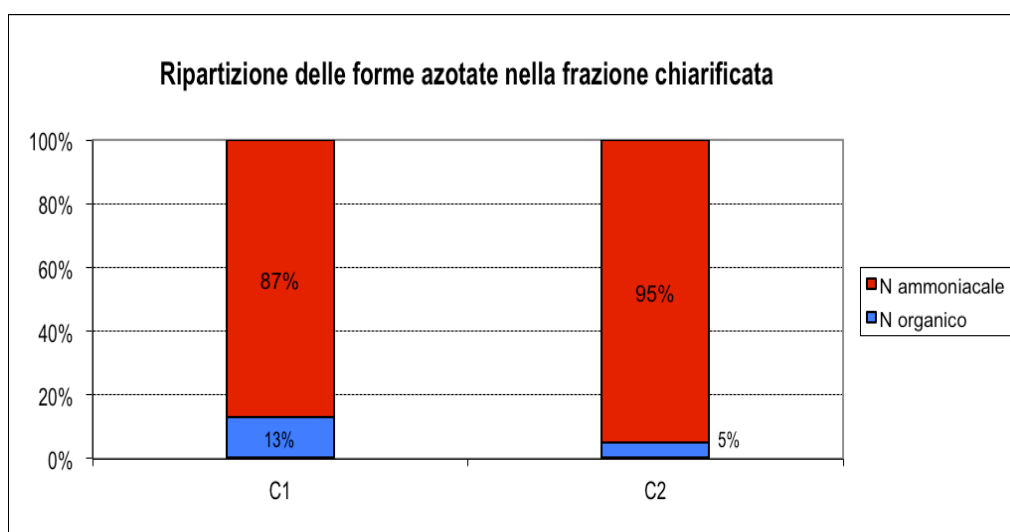


Figura 5.2 Ripartizione delle forme azotate nella frazione chiarificata.

Si riportano anche in Figura 5.3 e Figura 5.4 le curve di distribuzione relativa delle particelle presenti nei due campioni, nelle frazioni chiarito e digestato, ottenute mediante analisi della distribuzione granulometrica (particle size distribution, PSD). La Figura 5.3, relativa al campione C1, mette in evidenza l'andamento bi-modale per quanto riguarda la frazione chiarificata, in corrispondenza dei diametri di 30 micron e 500 micron. Il digestato invece presenta una distribuzione concentrata su valori di diametro inferiori compresi tra 25 e 50 micron. Tale risultato non è tuttavia confermato per il campione C2. In Figura 5.4 si può infatti notare come, per la frazione chiarificata ci siano due picchi in

corrispondenza dei diametri 2 e 20 micron e siano assenti particelle con dimensioni superiori a 70 micron, mentre per il digestato sia caratterizzato mediamente da particelle di dimensioni maggiori indicando in questo caso (C2) che sono le particelle colloidali di piccole dimensioni a non essere rimosse in modo efficace in fase di centrifugazione.

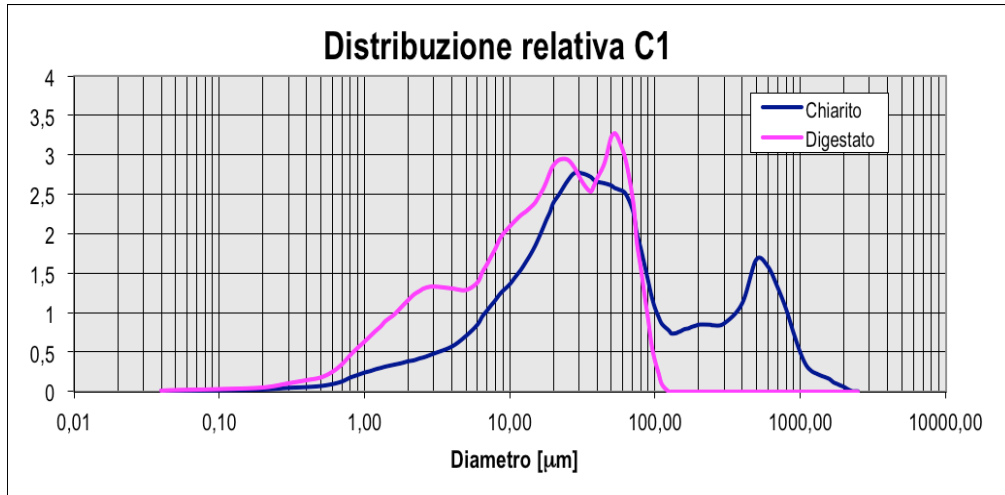


Figura 5.3 Distribuzione relativa delle frazioni chiarito e digestato relativi al campione C1.

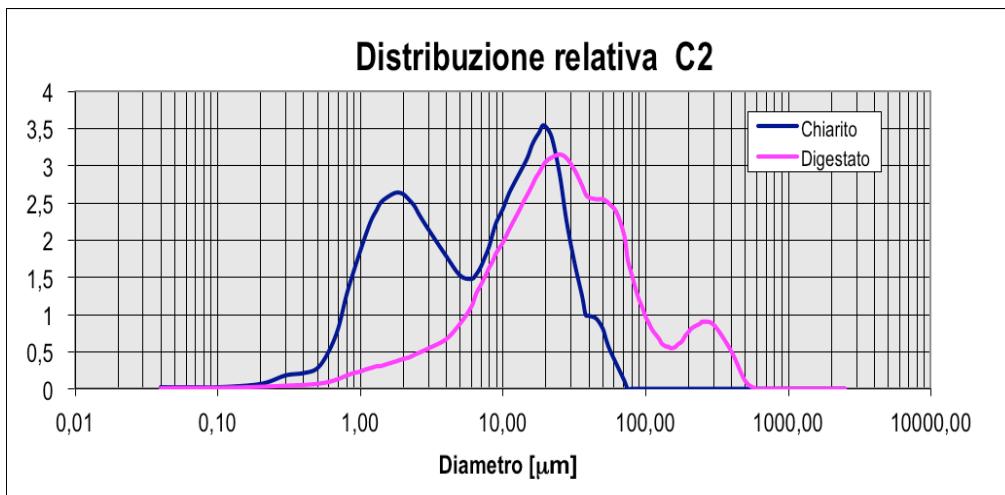


Figura 5.4 Distribuzione relativa delle frazioni chiarito e digestato relativi al campione C2.

5.2 Valutazione dell'efficienza di separazione solido/liquido in base al bilancio di massa

Le efficienze di separazione sono state stimate effettuando opportuni bilanci di massa. In particolare, per un dispositivo in funzionamento continuo (Figura 5.5) è possibile ricavare l'efficienza di separazione dell'elemento i-esimo di interesse come funzione di parametri noti, come segue:

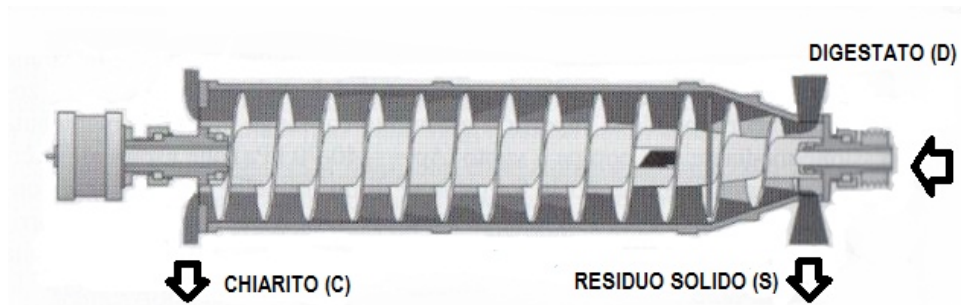


Figura 5.5 Schema di una centrifuga e simbologia adottata nella valutazione dei flussi di massa.

$$\eta_i = \frac{(x_{i,S} \cdot s_S \cdot P_S)}{(x_{i,D} \cdot s_D \cdot P_D)} = \frac{(x_{i,S} \cdot s_S)}{(x_{i,D} \cdot s_D)} \cdot \frac{(x_{i,D} \cdot s_D) - (x_{i,C} \cdot s_C)}{(x_{i,S} \cdot s_S) - (x_{i,C} \cdot s_C)} \quad (1)$$

dove:

P_j = portata della matrice di riferimento j (D= digestato, C= chiarito, S= residuo solido) in $\text{kg}_{\text{TQ}}/\text{d}$

$x_{i,j}$ = concentrazione dell'elemento i-esimo rispetto al contenuto di sostanza secca (D= digestato, C= chiarito, S= residuo solido) in $\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{SS}}$

$s_{i,j}$ = tenore di secco in $\text{kg}_{\text{SS}}/\text{kg}_{\text{TQ}}$ (D= digestato, C= chiarito, S= residuo solido)

Così come calcolato il termine η_i esprime la percentuale di carico dell'elemento i-esimo rimosso dal digestato che rimane nel residuo solido.

Di seguito vengono riportate graficamente le efficienze di separazione solido/liquido per quanto riguarda i Solidi totali (ST), i Solidi volatili (SV), il TKN, il fosforo e i metalli (Al, Fe, Cu, Zn). In particolare l'efficienza di separazione mostrata in Figura 5.6 mostra i risultati relativi ai solidi totali (ST) per cui si osserva come il 90,2% (C1) e 84,8% (C2) della massa di ST venga rimossa e permanga nel residuo solido. Gli studi effettuati in precedenza ed illustrati al paragrafo 3.4 hanno mostrato valori medi di

separazione, per questi tipi di matrice, inferiori al 75% laddove non fossero in uso agenti flocculanti e separazione mediante centrifuga.

Per quanto riguarda la separazione dei solidi volatili (Figura 5.7) si riscontrano efficienze di separazione superiori, in particolare pari a 96,3% (C1) e 92,1% (C2).

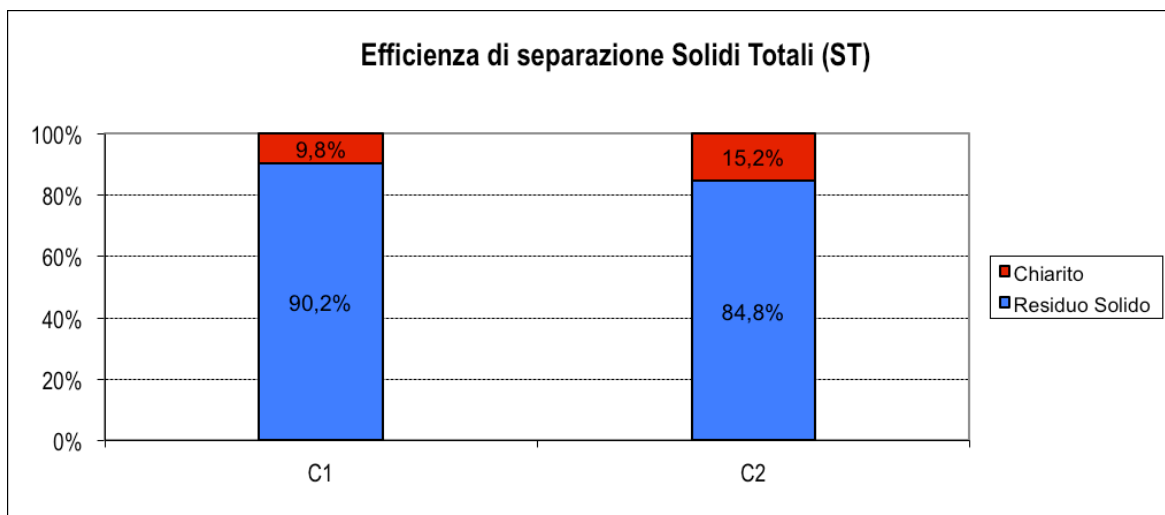


Figura 5.6 Efficienza di separazione Solidi Totali (ST).

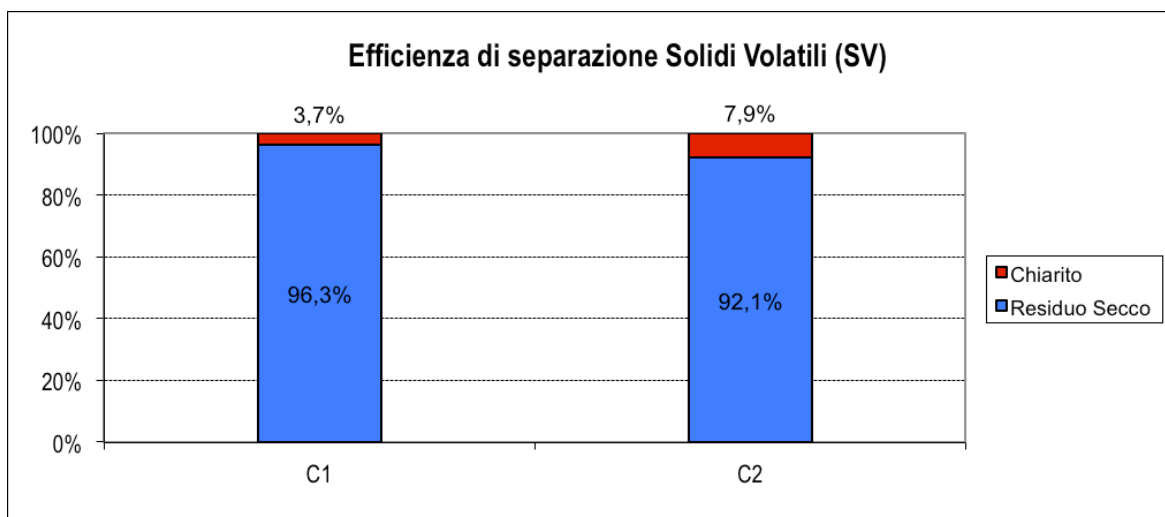


Figura 5.7 Efficienza di separazione Solidi Volatili (SV).

Il grafico in Figura 5.8 mostra come nel primo campione analizzato (C1) solo il 36% dell'azoto totale permanga nella frazione chiarito, mentre nel secondo campione (C2) il valore è decisamente maggiore (58%), indicando una notevole variabilità del dato dovuta probabilmente alla diversa disidratabilità del

digestato nei diversi periodi di funzionamento. Quest'ultima situazione è sicuramente più favorevole della prima in quanto consente di rimuovere una quantità maggiore di azoto con i processi biologici che si applicano alla fase liquida separata.

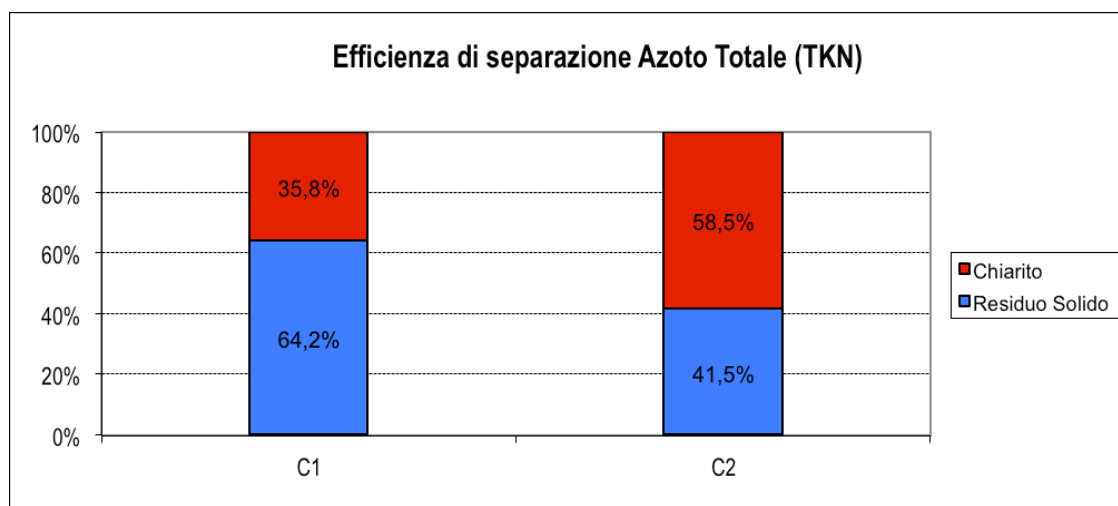


Figura 5.8 Efficienza di separazione Azoto Totale (TKN).

L'efficienza di rimozione del fosforo (Figura 5.9) mostra come per entrambi i campioni analizzati, questo elemento segua il destino del residuo solido (99,3% nel C1 e 96,5% nel C2). Questo porta ad un aumento sensibile del rapporto N/P nella frazione chiarificata. Infatti i valori di tale rapporto nel digestato sono pari a 2,47 e 1,95 rispettivamente per C1 e C2, mentre nel chiarito si riscontrano valori di 111,3 e 30,4 rispettivamente per C1 e C2.

La Figura 5.10 mostra come tutti i metalli misurati vengano trattenuti sulla fase solida per la quasi totalità. Per tutti essi infatti i valori sono superiori al 97%. Ciò significa una migliore qualità del chiarificato ed un minor rischio di inibizione, per la presenza di metalli pesanti, nei successivi trattamenti biologici che ad esso verranno applicati.

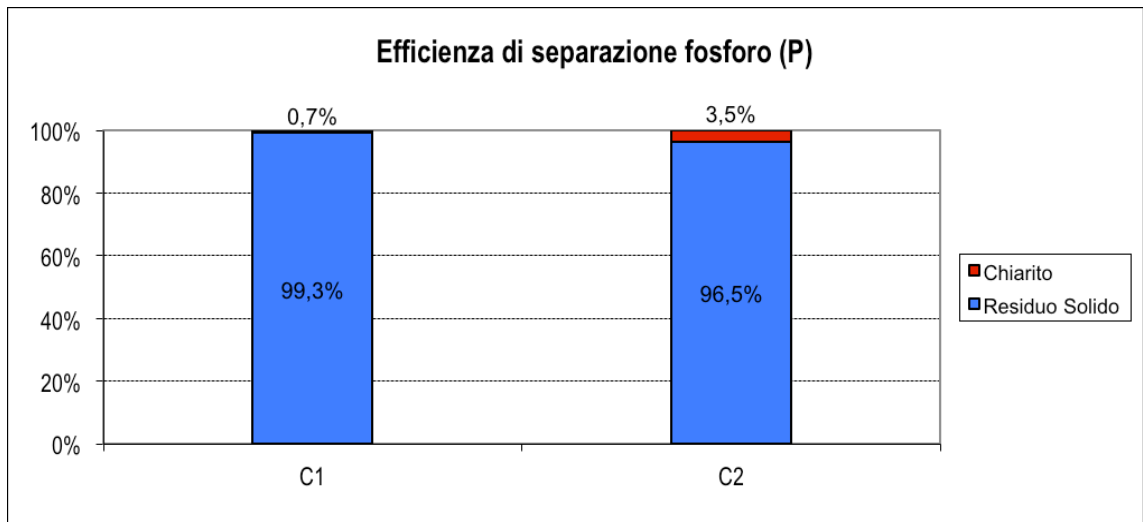


Figura 5.9 Efficienza di separazione fosforo (P).

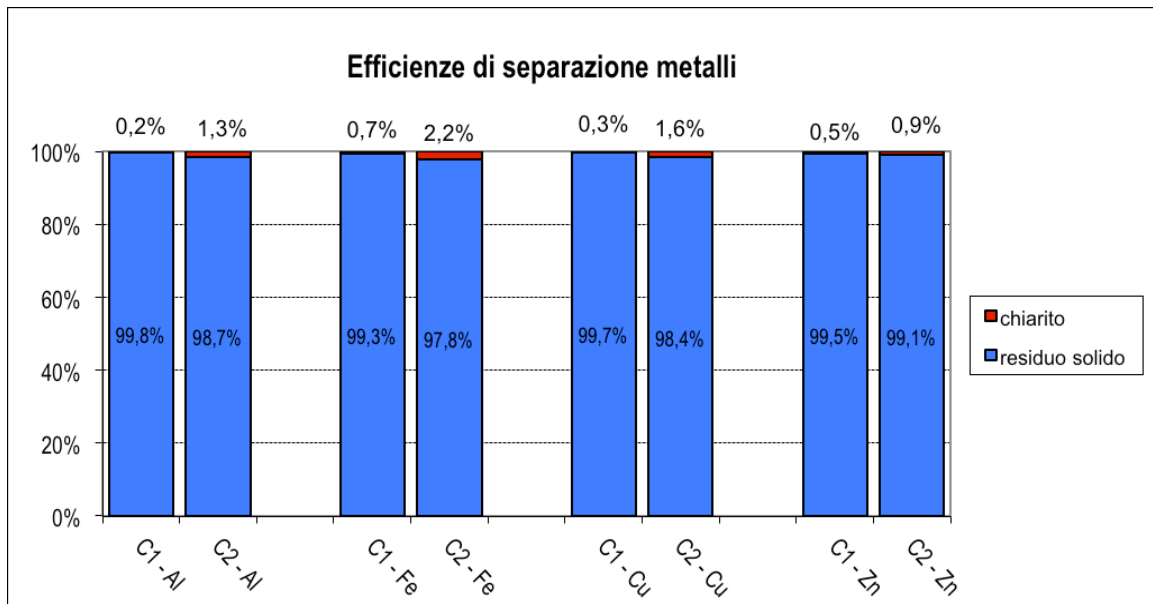


Figura 5.10 Efficienze di separazione dei metalli.

6 Prove di separabilità del digestato

6.1 Caratteristiche chimico-fisiche e biodegradabilità residua

In Tabella 6.1 si riportano i risultati delle analisi di caratterizzazione chimico-fisica e della biodegradabilità residua per i digestati relativi alle due aziende agricole analizzate.

Tabella 6.1 Caratteristiche chimico-fisiche relative ai digestati delle aziende agricole esaminate.

Parametro	UdM	Azienda 1	Azienda 2	
		20 Settembre 2011	18 Ottobre 2011	
Tenore di secco	%	4,9 ± 0,06%	5,55 ± 0,29%	
% volatili nel secco	%	72,5 ± 4,49%	72,5 ± 0,82%	
pH	---	7,50	7,75	
COD	gCOD/L	43,5 ± 0,56	51,3 ± 1,39	
COD/SSV	gCOD/gSSV	1,24	1,27	
TKN	mg/L	3010	3150	
NH ₄ ⁺	mg _{NH4} /L	1220	1525	
P _{tot}	mg/L	1440	574	
Cationi	Ca	mg/L	2400	1700
	Na	mg/L	277	540
	Mg	mg/L	570	500
BMP	L _n /gCOD	0,047	0,023	

Confrontando i parametri è possibile notare come il tenore di secco e la percentuale di volatili sia molto simile per entrambi i campioni, mentre la concentrazione del COD risulta maggiore per il campione relativo all'azienda 2 (51,3 gCOD/L contro i 43,5 gCOD/L), la quale tratta liquami bovini.

Per quanto riguarda il TKN, i valori sono abbastanza confrontabili in quanto differiscono di poco. L'ammonio invece è maggiore del 20% per l'Azienda 2.

Se si confrontano i valori dei parametri dell'Azienda 1 con i due precedenti campionamenti effettuati per la stessa azienda (C1 e C2), si nota che i valori di COD sono molto simili (44,960 gCOD/L) rispetto a quelli del campione dell'Azienda 1. Il valore del TKN invece, risulta essere più prossimo a quello del C2 (3190 mg/L) rispetto a quello del C1 (4200 mg/L). Per l'ammonio invece vale il contrario: valori simili per il C1 (1131 mg_{NH4}/L) contro gli 843 mg_{NH4}/L del C2.

In Figura 6.1 vengono mostrati i risultati della prova BMP per entrambi i campioni analizzati.

Il grafico descrive, in funzione del tempo, la produzione di biogas espressa in litri in condizioni normali (L_n) riferita all'unità di massa di COD presente in ciascun campione [$L_n/gCOD$].

L'andamento della curva a saturazione porta ad avere un valore, alla fine della prova, pari a 0,047 $L_n/gCOD$ per il campione dell'azienda 1 e di 0,023 $L_n/gCOD$ per il campione dell'azienda 2.

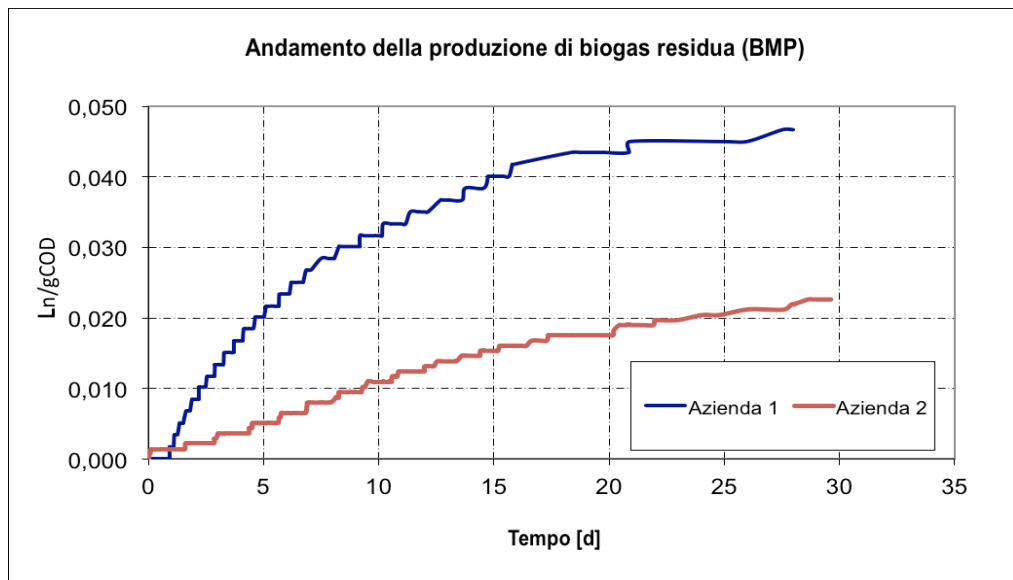


Figura 6.1 Andamento della produzione di biogas riferita all'unità di massa di COD.

Al fine poi di calcolare la resa in biogas, bisogna ricorrere all'analisi stechiometrica, da cui si ottiene che per ogni g di COD distrutto si producono 0.35 litri di metano in condizioni normali (volume calcolato a 0°C e a pressione di 1 atmosfera assoluta).

In realtà questo valore va corretto in quanto una frazione mediamente valutabile nel 5% del COD distrutto è utilizzato per la crescita cellulare della biomassa anaerobica responsabile del processo. Il fattore di conversione si abbassa pertanto a 0.33 $L_n/gCOD$.

Dividendo quindi il valore a saturazione che si legge dal grafico, per il coefficiente di resa di biogas, otteniamo:

$$\eta_{biogasAzienda1} = \frac{0,047L_n / gCOD}{0,33gL_n / gCOD} = 0,1424 = 14,24\%$$

$$\eta_{biogasAzienda2} = \frac{0,023L_n / gCOD}{0,33L_n / gCOD} = 0,0687 = 6,87\%$$

Questo significa che il 14,24% del COD presente nel digestato dell'Azienda 1 e il 6,87% di quello presente nel digestato dell'Azienda 2 possono essere ulteriormente degradati anaerobicamente, producendo ancora biogas.

6.2 Comportamento alla filtrazione

In questo paragrafo vengono mostrati i risultati relativi alla misurazione della resistenza specifica alla filtrazione (SRF) e al tempo di suzione capillare (CST) per i campioni relativi alle aziende 1 e 2, che si riferiscono ai vari dosaggi e prodotti utilizzati per il condizionamento del digestato. Si ricorda che i campioni sono stati preventivamente diluiti 1:50 come meglio descritto nel paragrafo 4.1.2, perché a tale valore corrispondevano tempi di prova tecnicamente compatibili con il piano di lavoro giornaliero.

Seppure si parta con valori di SRF, riferiti al tal quale, di un ordine di grandezza differenti per i due campioni, ovvero $6,03 \cdot 10^{14}$ m/kg per il digestato dell'Azienda 1 e $5,49 \cdot 10^{13}$ m/kg per il digestato dell'Azienda 2 (Figura 6.2), il miglior risultato ottenibile in seguito al condizionamento non differisce di molto in entrambi i casi come mostrano i grafici nella Figura 6.3 e Figura 6.4. Infatti, non si riesce ad andare al di sotto del valore di 10^{12} m/kg, nonostante si sia fatta una diluizione di 1:50. Tale valore, anche qualora fosse stato individuato senza alcuna diluizione, sarebbe stato incompatibile con la diretta applicazione della filtrazione meccanica che, per essere realizzata in tempi ragionevoli richiede valori di SRF dell'ordine di 10^{11} m/kg (Bonomo, 2008).

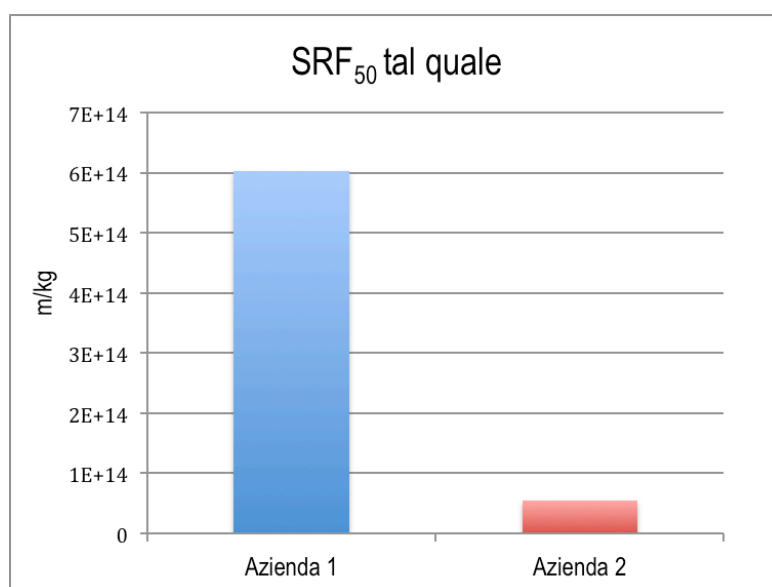


Figura 6.2 Resistenza specifica alla filtrazione per il digestato non condizionato delle due aziende, dopo diluizione 1:50.

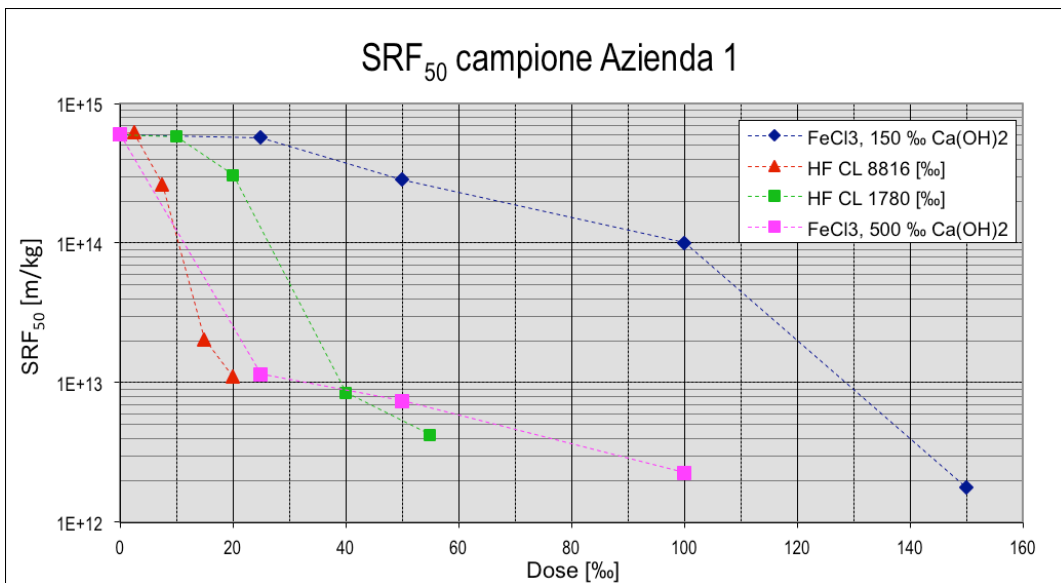


Figura 6.3 Resistenza specifica alla filtrazione (SRF) per il campione dell'Azienda 1, dopo diluizione 1:50.

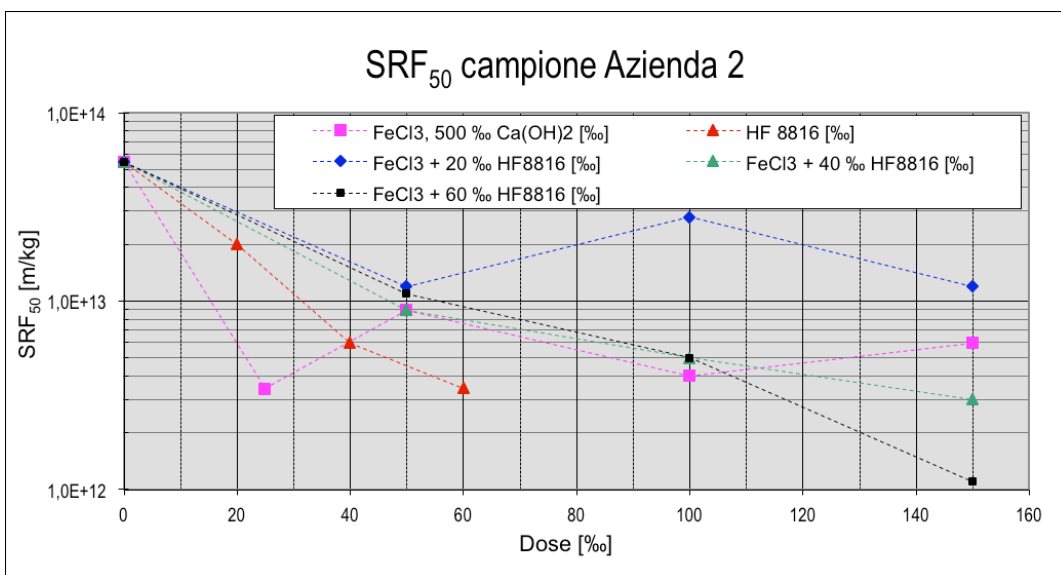


Figura 6.4 Resistenza specifica alla filtrazione (SRF) per il campione dell'Azienda 2, dopo diluizione 1:50.

Come si evince dalla Figura 6.3, che riguarda l'Azienda 1, si ottengono riduzioni dell'SRF di due ordini di grandezza, passando da $6,03 \cdot 10^{14}$ m/kg a circa $2 \cdot 10^{12}$ m/kg, dosando il polielettrolita HF 8816 a 20 ‰, la combinazione cloruro ferrico a 25‰ + latte di calce al 500‰ e il secondo polielettrolita cationico (HF 1708) a 40‰. Risultati simili, ma per dosi sei volte superiori, si ottengono utilizzando cloruro ferrico a 150‰ + latte di calce al 150‰.

Per il digestato dell'Azienda 2 invece (Figura 6.4) le riduzioni sono meno marcate. Partendo da $5,49 \cdot 10^{13}$ m/kg per il digestato non condizionato, i migliori risultati si ottengono dosando cloruro ferrico a 25‰ + latte di calce al 500‰ e cloruro ferrico a 150‰ + HF 8816 a 60‰, ottenendo un valore finale di SRF che è inferiore a due ordini di grandezza.

Nella Tabella 6.2 si è tentato di trovare una relazione tra l'SRF del tal quale, senza quindi nessuna diluizione, e l'SRF del digestato diluito 1:50. È importante segnalare che tra tutti i condizionanti utilizzati, solo la combinazione cloruro ferrico + latte di calce si è dimostrata idonea alla filtrazione senza nessuna diluizione. Tutti gli altri prodotti utilizzati hanno conferito al digestato caratteristiche tali da non poterne permettere la filtrazione senza prima diluire.

Dalla Tabella 6.2 emerge, oltre al fatto che gli SRF_{50} differiscono da uno a due ordini di grandezza rispetto a quelli del tal quale, il loro rapporto non è mai costante, variando dal 4,9% allo 0,4%. Per questo motivo i risultati ottenuti non hanno permesso di individuare nessuna relazione di proporzionalità tra il digestato tal quale e quello diluito 1:50.

Tabella 6.2 Relazione SRF_{50}/SRF_{TQ} per il campione dell'Azienda 1 relativa al dosaggio di $FeCl_3 + Ca(OH)_2$.

Prodotto	Dose	SRF_{TQ}	SRF_{50}	SRF_{50}/SRF_{TQ}
	[‰]	[m/kg]	[m/kg]	[%]
t.q. non condizionato	-----	*	$6,03E+14$	
$FeCl_3 + Ca(OH)_2$	100 + 150	$2,08E+15$	$1,01E+14$	4,9%
$FeCl_3 + Ca(OH)_2$	100 + 500	$7,92E+13$	$2,26E+12$	2,9%
$FeCl_3 + Ca(OH)_2$	150 + 150	$4,53E+14$	$1,78E+12$	0,4%
$FeCl_3 + Ca(OH)_2$	150 + 500	$2,90E+13$	**	0,0%

*Sul t.q. non condizionato e non diluito non è stato possibile misurare SRF. Oltre 33 min per filtrare 50 mL

** Valore scartato in quanto negativo

Si riportano di seguito i grafici relativi al tempo di suzione capillare (CST) per i campioni analizzati dell'Azienda 1 e dell'Azienda 2 (Figura 6.6 e Figura 6.7).

Anche per questo parametro si può notare che, nonostante le condizioni di partenza siano diverse in quanto il campione dell'Azienda 1 ha un valore di CST del digestato non condizionato (ma sempre diluito 1:50) pari a 11 s L/g_{ST} , mentre il secondo campione ha un valore di partenza di 8,3 s L/g_{ST}

(Figura 6.5), si arrivi ad un valore appena inferiore a 6 L/g_{ST} nel caso del miglior prodotto condizionante e dosaggio ottimale.

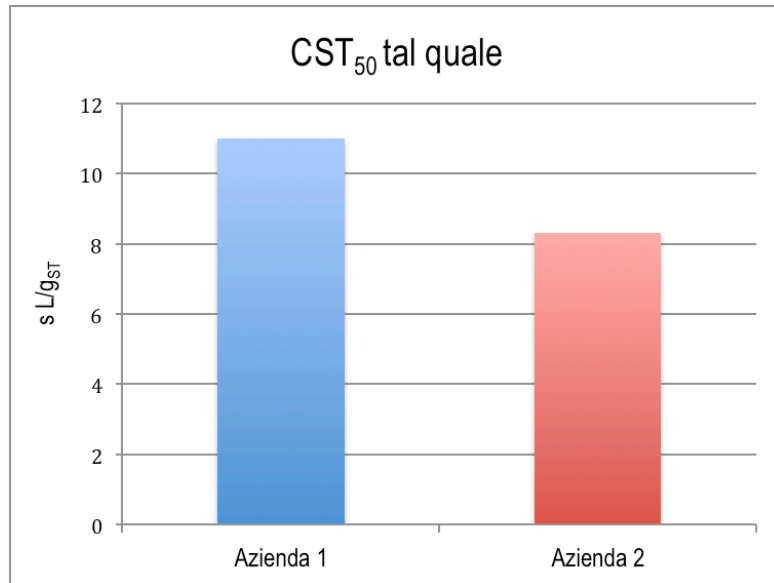


Figura 6.5 Tempo di suzione capillare (CST) per il digestato tal quale delle due aziende in esame, dopo diluizione 1:50.

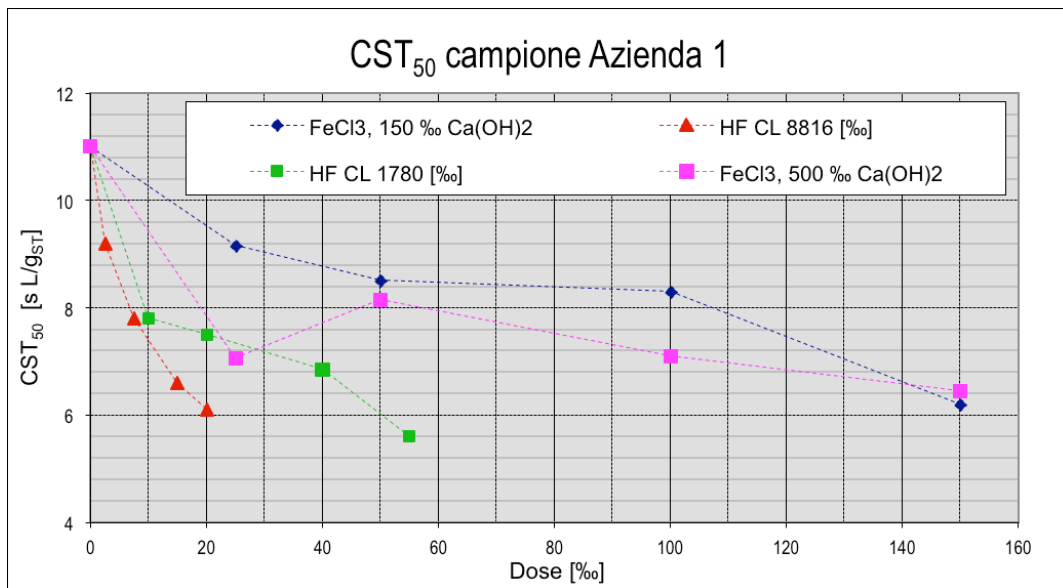


Figura 6.6 Tempo di suzione capillare (CST) per il campione dell'Azienda 1.

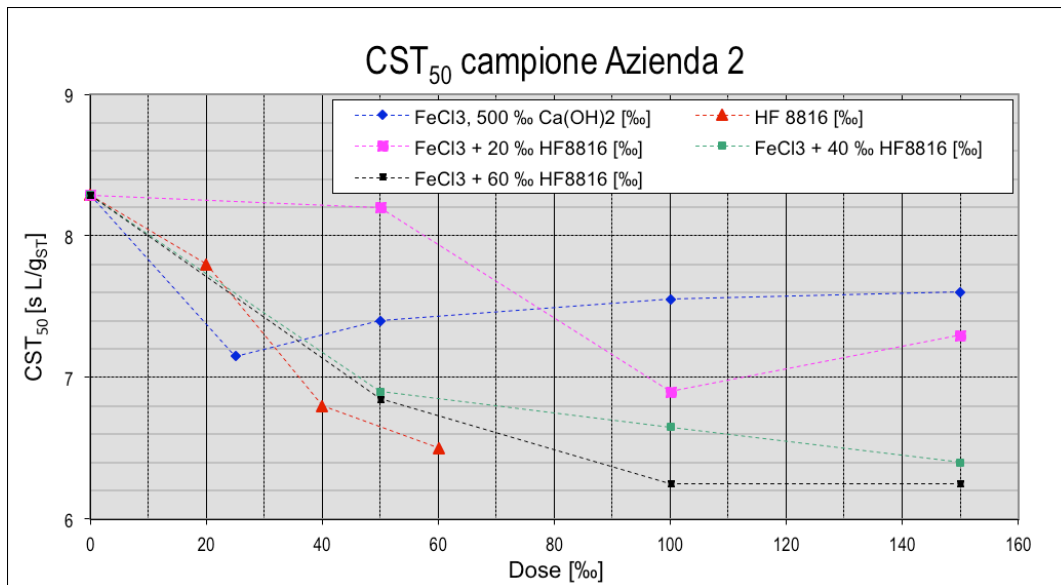


Figura 6.7 Tempo di suzione capillare (CST) per il campione dell'Azienda 2.

Un'altra differenza che si nota confrontando i due campioni è che il digestato dell'Azienda 1 ha avuto una risposta migliore a dosaggi più bassi rispetto al digestato dell'Azienda 2. In particolare, per il polielettrolita HF 8816, risultati simili sono stati ottenuti con una dose che è il triplo (60‰) di quella applicata al digestato dell'Azienda 1 (20‰). Utilizzando invece cloruro ferrico + latte di calce a 500‰, il comportamento dei due digestati sembra essere molto simile se confrontato con ciascun dosaggio applicato.

6.3 Comportamento alla centrifugazione

In questo paragrafo verranno mostrati i risultati delle prove di centrifugazione effettuate sui campioni delle due aziende agricole in esame, per ciascun dosaggio di condizionante ad essi applicato.

Dai dati raccolti si è deciso di mostrare i tre aspetti principali che interessano il processo della centrifugazione e che si riferiscono alla dose e al prodotto utilizzato per ciascun digestato:

- percentuale del volume di surnatante separato per centrifugazione;
- solidi sospesi totali (TSS) misurati nel surnatante;
- efficienza di cattura dei solidi separati, ottenuta mediante bilancio di massa.

In Figura 6.8 si vede come il digestato non condizionato sia caratterizzato da percentuali di volume di surnatante leggermente differenti per le due aziende. In quello relativo all'Azienda 1, che tratta prevalentemente liquami suini e presenta un valore di solidi totali di 45,5 g/L, sottoposto a centrifugazione (nelle condizioni e modalità operative già citate nel paragrafo 4.3.2) si riesce a separare

un volume liquido pari al 69% di quello inizialmente immesso in centrifuga. Nel campione dell'Azienda 2 invece, che presenta un contenuto di solidi totali superiore, ovvero 55,5 g/L, si riesce a separarne il 64%.

Considerando invece il digestato condizionato (Figura 6.9 e Figura 6.10), i grafici mostrano come il miglior risultato, sempre in termini di separazione di volume liquido, sia ottenibile, per entrambi i campioni, utilizzando il polielettrolita HF 8816, che nel caso dell'Azienda 1 consente di separare l'80% del liquido con una dose pari a 40‰, mentre nel caso dell'Azienda 2 con una dose doppia (80‰) riesce a separarne il 76%.

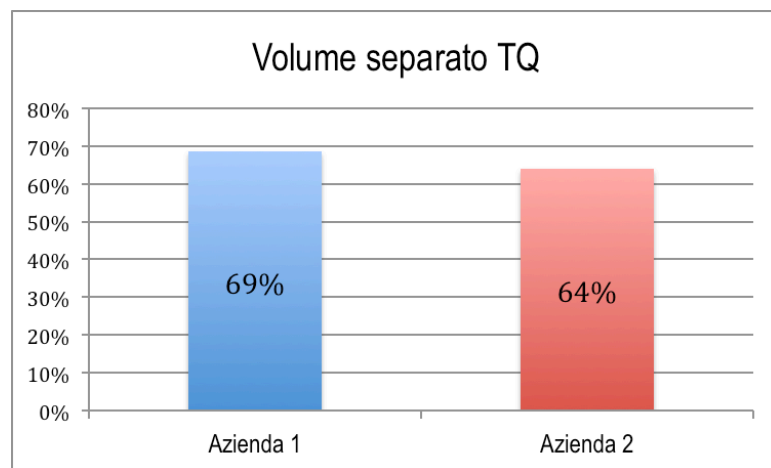


Figura 6.8 Volume di surnatante separato per il digestato non condizionato.

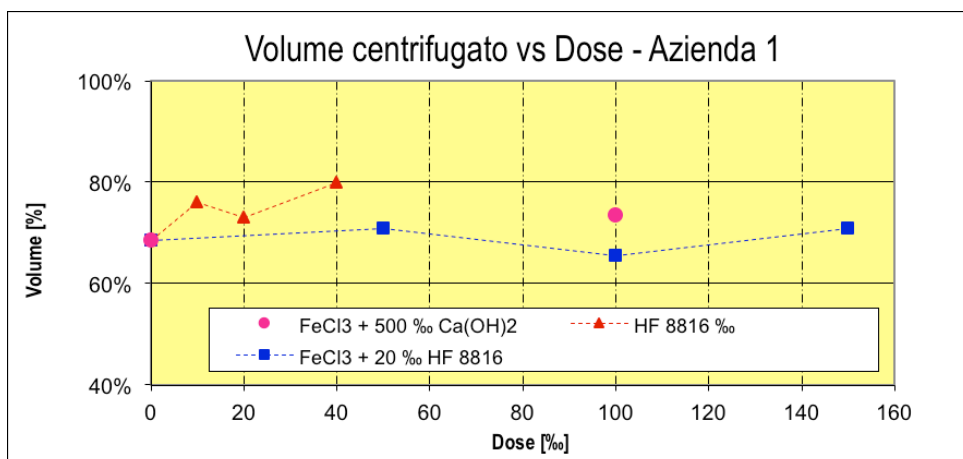


Figura 6.9 Volume di surnatante separato in funzione della dose di condizionante applicata (Azienda 1).

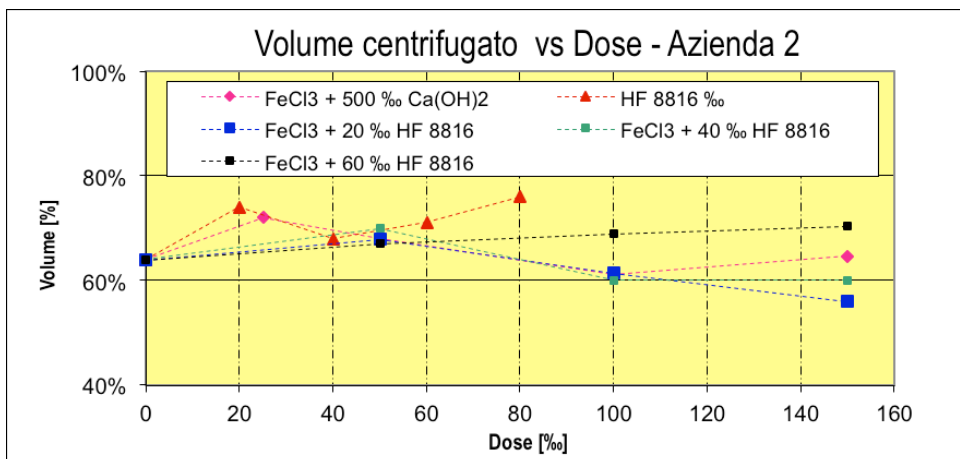


Figura 6.10 Volume di surnatante separato in funzione della dose di condizionante applicata (Azienda 2).

Per quanto riguarda la combinazione di cloruro ferrico e latte di calce a 500‰, non si hanno sensibili variazioni su entrambi i campioni di digestato. Anche in corrispondenza del massimo dosaggio applicato, che corrisponde a 100‰ di cloruro ferrico + 500‰ di latte di calce per l'Azienda 1 e 150‰ di cloruro ferrico + latte di calce a 500‰ per l'Azienda 2, la variazione di volume di surnatante separato risulta essere di qualche punto percentuale in più, rispettivamente 73,5% e 64,5% per Azienda 1 e 2.

Il dosaggio di cloruro ferrico + polielettrolita a 20‰ ha avuto invece un comportamento diverso per dosaggi elevati (150‰ di cloruro ferrico). Si vede infatti come per questa dose, nel caso dell'Azienda 2 il valore del volume separato sia diminuito, passando al 56%; mentre nel caso dell'Azienda 1, sempre per lo stesso dosaggio il valore sia lievemente aumentato, passando a 71%.

In Figura 6.11 viene mostrato invece come varia la concentrazione dei solidi sospesi totali (TSS) nel surnatante dei campioni non condizionati: si ha un valore decisamente inferiore per l'Azienda 1 (3,62 g_{TSS}/L) rispetto a quanto si osserva per l'Azienda 2 (14,30 g_{TSS}/L).

In Figura 6.12 e Figura 6.13 vengono mostrati i dati relativi ai vari condizionanti utilizzati e per le varie dosi applicate ai due digestati in esame.

La Figura 6.12 mostra come la combinazione cloruro ferrico + latte di calce sia stata la meno efficace anche per i dosaggi più elevati, ovvero 100‰ per il cloruro, in quanto si ottiene un valore di TSS pari a 0,91 g_{TSS}/L. Valori quasi dimezzati invece con l'utilizzo del polielettrolita HF 8816 che alla dose di 40‰ restituisce un valore di TSS pari a 0,52 g_{TSS}/L. L'utilizzo della combinazione cloruro ferrico e polielettrolita HF 8816 a 20‰ invece, ha portato a risultati migliori (0,31 g_{TSS}/L) con dosi di 150‰ di cloruro.

Per quanto riguarda l'Azienda 2 (Figura 6.13), le combinazioni cloruro ferrico 150‰ + polielettrolita HF 8816 a 60‰ e cloruro ferrico 150‰ + latte di calce a 500‰ si sono dimostrate le più efficaci; si sono

ottenuti, rispettivamente valori pari a 0,45 g_{TSS}/L e 0,54 g_{TSS}/L. Per tutti gli altri prodotti, o combinazioni di essi, i valori ottenuti anche in corrispondenza dei massimi dosaggi sono risultati maggiori più del doppio di quelli appena descritti.

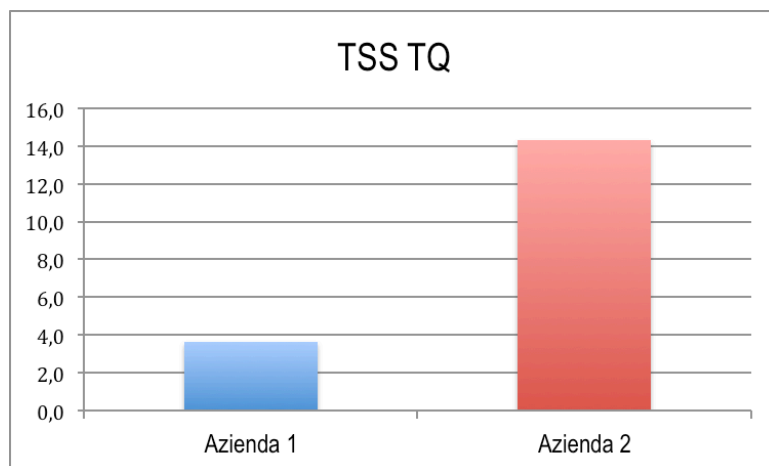


Figura 6.11 Solidi sospesi totali (TSS) per i digestati non condizionati.

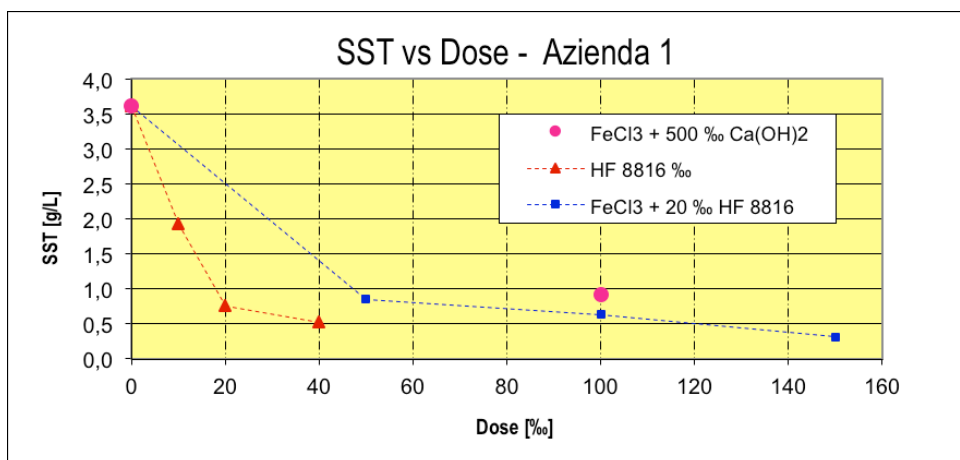


Figura 6.12 Concentrazione di solidi sospesi totali (TSS) per le varie dosi di condizionante applicate (Azienda 1).

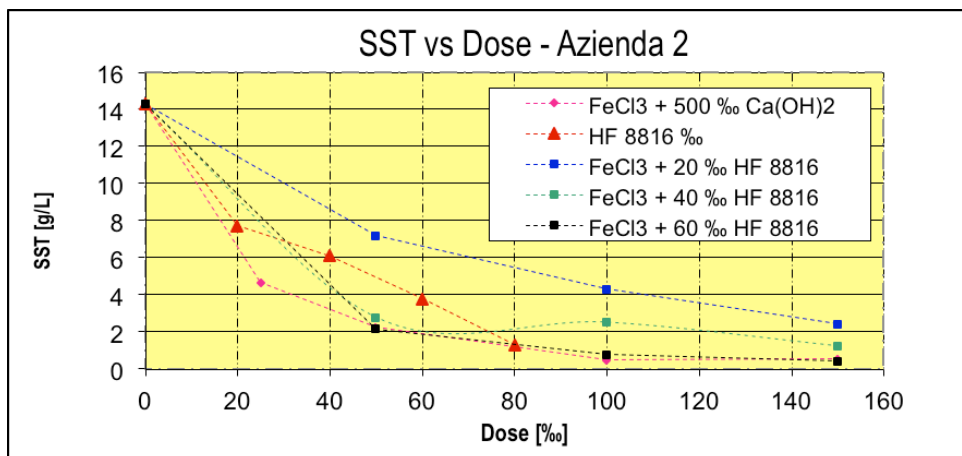


Figura 6.13 Concentrazione di solidi sospesi totali (TSS) per le varie dosi di condizionante applicate (Azienda 2).

Di seguito vengono riportati i dati relativi alla massa di solidi separata dopo centrifugazione. Questo dato non è stato calcolato direttamente ma, come specificano nel paragrafo 4.3.2, per differenza tra la massa complessivamente presente prima della centrifugazione e la massa misurata nel volume del surnatante mediante la concentrazione di solidi sospesi.

In Figura 6.14 viene mostrata la quantità di massa separata, dopo centrifugazione, per i digestati non condizionati, che corrisponde al 94,56% per l'Azienda 1 e all'83,51% dell'Azienda 2. Questi valori sono concordi con gli altri due parametri misurati nelle prove di centrifugazione (volume di surnatante e TSS): si ha infatti un valore maggiore di massa separata laddove vi è una concentrazione di TSS nel surnatante più bassa (Azienda 1), mentre un valore più basso, per l'Azienda 2, dove si ritrova nel surnatante una quantità di TSS molto maggiore, accentuata dal fatto che il volume di surnatante separato è inferiore rispetto all'altro campione.

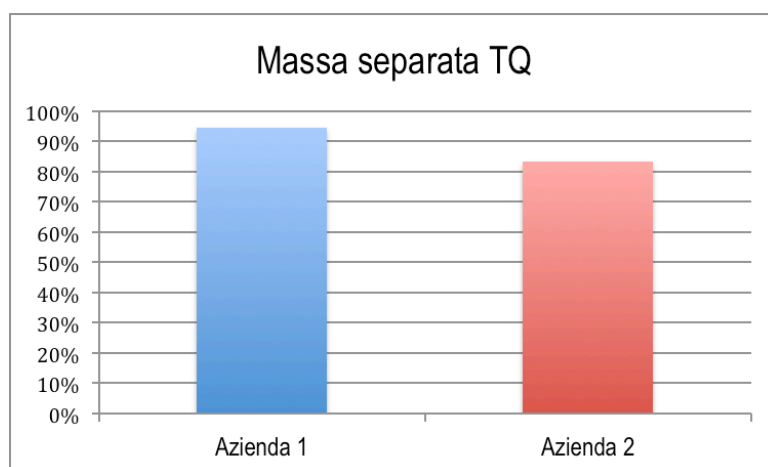


Figura 6.14 Massa separata per i digestati non condizionati delle due aziende in esame.

In Figura 6.15 e Figura 6.16 vengono mostrati i risultati relativi alla massa separata per i digestati condizionati.

Come si evince dai grafici, per l'Azienda 1 si ottengono risultati soddisfacenti, per dosaggi di polielettrolita HF 8816 dosato in singolo, che sono la metà di quelli che servirebbero al campione dell'Azienda 2 per ottenere gli stessi risultati (40‰ a fronte degli 80‰ per il secondo campione). Per dosaggi combinati, ovvero cloruro ferrico e polielettrolita HF 8816 a 20‰, a parità di dosaggi, si nota una migliore risposta per il campione dell'Azienda 1 che già per valori di 50 ‰ di cloruro ferrico, separa una massa corrispondente al 98,68% sul totale, contro una massa del 91,18% nel campione dell'Azienda 2. Per quest'ultimo infatti si riesce ad ottenere un valore simile per dosaggi di cloruro ferrico di 150‰, consentendo una separazione di massa pari al 97,56%.

Inoltre, sempre facendo riferimento alla Figura 6.16 si può verificare che, risultati soddisfacenti si ottengono con l'utilizzo di cloruro ferrico + polielettrolita HF 8816 a 60‰ e cloruro ferrico + latte di calce a 500‰. Entrambe le combinazioni di prodotti consentono, a dosaggi di 150‰ di cloruro ferrico, di raggiungere un valore di massa separata pari rispettivamente a 99,43% e 99,38%.

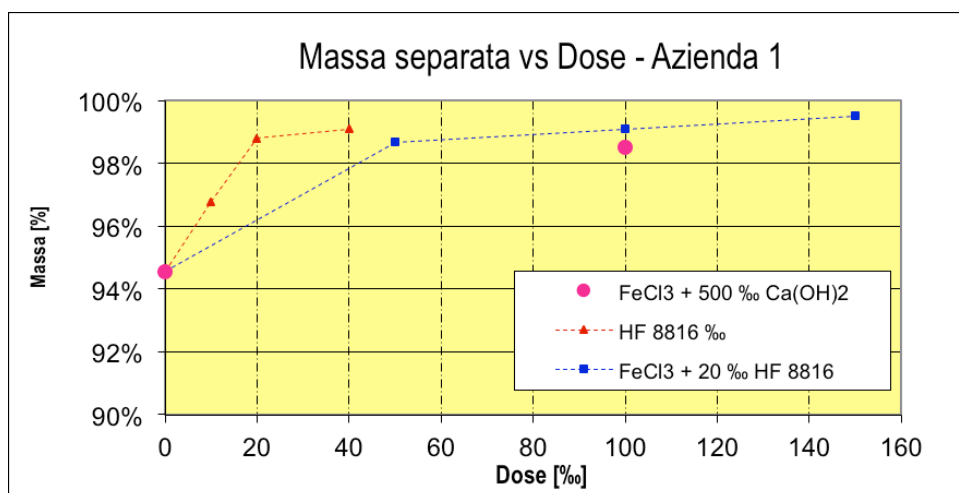


Figura 6.15 Massa separata [%] in funzione delle dosi di condizionante (Azienda 1).

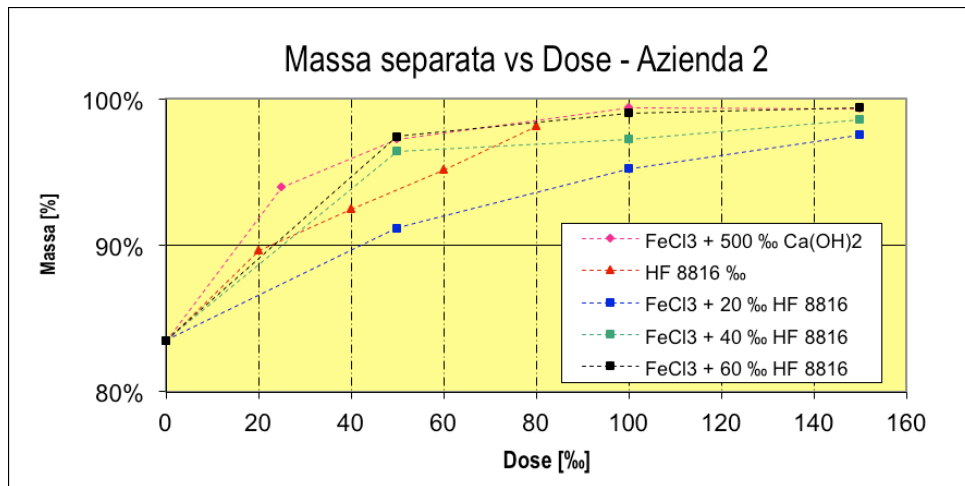


Figura 6.16 Massa separata [%] in funzione delle dosi di condizionante (Azienda 2).

6.4 Valutazione viscosità e distribuzione granulometrica

6.4.1 Viscosità

I fanghi di depurazione in genere ed i digestati in particolare sono fluidi non newtoniani che presentano in prevalenza un comportamento di tipo pseudo-plastico, senza linearità tra sforzi di taglio applicati e velocità di deformazione (Figura 6.17, Bonomo, 2008).

In Figura 6.18 viene mostrato l'esito della misure di viscosità riferite ai digestati non condizionati, delle due aziende agricole in termini di torsione, espressa in percentuale rispetto ad un valore massimo per lo strumento utilizzato (paragrafo 4.3.4), in funzione della velocità di rotazione dello *spindle*. Tali grandezze risultano proporzionali allo sforzo τ , la prima, ed alla velocità di deformazione $d\gamma/dt$, la seconda. Di conseguenza è possibile fare un paragone qualitativo tra la Figura 6.18 e la Figura 6.17. Si può così osservare come il comportamento dei digestati in esame sia descrivibile con il modello di fluido pseudo-plastico con sforzo critico. In particolare questa tipologia di fluidi sono caratterizzati da un valore di soglia τ_0 , inteso come sforzo minimo necessario per superare la coesione prodotta dalle forze di Van Der Waals:

$$\tau = \tau_0 + k \left[\frac{d\gamma}{dt} \right]^{[n<1]}$$

Come si vede in Figura 6.18, i valori di torsione relativi al campione dell'Azienda 2 risultano maggiori rispetto a quelli del campione dell'Azienda 1.

Questo emerge anche dalla Figura 6.19 dove vengono mostrati i risultati relativi alla viscosità misurata, per i due campioni di digestato non condizionati, al variare della velocità di rotazione della sonda

(spindle). Confrontando i due andamenti, risulta che il campione dell'Azienda 2 presenta valori di viscosità mediamente superiori al 39% rispetto a quelli dell'Azienda 1.

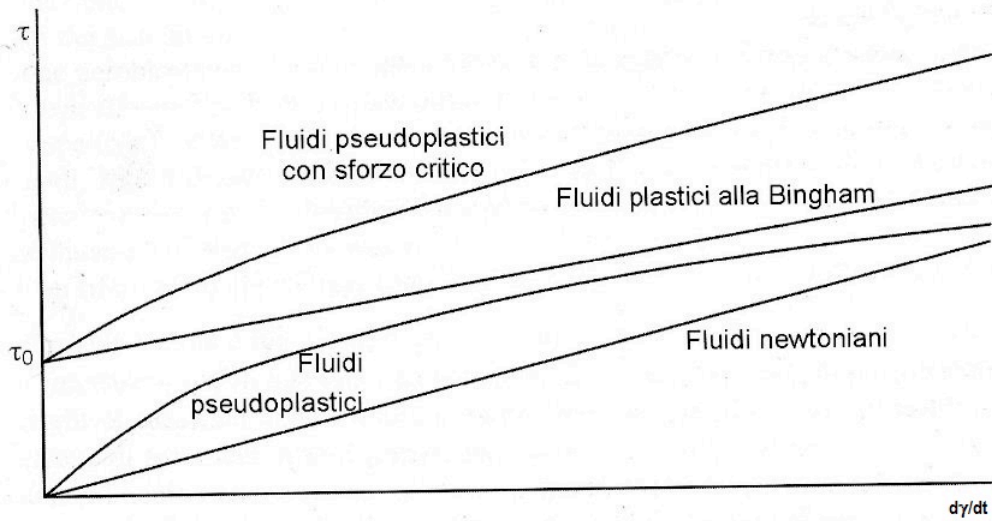


Figura 6.17 Comportamento reologico dei fluidi (Bonomo, 2008).

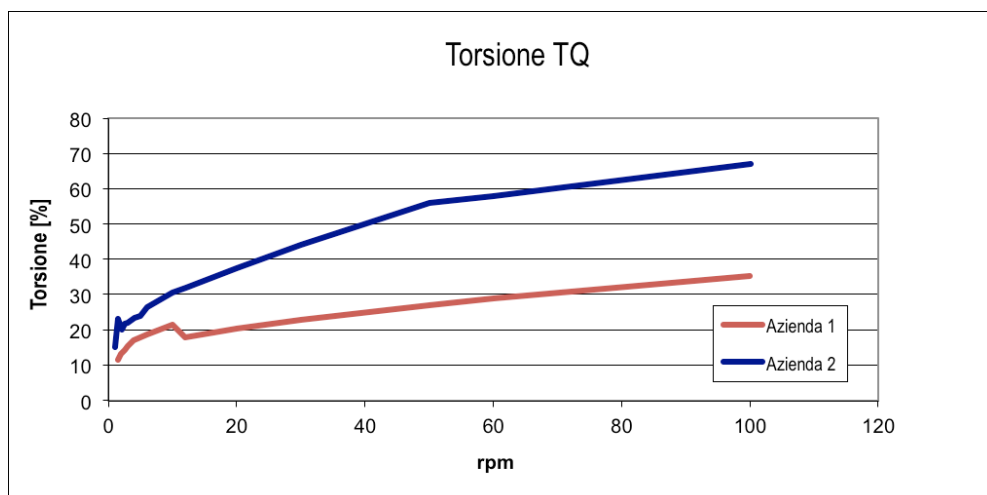


Figura 6.18 Andamento della torsione dei due campioni analizzati.

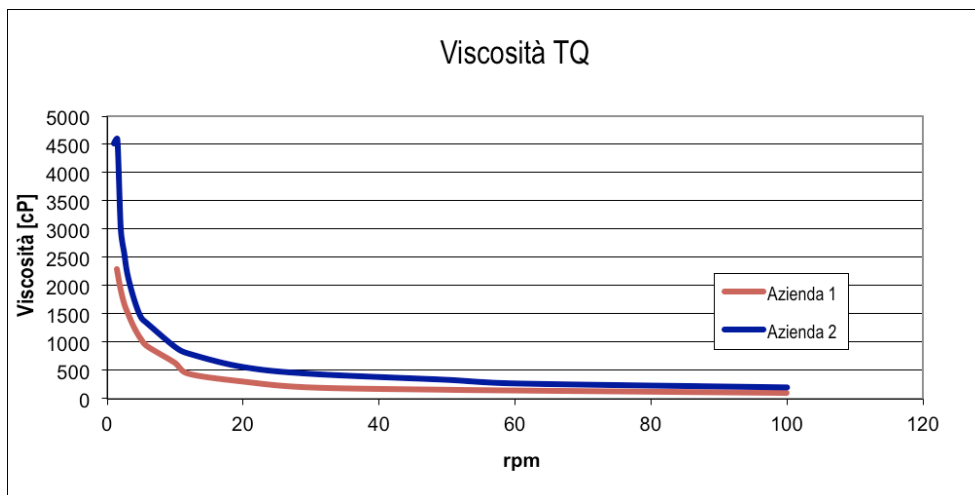


Figura 6.19 Viscosità del digestato tal quale per i campioni delle due aziende analizzate.

Si riportano di seguito i grafici della viscosità relativi al digestato condizionato con i vari prodotti utilizzati. In questi grafici la viscosità viene espressa in termini di rapporto tra il dato del campione condizionato e quello del campione tal quale, quindi il valore delle ordinate è normalizzato rispetto ad essa. In questo modo gli effetti dei condizionanti sulla viscosità sono di immediata comprensibilità. In particolare, la Figura 6.20 e Figura 6.21 si riferiscono al campione dell'Azienda 1, mentre la Figura 6.22 e Figura 6.23 si riferiscono al campione dell'Azienda 2.

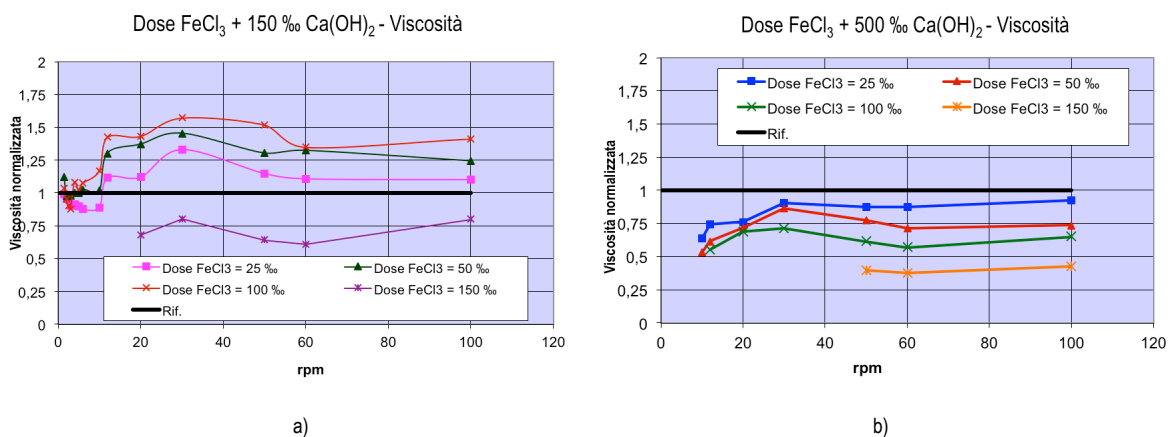


Figura 6.20 Andamento della viscosità normalizzata relativa al campione dell'Azienda 1 condizionato con cloruro ferrico + latte di calce: a) 150‰; b) 500‰.

Come si evince dalla Figura 6.20a per la combinazione cloruro ferrico con latte di calce al 150‰ soltanto la dose 150‰ determina un valore di viscosità normalizzata minore di 1 per tutte le velocità di rotazione della sonda (*spindle*). Le altre dosi di cloruro ferrico, ovvero 25, 50 e 100‰ portano ad un aumento della viscosità rispetto a quella iniziale, mantenendosi sempre sopra la retta di riferimento $y=1$.

Se invece si varia la dose del latte di calce, portandola da 150‰ a 500‰, tutte le dosi di cloruro ferrico combinate con esso portano ad una diminuzione della viscosità normalizzata, a valori inferiori all'unità (Figura 6.20b). In particolare, si osserva una diminuzione maggiore incrementando i dosaggi. Pertanto la dose 150‰ di cloruro ferrico è quella per la quale si ottiene una riduzione maggiore (compresa tra 0,25 e 0,5) della viscosità rispetto al valore iniziale.

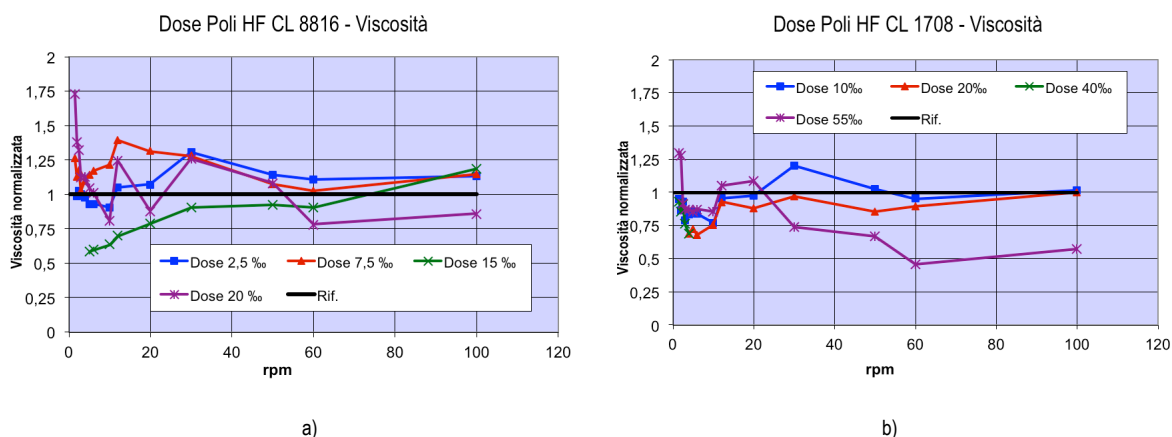


Figura 6.21 Andamento della viscosità normalizzata relativa al campione dell'Azienda 1 condizionato con polielettrolita cationico: a) HF 8816; b) HF 1708.

La Figura 6.21 mostra invece l'andamento della viscosità normalizzata, per il digestato sottoposto a condizionamento con il polielettrolita HF 8816 (a) e HF 1708 (b). Per quanto riguarda il primo, si nota che le basse dosi testate (2,5 e 7,5‰) non portano ad una diminuzione della viscosità, se non per qualche basso valore di velocità di rotazione della sonda; per tutte le altre velocità sono superiori all'unità. La dose a 20‰ porta ad una diminuzione della viscosità per valori di velocità della sonda compresi tra 60 e 100 rpm. Al contrario, la dose a 15‰ presenta valori inferiori all'unità per velocità comprese tra 0,3 e 60 rpm indicando in tal modo un comportamento diverso in funzione del dosaggio che fa pensare ad un dosaggio ottimale attorno al 15‰ ai fini della riduzione della viscosità.

Questo perché il dosaggio a 20‰ ha portato alla produzione di una matrice spugnosa per cui non è stato possibile effettuare l'analisi di tutti i parametri, ad eccezione di quelli che fanno riferimento al comportamento alla centrifugazione. Per questi ultimi infatti, il dosaggio 20‰ ha fornito un miglioramento dei parametri analizzati. Quest'aspetto verrà richiamato nel paragrafo 6.5 delle considerazioni comparative.

Il secondo polielettrolita (Figura 6.21b) mostra una diminuzione della viscosità normalizzata per le dosi 20, 40 e 55‰. Quest'ultima in particolare è quella per cui si hanno variazioni più accentuate fino a valori di 0,5.

Nella Figura 6.22 vengono mostrati i risultati riferiti al campione dell'Azienda 2. In particolare nella figura (a) si vede l'effetto di riduzione della viscosità normalizzata per il cloruro ferrico dosato a 25 e 50‰ con, in entrambi i casi, latte di calce a 500‰. Cosa che non avviene per la stessa combinazione di prodotti ma con cloruro ferrico a 100‰, per il quale vi è sostanzialmente un aumento rispetto alla condizione di partenza.

Nel caso in cui il condizionante sia il polielettrolita HF 8816 (Figura 6.22b), la viscosità tende a diminuire rispetto a quella iniziale solo per la dose a 20‰. Per le altre due dosi testate (40 e 60‰) vi è un aumento della viscosità normalizzata.

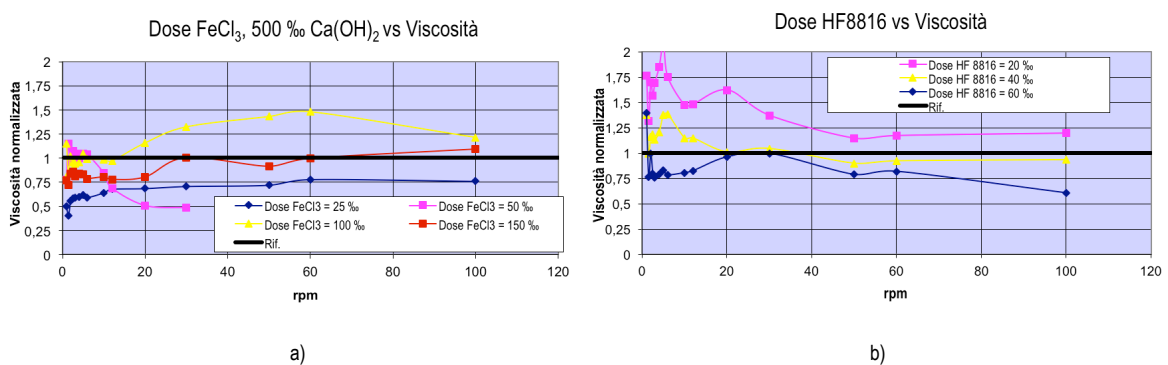
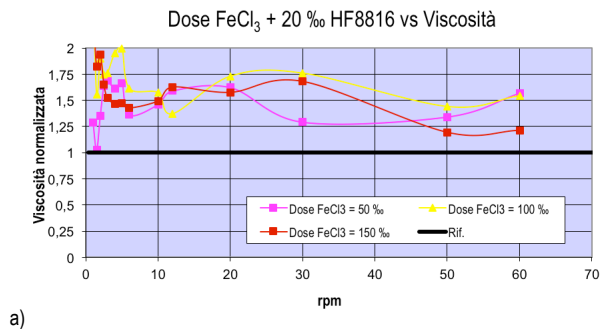
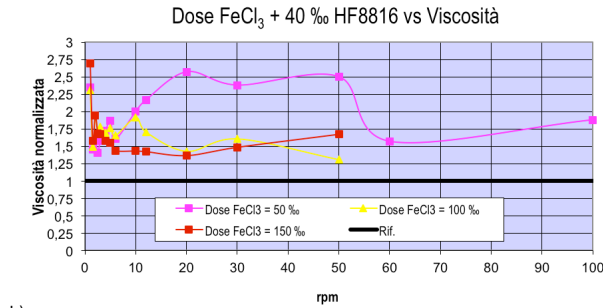


Figura 6.22 Viscosità normalizzata relativa al campione dell'Azienda 2 condizionato con cloruro ferrico + latte di calce (a) e polielettrolita (b).

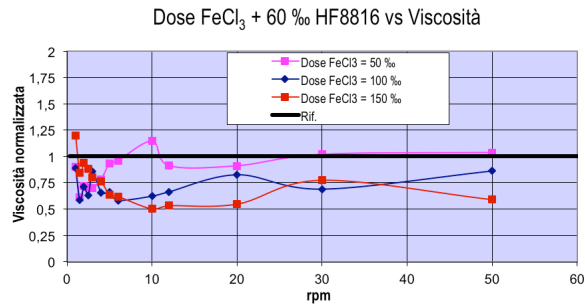
In Figura 6.23 invece vengono mostrati i risultati ottenuti combinando diverse dosi di cloruro ferrico con tre dosi di polielettrolita HF 8816, ovvero 20, 40 e 60‰. Nella figura (a) e (b) si vede come per tutte le dosi di cloruro ferrico testate, la viscosità si mantenga sempre su valori superiori rispetto al tal quale non condizionato. Discorso diverso nel caso in cui il polielettrolita viene dosato a 60‰: come si vede nella figura (c) infatti, le dosi 100 e 150‰ di cloruro ferrico consentono di ottenere valori di viscosità inferiori a quelli di partenza.



a)



b)



c)

Figura 6.23 Viscosità normalizzata relativa al campione dell’Azienda 2 condizionato con cloruro ferrico + polielettrolita: a) 20‰; b) 40‰; c) 60‰.

6.4.2 Distribuzione granulometrica

Così come visto per la viscosità, si passa ora alla rappresentazione dei risultati ottenuti con l’analisi granulometrica (particel size distribution, PSD) sia per il digestato non condizionato (Figura 6.24) che per quello in cui sono stati utilizzati gli stessi prodotti per i quali si è valutata la viscosità, per entrambi i campioni analizzati (Figura 6.25, Figura 6.26, Figura 6.27, Figura 6.28).

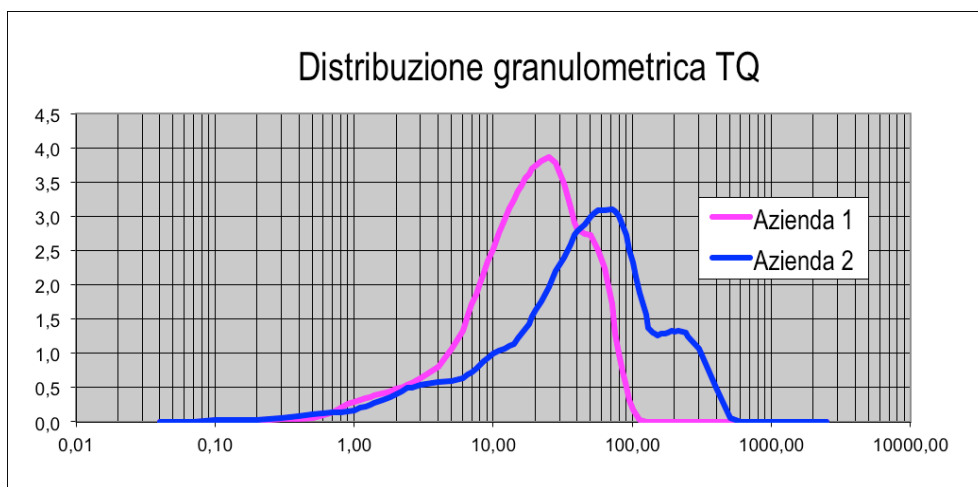


Figura 6.24 Distribuzione granulometrica per i digestati, non condizionati, delle aziende 1 e 2.

La Figura 6.24 mostra come il digestato composto prevalentemente da liquami suini (Azienda 1) abbia una distribuzione granulometrica nell'intervallo da 1 a 100 micron, mentre il digestato dell'Azienda 2 abbia una curva spostata verso destra con dimensioni granulometriche mediamente superiori essendo distribuita su di un intervallo da 1 a 500 micron.

Nel seguito si cercherà di comprendere quale sia l'effetto dei condizionanti in termini di dimensione dei solidi presenti all'interno del digestato. La Figura 6.25 mostra le curve di distribuzione granulometrica ottenute dopo il dosaggio cloruro ferrico + latte di calce a 150‰ (a) e cloruro ferrico + latte di calce a 500‰ (b).

In riferimento alla Figura 6.25a si può constatare come le dosi di 100 e 150‰ di cloruro ferrico abbiano portato ad un aumento delle dimensioni delle particelle solide rispetto al tal quale con una riduzione dell'intervallo dimensionale in termini di ampiezza. La dose di 50‰ invece, ha portato ad un aumento delle dimensioni delle particelle, con spostamento della curva verso destra, mantenendo pressoché invariata l'ampiezza dell'intervallo dimensionale.

La Figura 6.25b invece, mostra come le dimensioni delle particelle solide, a seguito del condizionamento, non subiscono variazioni importanti; lo dimostra il fatto che le curve sono quasi sovrapposte. Solo per la combinazione cloruro ferrico a 150‰ con latte di calce a 500‰ si ha un aumento delle dimensioni delle particelle solide ed una riduzione dell'ampiezza dell'intervallo dimensionale.

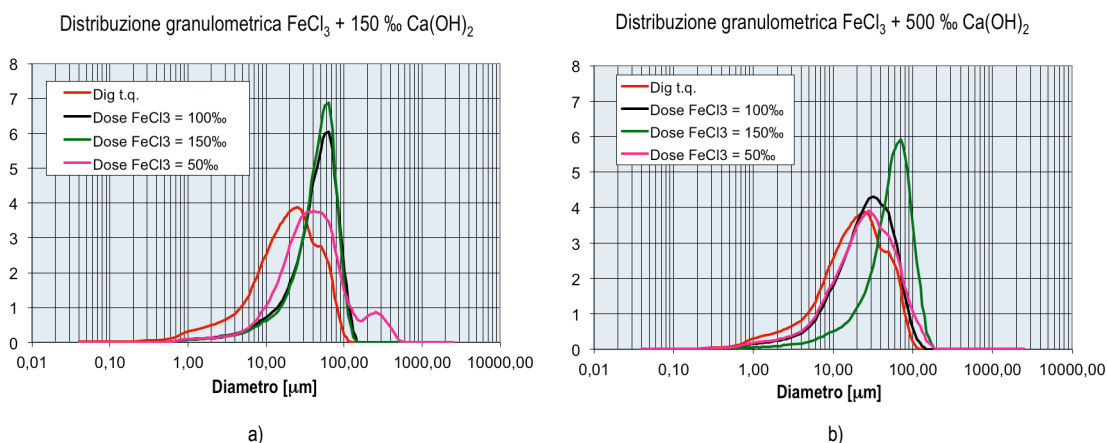


Figura 6.25 Distribuzione granulometrica relativa al campione dell'Azienda 1 condizionato con cloruro ferrico + latte di calce.

In Figura 6.26 si vede il comportamento del digestato a seguito dell'aggiunta di polielettroliti organici. Il primo prodotto, ovvero il polielettrolita HF 8816, figura (a), mostra un appiattimento della curva ed uno spostamento della stessa verso destra, il che sta a significare un aumento delle dimensioni e dell'intervallo dimensionale con una formazione significativa di particelle caratterizzate da diametri

superiori a 100 μm . Tale andamento si riscontra anche in figura (b) con un'ulteriore formazione di particelle prossime al millimetro per dosaggi di 20 e 55‰. A tali dosaggi si osserva inoltre un effetto di disturbo nel segnale per particelle di dimensioni superiori ai 2 mm.

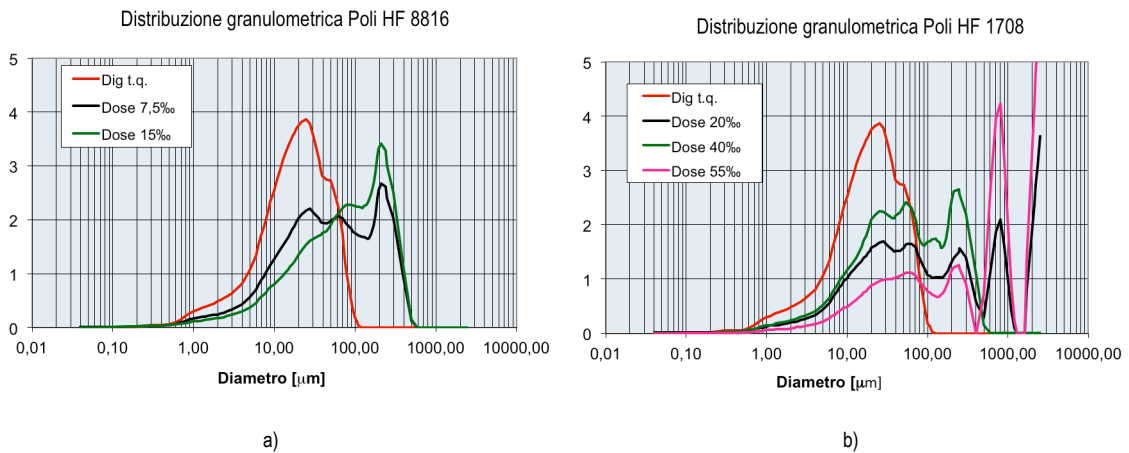


Figura 6.26 Distribuzione granulometrica relativa al campione dell'Azienda 1 condizionato con polielettrolita cationico.

Per quanto riguarda l'Azienda 2 si consideri quanto segue. In Figura 6.27 (a) si vede come, per le basse dosi di cloruro ferrico (combinato con latte di calce) applicate, ovvero 25 e 50‰, non vi sia variazione rispetto al campione tal quale; mentre per le dosi di 100 e 150‰ vi sia una curva di distribuzione più concentrata sul valor medio. Nella figura (b) invece, il dosaggio del polielettrolita HF 8816 ha portato, per tutti i dosaggi testati alla stessa situazione descritta in precedenza per l'Azienda 1, con un ampliamento dell'intervallo dimensionale delle particelle presenti a favore di quelle a maggiori dimensioni. Anche in questo caso valori superiori al millimetro sono da considerarsi frutto di un disturbo del segnale.

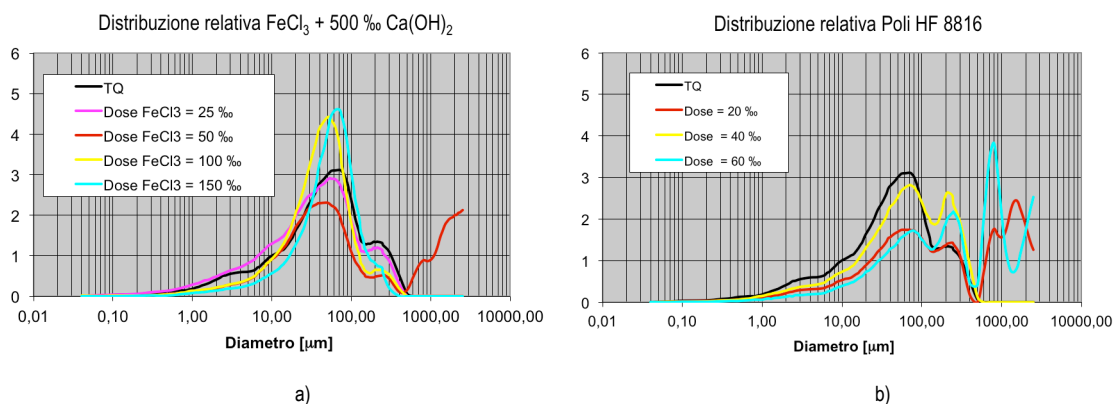


Figura 6.27 Distribuzione granulometrica relativa al campione dell'Azienda 2 condizionato con cloruro ferrico + latte di calce (a) e polielettrolita (b).

In Figura 6.28 invece vengono mostrati i risultati relativi al condizionamento con cloruro ferrico in varie dosi, combinato con tre dosi di polielettrolita HF 8816 (20, 40 e 60‰).

La prima cosa che emerge è che la combinazione cloruro ferrico + polielettrolita a 60‰ determina un maggior effetto, soprattutto al dosaggio di 150‰ di cloruro ferrico per il quale si osserva la formazione di particelle di dimensioni maggiori a 300 micron e sino al millimetro. Inoltre in figura b si osserva il disturbo già descritto in precedenza.

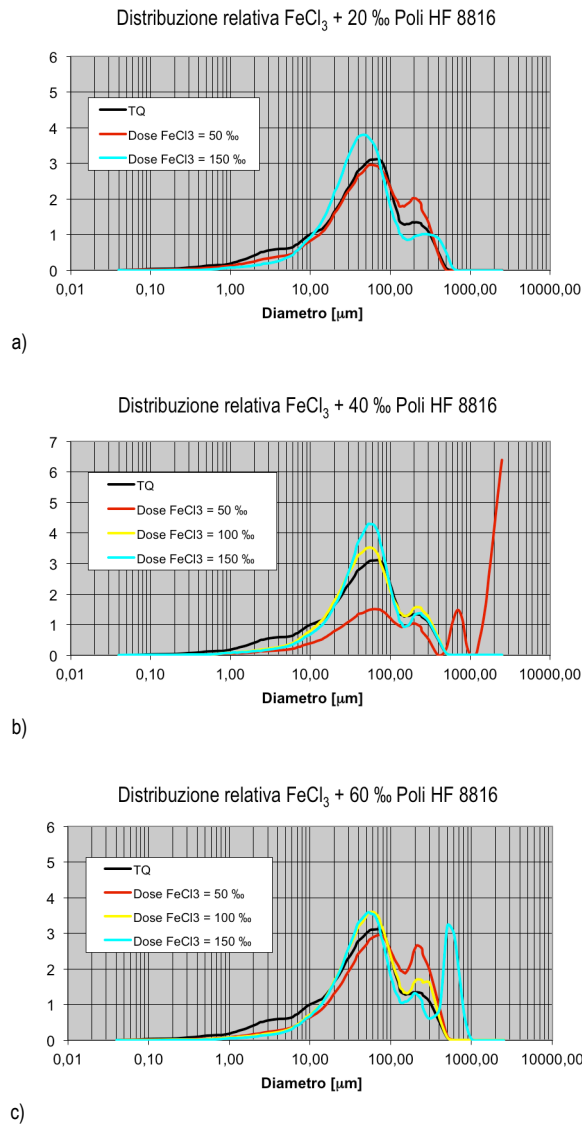


Figura 6.28 Distribuzione granulometrica relativa al campione dell'Azienda 2 condizionato con cloruro ferrico + polielettrolita.

6.5 Considerazioni comparative

Nel presente paragrafo si cerca di delineare un quadro riassuntivo circa i risultati ottenuti e mostrati in precedenza. In particolare in Tabella 6.1 e 6.2 vengono effettuate delle valutazioni comparative degli effetti dei prodotti dosati rispettivamente per l'azienda 1 e 2.

Tabella 6.1 Quadro di sintesi degli effetti dei diversi condizionanti: Azienda 1.

Prodotto	Comportamento alla centrifugazione			Comportamento alla filtrazione	Distribuzione granulometrica	Viscosità
	Volume Separato	TSS	Massa Separata			
POLI HF 8816	++	++	++	+	++	-
POLI HF 1708				+	++	+
FeCl ₃ +Ca(OH) ₂	=	+	+	+	+	++
FeCl ₃ +HF 8816	-	+	+			

Tabella 6.2 Quadro di sintesi degli effetti dei diversi condizionanti: Azienda 2.

Prodotto	Comportamento alla centrifugazione			Comportamento alla filtrazione	Distribuzione granulometrica	Viscosità
	Volume Separato	TSS	Massa Separata			
POLI HF 8816	+	++	++	+	++	-/+ *
POLI HF 1708						
FeCl ₃ +Ca(OH) ₂	-/+ *	+	+	+	+	++
FeCl ₃ +HF 8816	-	+	+	-	++	+

Legenda

-	peggioramento	=	nessun effetto significativo	+	miglioramento	++	miglioramento marcato
---	---------------	---	------------------------------	---	---------------	----	-----------------------

Note

* effetto positivo o negativo in funzione del dosaggio

Per quanto riguarda il **comportamento alla centrifugazione** ed in particolare il volume di surnatante separato, i migliori risultati si ottengono con il prodotto HF 8816 sia per l'azienda 1 che 2. Per quanto riguarda l'azienda 1 si raggiunge un valore di circa l'80% ad una dose del polielettrolita pari a 40‰, mentre per l'azienda 2 il massimo volume separato è pari al 76% ad un dosaggio di 80‰. Si consideri a tal proposito che i valori di volume di surnatante ottenuto dalla centrifugazione di campioni tal quali (non condizionati) erano pari a 69% (azienda 1) e 64% (azienda 2) e che di conseguenza in termini di incremento di separazione del volume i risultati sono sostanzialmente paragonabili per le due aziende. Diversamente per quanto riguarda la combinazione $\text{FeCl}_3 + \text{HF 8816}$ i risultati risultano peggiori rispetto al dosaggio del solo polielettrolita mostrando per dosi combinate polielettrolita al 20‰ ed al 40‰ irrilevanti incrementi di volume separato o persino diminuzioni. Anche la combinazione $\text{FeCl}_3 + \text{Ca(OH)}_2$ (dosaggio di calce a 500‰) non fornisce risultati così significativi come il prodotto HF 8816; inoltre per l'azienda 2 ad alti dosaggi combinati di FeCl_3 si osserva una diminuzione del volume separato. Per quanto riguarda la qualità del surnatante separato, una concentrazione di solidi sospesi inferiore a 0,5 g/L è stata riscontrata per il prodotto HF 8816 alla dose di 40‰ per l'azienda 1. Diversamente, per quanto riguarda l'azienda 2 alla dose di 80‰ (massima dose testata) si raggiungono valori intorno ad 1 g/L. A tal proposito si consideri però che per l'azienda 1 i TSS misurati nel surnatante del digestato tal quale erano pari a 3,62 g/L mentre per l'azienda 2 sono stati riscontrati valori pari a 14,3 g/L. Per l'azienda 2, concentrazioni inferiori ad 1 g/L si osservano per combinazioni di coluro ferrico con dosi maggiori a 100‰ con calce al 500‰ e polielettrolita HF 8816 a 60‰. Per via della necessità di ricorrere a così elevati dosaggi, nella valutazione di tabella 2, è stato adottata la simbologia "+" diversamente da quella del polielettrolita HF 8816 per cui si è indicato "++". Considerazioni analoghe derivano considerando il parametro Massa Separata.

Per quanto riguarda il **comportamento alla filtrazione** nelle valutazioni della pagina precedente è stato dato maggior peso al parametro SRF_{50} in quanto, diversamente dal parametro CST_{50} , ha mostrato una maggiore sensibilità, tale da rendere migliore la confrontabilità tra i diversi prodotti. Per il parametro SRF_{50} tutti i prodotti hanno permesso di ottenere valori con ordine di grandezza $10^{12} - 10^{13}$ m/kg ad esclusione della combinazioni $\text{FeCl}_3 + \text{HF 8816}$ per l'azienda 2, che per diversi dosaggi determina effetti peggiori del solo polielettrolita. Per tale motivazione alla prestazione relativa a tale combinazione è stata giudicata negativa (segno "-"). Tra i restanti prodotti e combinazioni testate i migliori risultati sono relativi al prodotto HF 8816 ed alla combinazione $\text{FeCl}_3 + \text{Ca(OH)}_2$ con dose di calce al 500‰ in quanto le prove con dose di calce al 150‰ determinano effetti meno efficaci. Difatti, per tale motivazione, solo la dose 500‰ è stata testata per l'azienda 2.

Circa il comportamento alla filtrazione si ricorda come i parametri di interesse siano stati valutati su campioni diluiti 1:50. Di conseguenza, paragonando i valori di SRF_{50} ottenuti in seguito al dosaggio dei condizionanti (10^{12} m/kg) con i valori di SRF (su campione tal quale) ritenuti adeguati per una disidratazione per filtrazione (10^{11} m/kg) si comprende come i digestati in esame siano da considerarsi difficilmente filtrabili anche se preventivamente diluiti

Per quanto riguarda la **viscosità** la combinazione $FeCl_3+Ca(OH)_2$ con dose di calce al 500‰ implica la maggiore riduzione della viscosità per entrambe le aziende. La combinazione con dose di calce al 150‰, testata solo per l'azienda 1, ha diversamente determinato un incremento di viscosità. Mediamente il polielettrolita HF 8816 ha determinato incrementi di viscosità se dosato da solo per entrambe le aziende. Diversamente, alla dose di 60‰ ed in concomitanza con cloruro ferrico (combinazione testata solo per l'azienda 2) gli effetti sulla viscosità sono i medesimi di quelli osservati per $FeCl_3+Ca(OH)_2$ con dose di calce al 500‰.

Per quanto riguarda il polielettrolita HF 1708 (testato solo per l'azienda 1) si è osservata una diminuzione della viscosità.

Infine, in merito alla **distribuzione granulometrica** (*particle size distribution*, PSD) la combinazione $FeCl_3+Ca(OH)_2$ ha determinato un effetto di concentrazione dell'intervallo dimensionale delle particelle ed uno spostamento delle curve PSD verso destra. Diversamente in seguito al dosaggio dei polielettroliti HF 8816 e HF 1708 si è osservato un effetto di allargamento dell'intervallo dimensionale delle particelle per via della creazione di particelle caratterizzate da maggiori diametri, anche intorno ad 1 millimetro.

7 Conclusioni

L'obiettivo generale della tesi è stato quello di effettuare un'indagine sperimentale in merito alla separabilità solido/liquido (S/L) dei digestati da agro-zootecnica in quanto una separazione efficiente che conferisce una buona qualità in termini di solidi sospesi al chiarificato, risulta essere una fase di primaria importanza ai fini dell'applicabilità dei trattamenti biologici a valle, finalizzati alla rimozione dell'azoto nell'ambito dell'applicazione della Direttiva Comunitaria 91/676/CEE (Direttiva Nitrati).

L'attività sperimentale è stata così impostata secondo due fasi principali. In primo luogo sono state effettuate delle prove di caratterizzazione del digestato e delle frazioni separate mediante il separatore centrifugo installato presso l'azienda campione del progetto BRAIN (azienda 1, prevalenza di liquami suini ed insilato di mais) così da verificarne le efficienze di separazione e la ripartizione dei parametri inquinanti di interesse nelle diverse frazioni, quali nutrienti e metalli pesanti potenzialmente inibenti i processi biologici (Fe, Al, Cu, Zn). I risultati hanno mostrato come mediamente l'89% dei solidi totali sia stato rimosso e pertanto sia rimasto nella frazione solida successiva alla separazione S/L. Per quanto riguarda i nutrienti, la separazione S/L determina una presenza nel chiarito di TKN originariamente presente nel digestato del 24,8%; il TKN del chiarito risulta costituito in prevalenza da azoto ammoniacale (91%). Per il fosforo invece, nella frazione chiarificata si ritrova mediamente l'1,6% del totale presente nel digestato.

I metalli infine (Fe, Al, Cu, Zn) vengono trattenuti nel residuo solido per una quota mediamente pari al 99,2%. Questa è una condizione favorevole ai fini dell'applicazione dei successivi processi biologici sulla frazione chiarificata.

Nella seconda fase del lavoro è stato affrontato uno studio a scala di laboratorio così da individuare i principali fattori che influenzano la separabilità solido/liquido del digestato e valutare come i diversi prodotti condizionanti in commercio possano migliorare il processo (cloruro ferrico, polielettroliti organici, latte di calce) ed il comportamento del digestato alla filtrazione ed alla centrifugazione. I campioni sottoposti a tali prove sono provenienti da due aziende agricole distinte (Azienda 1 e Azienda 2), la seconda trattante principalmente liquami bovini e trinciato di triticale. Mediamente i due campioni sono caratterizzati da un contenuto di solidi totali pari a 49 g/L per l'Azienda 1 e 55 g/L per l'Azienda 2. Per quanto riguarda i parametri di filtrazione valutati su campioni diluiti 1:50 sono stati riscontrati valori di SRF_{50} pari a $6,03 \cdot 10^{14}$ m/kg e $5,49 \cdot 10^{13}$ m/kg, mentre per il parametro CST_{50} sono stati misurati valori di 11 s L/g_{SST} e 8,3 s L/g_{SST}. In merito ai parametri di separabilità, il volume di surnatante separato è stato del 69% per l'Azienda 1 e 64% per l'Azienda 2, mentre i TSS (sempre misurati sul surnatante) sono stati 3,62 g_{TSS}/L e 14,3 g_{TSS}/L rispettivamente per l'Azienda 1 e 2. Per quanto riguarda la viscosità e la

distribuzione granulometrica delle particelle solide, il campione dell'Azienda 1 è stato caratterizzato da valori mediamente inferiori sia in termini di viscosità che di intervallo dimensionale delle particelle (1-100 μm a fronte di 1-500 μm dell'Azienda 2).

In merito al confronto dell'efficacia dei diversi prodotti condizionanti testati, i risultati ottenuti confermano che la separazione S/L risulta essere un processo complesso per cui è difficile comprendere quali siano le interazioni tra i vari parametri di interesse. In linea generale, il prodotto più efficace è da ritenersi il polielettrolita HF 8816. Infatti, è in grado di determinare risultati degni di attenzione per tutti i parametri di interesse (SRF₅₀, CST₅₀, comportamento alla centrifugazione, distribuzione granulometrica) ad eccezione della viscosità, per cui sostanzialmente ne ha determinato un incremento per entrambe le aziende. Per contro, in merito alla distribuzione granulometrica delle particelle solide, ha mostrato un effetto significativo in termini di allargamento dell'intervallo dimensionale delle particelle per via della creazione di particelle caratterizzate da maggiori diametri, anche intorno ad 1 millimetro. Per quanto detto, sembrerebbe che la distribuzione granulometrica sia un parametro più rilevante rispetto alla viscosità del digestato.

Diversamente dal prodotto HF 8816, la combinazione $\text{FeCl}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ alle dosi di calce idrata di 500‰ ha determinato una diminuzione della viscosità per entrambe le aziende ma un effetto minore in riferimento alla distribuzione granulometrica. In termini di miglioramento della filtrabilità invece, la combinazione $\text{FeCl}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ha mostrato un effetto analogo a quello del polielettrolita HF 8816, mentre circa i parametri di centrifugabilità, in particolare per l'azienda 1, ha determinato effetti minori. Globalmente, la minore efficacia e la necessità di ricorrere a dosaggi elevati di condizionanti inorganici ($\text{FeCl}_3 > 50 \div 100\%$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 500\%$) sono probabilmente dovute alla già elevata presenza di sali inorganici nei campioni di digestato in esame, come chiaramente è emerso dagli elevati valori di conducibilità misurati. Quanto detto rende il prodotto HF 8816 di fatto più interessante ai fini separazione S/L, come peraltro già anticipato. Inoltre, per tale prodotto, il dosaggio combinato con cloruro ferrico non determina miglioramenti di prestazioni, per cui si suggerisce l'utilizzo autonomo.

Infine, circa il comportamento alla filtrazione si ricorda come i parametri di interesse siano stati valutati su campioni diluiti 1:50. Di conseguenza, paragonando i valori di SRF₅₀ ottenuti in seguito al dosaggio dei condizionanti ($10^{12} \div 10^{13}$ m/kg) con i valori di SRF su campione tal quale, ritenuti adeguati per una disidratazione per filtrazione (10^{11} m/kg), si comprende come i digestati in esame siano da considerarsi difficilmente filtrabili anche se preventivamente diluiti.

8 Bibliografia

Balsari P., Girelli F., Dinuccio E., Santoro E., (2006), *Monitoraggio degli impianti di separazione solido liquido dei liquami di suini e di bovini*. Università degli studi di Torino - Dipartimento di Economia e Ingegneria Agraria, Forestale e Ambientale (DEIAFA) Sez. Meccanica

Bonomo L., 2008 *Trattamenti delle acque reflue*. McGraw-Hill Companies.

Burton C.H., 2007. *The potential contribution of separation technologies to the management of livestock manure*. Livestock Science 112

Capponi S., Barbanti L., 2010. *Utilizzo agronomico del digestato: normative regionali a confronto*. Terra e Vita n.25/2010, Edagricole.

Coccagna L.; De Novellis F., 2008 - *Coagulanti e flocculanti nei trattamenti di potabilizzazione delle acque*. Collana Fondazione AMGA - Franco angeli.

Hjorth M. et al., 2008 - Flocculation, coagulation, and precipitation of manure affecting three separation techniques, *Bioresource Technology* Volume 99, May 2008,

Masse L., Massé D. I., Beaudette V., Muir M., 2004. *Particle size distribution and characteristics of raw and anaerobically digested swine manure slurry*. ASAE/Csae Annual International Meeting, August 1-4, Fairmont Chateau Laurier, The Westin, Government Centre, Ottawa, Ontario, Canada

Møller, H.B.; Lund, I.; Sommer, S.G., 2000. *Solid-liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost*. *Bioresource Technology*, 74, 223–229

Møller H.B., Sommer S.G., Ahring B.K., 2002. *Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions*. *Bioresource Technology*, Volume 85, Issue 2, November 2002, 189–196

Piccinini S., 2004. *BIOGAS: PRODUZIONE E PROSPETTIVE IN ITALIA* Centro Ricerche Produzioni Animali, Reggio Emilia, Convegno Nazionale sulla Bioenergia, Roma, 12 Maggio 2004

Rossi L., Piccinini S., *Sottoprodotti agroindustriali, un potenziale da sfruttare*. L'informatore Agrario n 34 2007, pp 67-70.

Vismara R., Canziani R., Mapei F., Piccinini S., *Biogas da agro-zootecnia e agroindustria*. Flacconi Editore.