



Programma Short-Term Mobility CNR

Collaborazione scientifica tra:

Department of Engineering and the Environment, University of Southampton - Southampton

e

Istituto Ricerca sulle Acque (IRSA), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) – Roma

Organic waste valorisation by biohydrogen and biomethane production through anaerobic digestion.

RELAZIONE FINALE

Proponente: Dr. Camilla Braguglia

Fruitore: Dr. Pamela Pagliaccia

Host: Dr. Sonia Heaven

Introduzione

Negli ultimi anni si è assistito ad un rapido incremento di interesse nei confronti della frazione organica dei rifiuti, soprattutto dei cosiddetti *food waste*, finora destinata principalmente allo smaltimento in discarica. Questi rifiuti sono caratterizzati sia da un alto grado di biodegradabilità, sia da un alto contenuto in acqua, proprietà che li rendono del tutto inadeguati per il conferimento in discarica o per lo smaltimento secondo le tecnologie tradizionali. I rifiuti organici sono infatti responsabili per una maggiore emissione di gas serra e per la formazione di un percolato particolarmente concentrato in discarica, per un processo

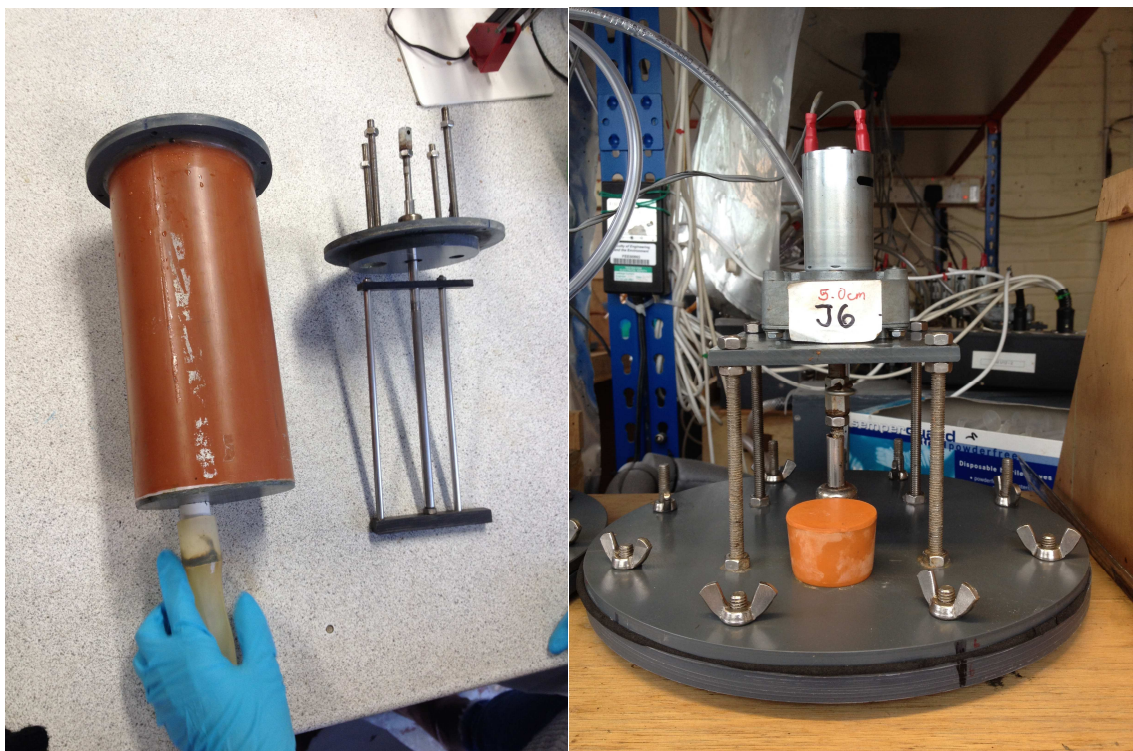
di combustione instabile e per il rilascio di diossine durante l'incenerimento, per l'inquinamento olfattivo e per la scarsa qualità dei fertilizzanti provenienti da compostaggio. La digestione anaerobica sembra essere una tecnologia promettente da questo punto di vista, in quanto sfrutta esattamente la frazione organica di un substrato per la produzione di energia, aggiungendo ulteriore valore al substrato. Quindi, se confrontata con i vari processi di trattamento dei rifiuti, la digestione anaerobica risulta la più adeguata per il suo basso impatto ambientale ed il suo elevato potenziale per il recupero energetico. Questi aspetti sommati alla preoccupazione di una popolazione in rapido aumento, di una crescente domanda energetica e del riscaldamento globale hanno promosso ulteriormente la ricerca nel campo della digestione anaerobica. Il processo di digestione consiste in una serie di trasformazioni biochimiche condotte da diversi consorzi batterici, i quali convertono macromolecole complesse in composti a basso peso molecolare come metano, idrogeno o anidride carbonica. Metano e idrogeno possono essere recuperati e sfruttati per la produzione di energia rinnovabile, mentre il digestato, ricco in nutrienti, può essere riutilizzato come fertilizzante per piante o ammendante per il terreno. I risultati ottenibili grazie alla digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti sembrano essere discreti, ma bisogna considerare che secondo la provenienza della frazione organica si raggiungono diversi livelli di rendimenti in metano e idrogeno, ed quindi è molto importante valutare gli effetti del mixing di vari tipi di scarti caso per caso tramite BMP (Biomethane Potential Test). I BMP test sono lo strumento più semplice ed efficace per determinare la biodegradabilità di un substrato su scala di laboratorio. In genere hanno una durata di circa 30 giorni, in condizioni ottimali.

La facoltà di Engineering and the Environment dell'Università di Southampton è una delle facoltà leader in Europa, focalizzata nella risoluzione di problemi reali che riguardano sia le persone sia l'ambiente. L'istituto racchiude il più grande e il più diversificato gruppo di ricerca sull'ingegneria e l'ambiente di tutto il Regno Unito. In particolare il Bioenergy and Organic Resources Research Group è riconosciuto a livello internazionale per il proprio lavoro sulla digestione anaerobica finalizzata sia alla stabilizzazione dei rifiuti sia alla produzione di energia rinnovabile. L'attività di ricerca condotta sui *food waste* è stata fondamentale per la sua implementazione su scala reale all'interno del Regno Unito, dove ora il processo di digestione anaerobica è parte integrante della strategia nazionale di gestione dei rifiuti e di produzione di energia rinnovabile.

La visita

Durante il soggiorno nei laboratori del Prof. Banks presso la facoltà di Engineering and the Environment, la dott.ssa Pagliaccia ha avuto modo di approfondire la propria conoscenza e le tecniche per studiare e condurre test in batch e in semicontinuo. Grazie all'affiancamento a molti dottorandi presenti nei laboratori è stato possibile effettuare un paragone critico e dettagliato degli approcci adottati dall'IRSA Roma e dall'Università di Southampton. Questo permetterà di consolidare e migliorare tecniche e procedure di laboratorio già in uso presso i laboratori IRSA Roma e di prenderne in considerazione altre nuove. In particolare ci si è soffermati sulle seguenti attività sperimentali:

- ✓ Uso di un substrato organico ricreato artificialmente tenendo conto della media delle caratterizzazioni di vari campioni analizzati, al posto dell'utilizzo del campione vero e proprio, in modo da eliminare il fattore di variazione nei rendimenti finali dovuto alla diversa composizione del food waste anche su base giornaliera.
- ✓ Utilità dei cosiddetti "trace elements" (Co, Fe, Ni, Se, Mo) per la stabilizzazione del processo di digestione anaerobica.
- ✓ Problematica dell'accumulo ammoniacale nei reattori (con effetto inibitorio per i microrganismi coinvolti nella digestione anaerobica) e sua rimozione tramite stripping in colonna.
- ✓ Costruzione dei reattori utilizzati per l'approccio in semi-continuo con materiali di uso comune.



- ✓ Metodi di captazione e misura del quantitativo di biogas, nonché della sua composizione.
- ✓ Gestione quotidiana di una serie di reattori in semi-continuo e utilizzo di BMP test per una maggiore comprensione di reazioni e meccanismi anomali eventualmente avvenuti nella sperimentazione in semi-continuo.
- ✓ Confronto delle procedure adottate per l'analisi macromolecolare (proteine, carboidrati, lipidi) dei campioni.
- ✓ Analisi concentrazione ammoniacale tramite distillazione.
- ✓ Analisi alcalinità iniziale e parziale e relativa stima in prima approssimazione dei VFA (volatile fatty acids) totali.
- ✓ Analisi CHNS-O tramite analizzatore elementare.

Inoltre la dott.ssa Pagliaccia ha avuto l'opportunità di presentare (vedi presentazione allegata) il proprio lavoro svolto come borsista CNR c/o IRSA durante una riunione interna del gruppo di ricerca di Southampton aprendo un'interessante discussione con molte domande poste dai partecipanti e suscitando interesse per eventuali collaborazioni.

Follow up

La visita è risultata essere una buona possibilità per iniziare una collaborazione scientifica tra il Bioenergy and Organic Resources Research Group dell'Università di Southampton e l'Istituto di Ricerca sulle Acque di Roma nell'ambito della digestione anaerobica di substrati organici, visto l'interesse reciproco nei confronti dei singoli operati.

In considerazione c'è anche una collaborazione con il Prof. Doğan Karadağ della Yildiz Technical University di Istanbul per un progetto riguardante la co-digestione degli scarti della lavorazione delle olive (sansa), rifiuti agro-industriali tipici di paesi mediterranei come l'Italia e la Turchia, con altri substrati organici altamente biodegradabili (rifiuti come food waste o fanghi di depurazione).

Bibliografia

Banks, C.J., Zhang, Y., Jiang, Y., Heaven, S., 2012. Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations. *Bioresource Technology*, 104, 127-135.

Jiang, Y., Heaven, S., Banks, C.J., 2012. Strategies for stable anaerobic digestion of vegetable waste. *Renewable Energy*, 44, 206-214.

Serna-Maza, A., Heaven, S., Banks, C.J., 2014. Ammonia removal in food waste anaerobic digestion using a side-stream stripping process. *Bioresource Technology*, 152, 307-315.

Walker, M., Zhang, Y., Heaven, S., Banks, C.J., 2009. Potential errors in the quantitative evaluation of biogas production in anaerobic digestion processes. *Bioresource Technology*, 100, 6339-6346.

Walker, M., Iyer, K., Heaven, S., Banks, C.J., 2011. Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings. *Chemical Engineering Journal*, 178, 138-145.

Food waste bioconversion through thermal pretreatment

*Camilla M. Braguglia, Agata Gallipoli,
Andrea Gianico, Daniele Montecchio,
Pamela Pagliaccia, Giuseppe Mininni*



My CV

- ✓ Master degree in Environmental Engineering, with an internship regarding batch experiments for the removal of emerging micropollutants (in particular endocrine disruptors and addictive drugs)
- ✓ One year fellowship at Water Research Institute (National Council of Research) focused on Food Waste anaerobic digestion
- ✓ From now: 3 years Ph.D in Chemical Engineering (thesis on enhanced FW anaerobic digestion)

IRSA CNR (Rome)



- ✓ Established in 1968 with a mandate to carry out research activities in the fields of management and protection of water resources and in developing methodologies and technologies for water purification and treatment of wastewater.
- ✓ It operates through the development of:
 - Innovative Research
 - Pre-normative Research
 - Activities Educational and training activities

IRSA research activities can be currently sorted in the following thematic areas:

- ✓ Contaminant fate and effects
- ✓ Aquatic ecosystem functioning and response to impacts
- ✓ Municipal and industrial wastewater treatment
- ✓ Sludge and solid waste management
- ✓ Remediation of polluted sites
- ✓ Sustainable management of water resources
- ✓ Groundwater, rock and surface ecosystem interactions

Our GOALS are:

1. Development and validation of reliable analytical procedures for food waste characterization (lipid, protein and carbohydrate fractions).
2. Mechanical and thermal pretreatment optimization, in order to improve the solubilization of the organic matter.
3. Batch meso and thermophilic digestion tests with untreated and pretreated substrates.
4. Scale up to semi-continuous anaerobic reactor system.

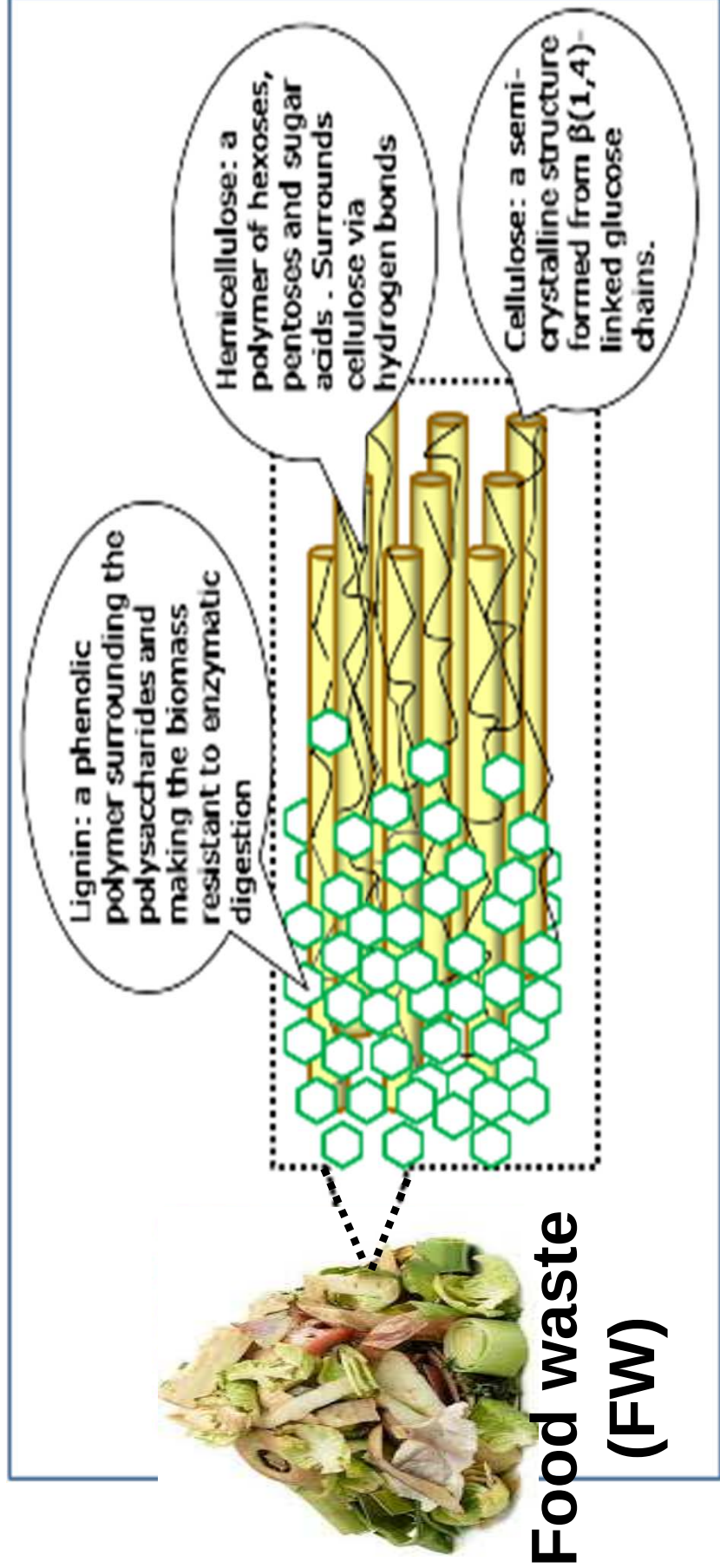
Lignocellulosic materials



Close links between cellulose, hemicellulose and lignin

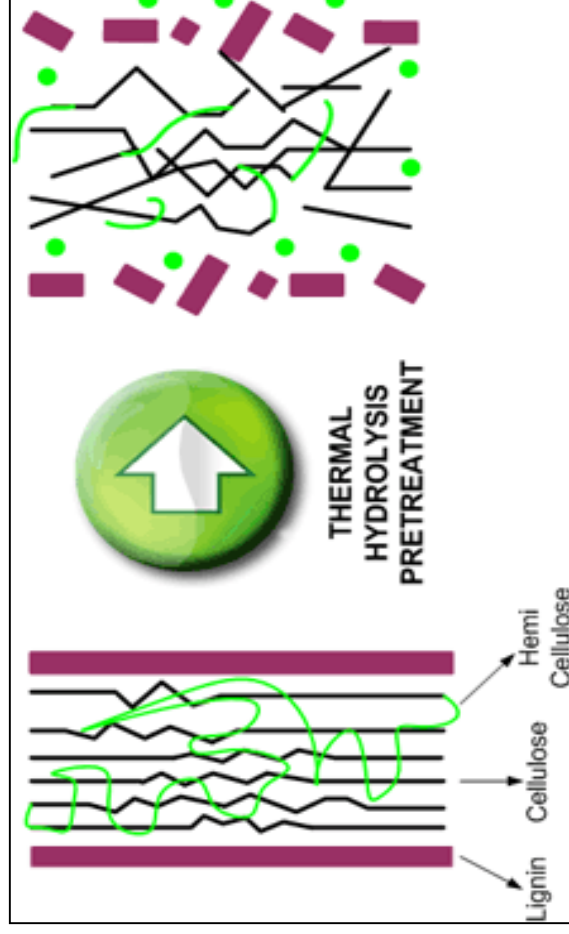
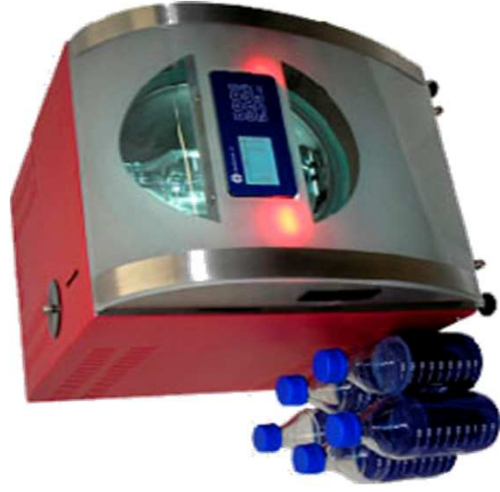


Low anaerobic biodegradability



Pretreatments are necessary to modify lignocellulosic structure, dissolve its different components and improve biowaste digestibility

Thermal pretreatment



In the first phase, the biowaste is treated with saturated steam at high temperature and pressure.

In the second phase, the pressure is drastically reduced by up to P_{atm} causing the cleavage of chemical bonds between the polymer components of biowaste.

Cafeteria food waste

Mechanical pretreatment

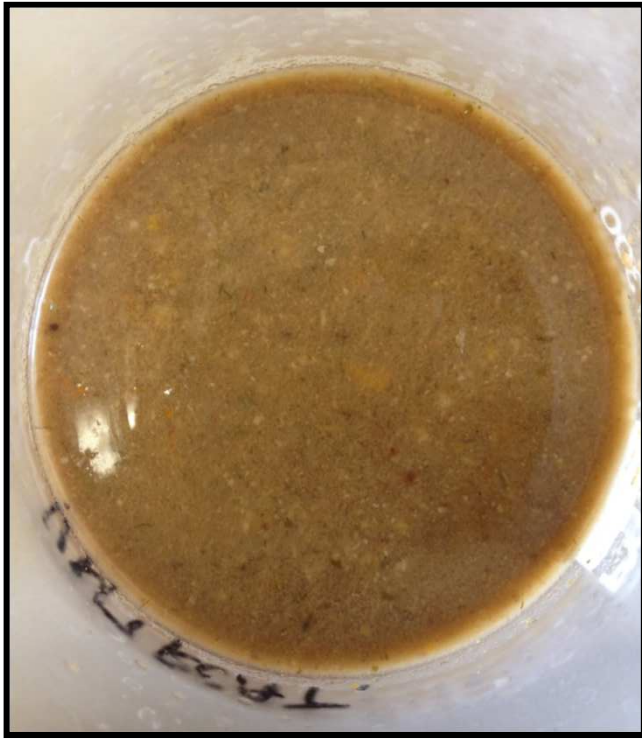


Cafeteria food waste

Thermal pretreatment



Dilution to 10-15% TS



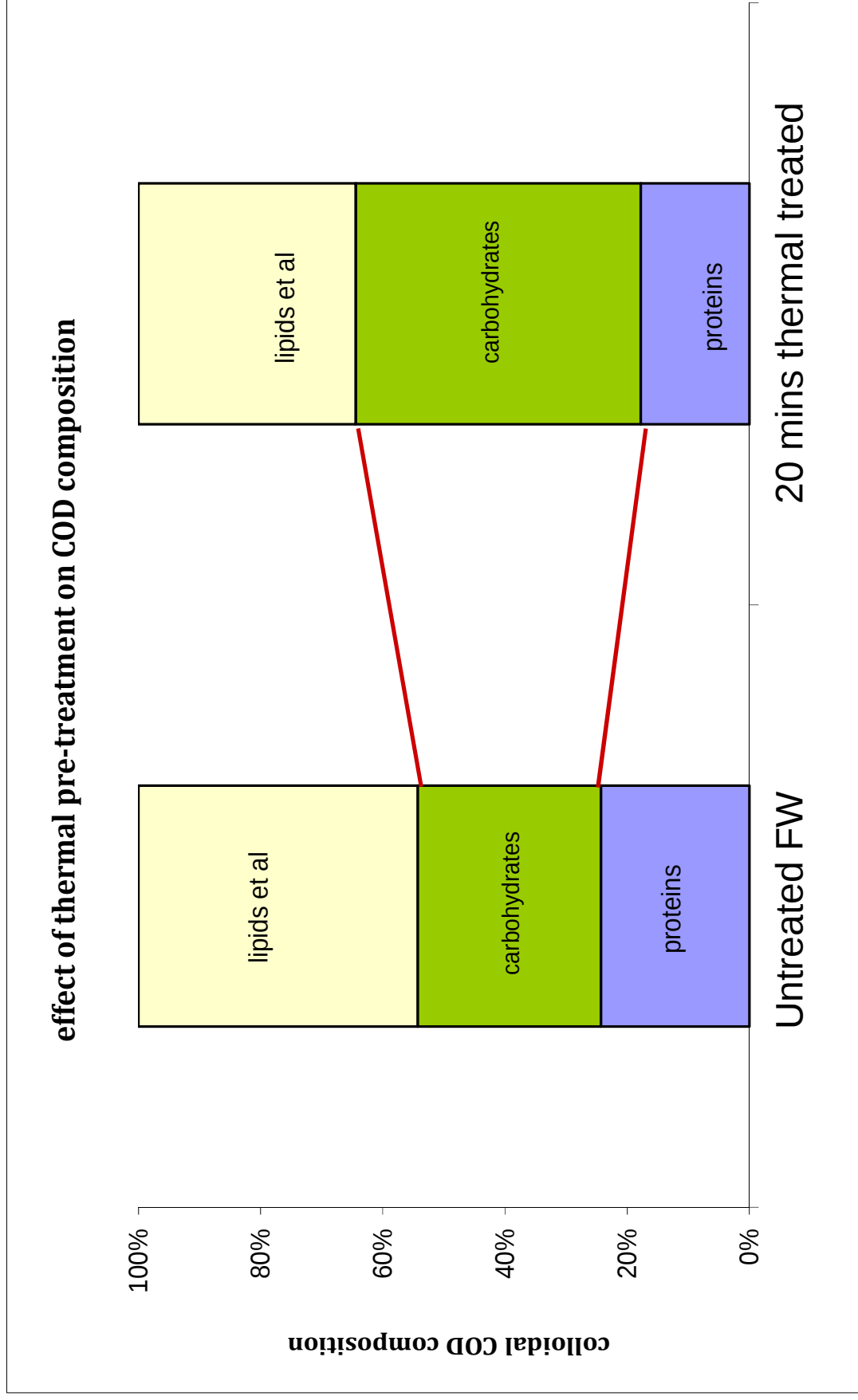
After autoclave treatment

Characterization and comparison

	IRSA Cafeteria Food waste	References data (cafeteria and restaurant food waste)
pH	4.8-5.5	4.6-7.2 (Yasin et al., 2013)
TS (%)	13-15	11-42 (Graunke et al., 2011)
VS/TS (%)	95-97	94-96 (Kwon and Lee, 2004; Kim et al., 2004)
soluble COD (g/L)	67-87	22-98 (Kawai et al., 2014; Tampio et al., 2014)
total COD (g/L)	165-200	19.3-346 (Yasin et al., 2013)
Proteins (g COD/L)	45-50 (20-25%)	≈51 (Qiao et al., 2011)
Carbohydrates (g COD/L)	55-70 (30-40%)	(30-43%) Cabbai et al., 2013 (32%) Goud et al., 2011
Hemicellulose, lignin and lipids	45%*	Lipids: (10-20%)Cabbai et al., 2013
total N (%TS)	1.5-2	2.2-2.8
total P (%TS)	0.2-0.3	0.1-0.3(Cabbai et al., 2013)
HAc (mg/L)	70-90	30-190 (Cabbai et al., 2013)

*Estimated by difference

COD composition



After pretreatment the sCOD was increased by 35%

Biochemical Methane Potential (BMP) tests performed

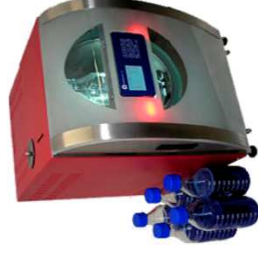
- ✓ 2 BMP tests adopting the same operating conditions (F/I=0.6) except for initial pH treating both untreated and pretreated substrates
- ✓ 1 BMP test in codigestion with olive husks (OH) treating both untreated and pretreated substrates (F/I=0.6)

Biochemical Methane Potential (BMP) tests



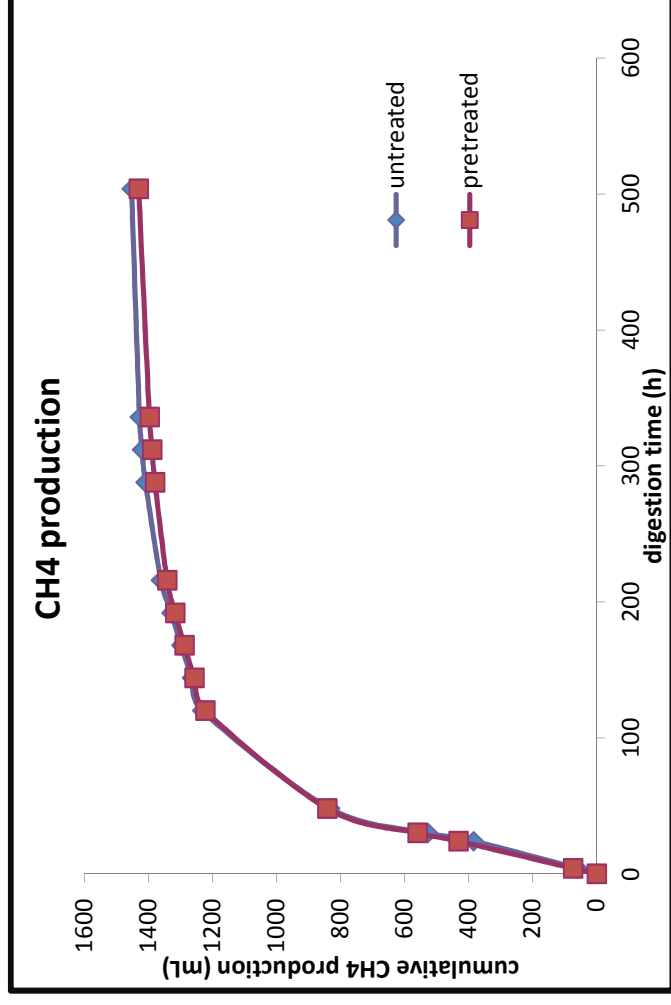
- ✓ Mesophilic conditions (37°C)
- ✓ Test duration: 30 days
- ✓ Working volume: 0.3 L
- ✓ Mesophilic digested sludge as inoculum
(TS: 30-31 g/L; pH: 7.5-7.8; sCOD: 27-38.5 g/L)
- ✓ Blank control test
- ✓ F/I=0.6
- ✓ Tests:
 - #1: FW, pH_i=8.0
 - #2: FW, pH_i=7.0
 - #3: Olive Husks (OH)+FW

untreated/
thermal
pretreated



$T_{\max} = 134^{\circ}\text{C}$
 $P_{\max} = 312\text{kPa}$
 $t = 20\text{ min}$

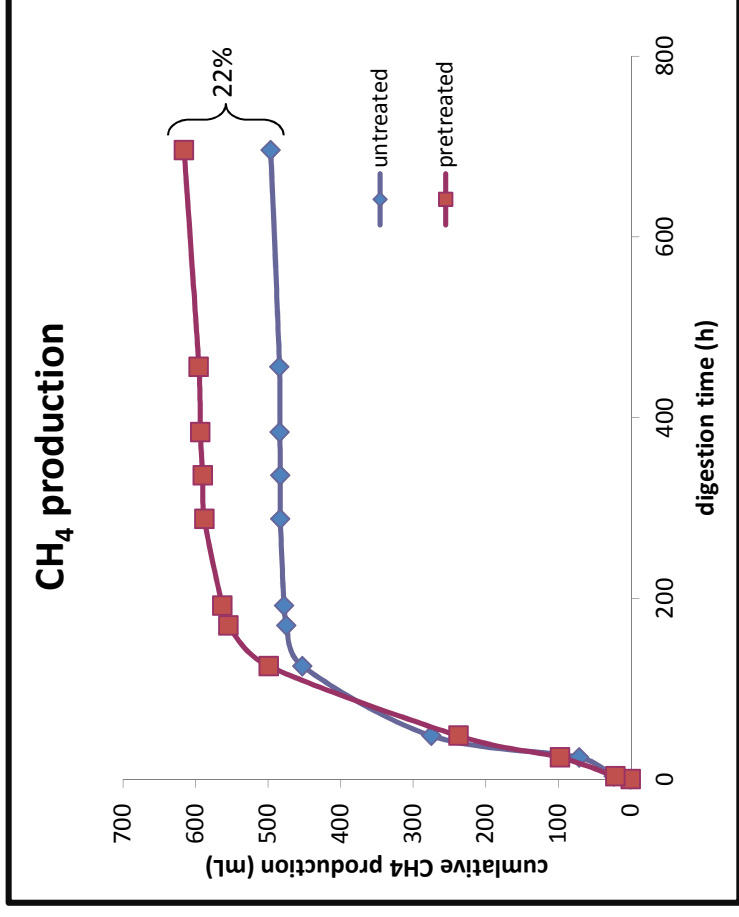
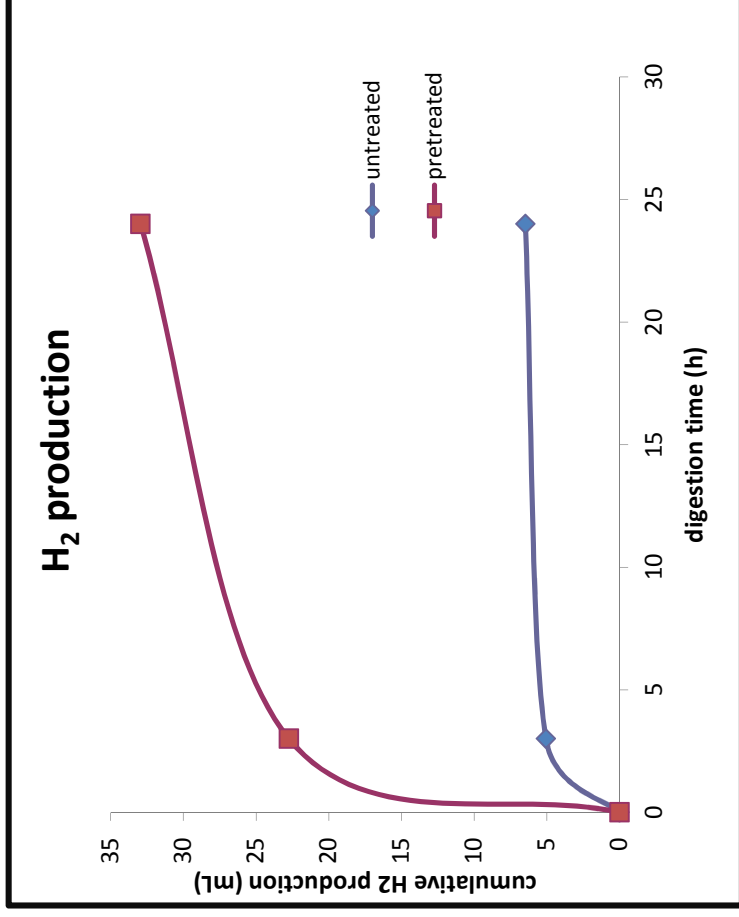
FW BMP test #1



✓ No pH correction ($\text{pH}_i=8.0$) → No H₂ production

✓ Pretreatment was not effective → No CH₄ production gain

FW BMP test #2



✓ Initial pH correction ($\text{pH}_i=7.0$) → H₂ production was detected

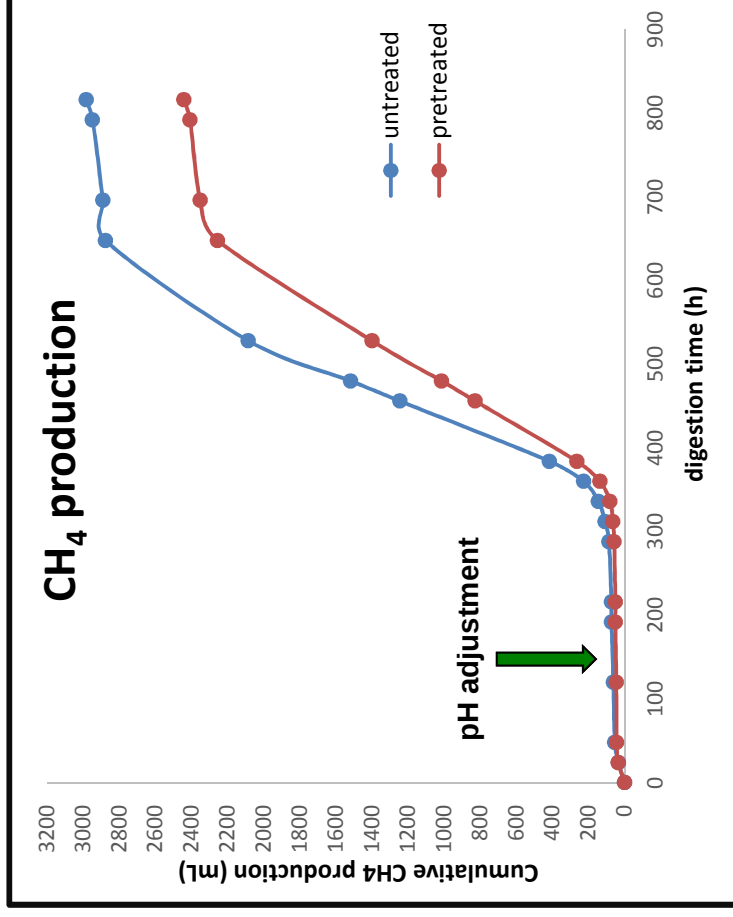
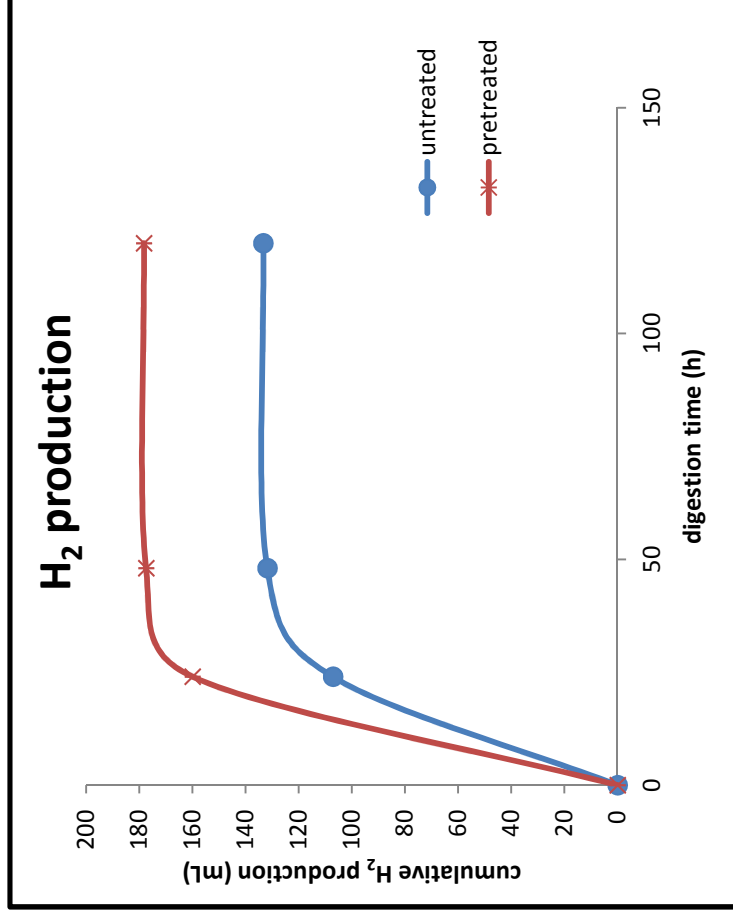
✓ Pretreatment was effective → Pretreated sample produced more CH₄ and H₂ than the untreated one

FW BMP test

Soluble phase analysis

#1	sCOD (g/L)			Proteins (g/L)		Carbohydrates (g/L)		N-NH ₃ (g/L)	
	h	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.
✓	0	4.6	5.0	1.1	1.0	0.68	1.37	0.8	0.8
	48	2.8	2.2	1.2	1.2	0.03	0.03	0.8	0.7
	192	0.6	0.7	0.7	0.5	0.01	0.04	0.8	0.8
	336	0.6	0.7	0.7	0.7	0.03	0.03	1.0	0.9
	504	0.6	0.6	0.8	0.7	0.03	0.02	1.1	1.0
✓ Most of the soluble COD was consumed between the first 48 hours; ✓ Faster uptake of carbohydrates compared to proteins; ✓ Proteins degradation in test #2 started earlier because of the poor carbohydrates concentration; ✓ Ammonia was always below the inhibition threshold (2 g/L).									
#2	sCOD (g/L)			Proteins (g/L)		Carbohydrates (g/L)		N-NH ₃ (mg/L)	
	h	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.
✓	0	2.7	3.6	1.2	1.4	0.11	0.09	0.7	0.6
	48	1.7	2.1	0.8	0.9	0.06	0.06	0.7	0.6
	192	0.5	0.7	0.6	0.9	0.05	0.05	0.7	0.7
	336	0.5	0.7	0.7	0.7	0.04	0.05	0.8	0.8
	720	0.5	0.6	0.6	0.7	0.05	0.04	0.8	0.8

FW-OH BMP test



- ✓ No need for initial pH correction ($\text{pH}_i=7.3$) → pH correction was performed after 6 days digestion to allow methanization
- ✓ Pretreatment was effective → Pretreated sample produced 34% more H₂
- ✓ Formation of melanoidins and other refractory dissolved organic compounds may have occurred during pretreatment.

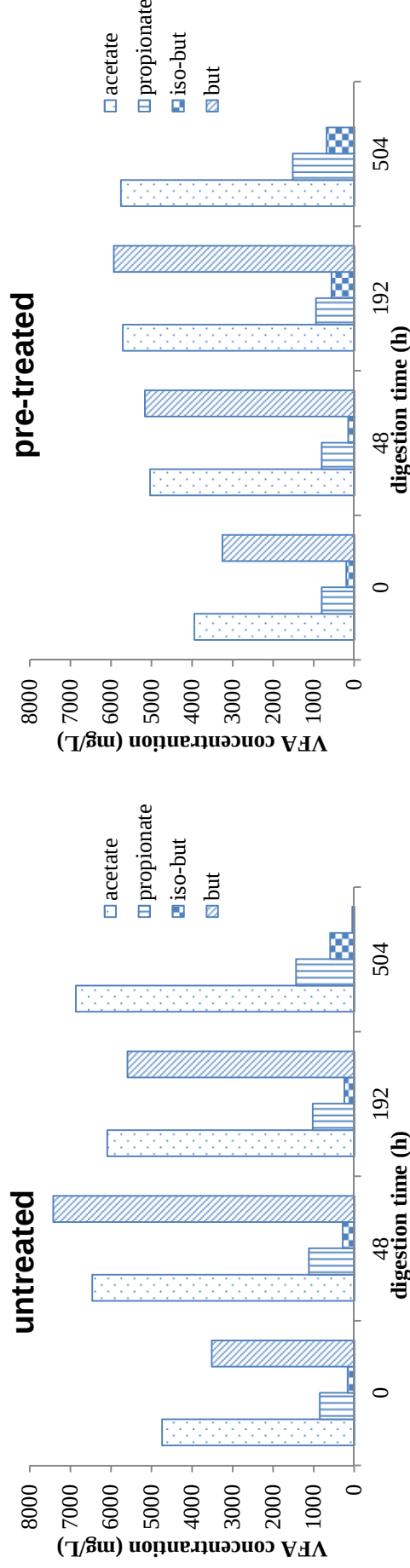
FW-OH BMP test

Soluble phase analysis

sCOD (g/L)			Proteins (g/L)		Carbohydrates (g/L)		N-NH ₃ (mg/L)	
h	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.	Untr.	Pretr.
0	22.2	25.6	2.1	2.3	1.2	2.3	1108	980
48	27.4	26.4	2.4	2.4	0.3	0.2	1005	1023
192	25.2	24.8	1.9	1.8	0.1	0.5	1366	1379
504	11.3	12.1	1.4	1.5	0.1	0.2	1325	1387

- ✓ Faster uptake of sugars compared to lipids and proteins
- ✓ Buyrate related pathways are the main routes for H₂ production
- ✓ Imbalance between VFA consumption due to the metabolic demand of methanogens, and VFA production through proteins degradation

VFA analysis



Yields

	#1 (pH=8) Untr FW	#1 (pH=8) Pretr FW	#2 (pH=7) Untr FW	#2 (pH=7) Pretr FW	#3 Untr FW- OH	#3 Pretr FW- OH	Inoc	Ref.
CH ₄ yield (mL/gVS _{fed})	979	867	377	417	996	723	10-54	390-675 Untr (Dearman and Bentham, 2007 – Cabbai et al., 2013) 500 Pretr (Kim et al., 2006)
CH ₄ content (%)	~65		~57		~65		~46	~65 (Liu et al.2009)
H ₂ yield (mL/gVS _{fed})	-	-	5.3	23.5	48.5	58.6	-	25.2-106.4 Untr (Liu et al., 2013)
Energy yield (KJ/gVS _{fed})	34.5	30.6	0.1	0.3	0.6	0.8	0.3-1.9	0.3 -1.2 (Liu et al., 2013)
			13.3	14.7	35.1	25.5		7.8 – 12.8 (Liu et al., 2013)

Conclusions

- ✓ An in-depth characterization of this type of complex substrate seems to be necessary in order to properly treat it. This can be an opportunity to develop and validate some new lab procedures (particularly for the particulate phase).
- ✓ The CNR cafeteria food waste characterization resulted consistent with literature data.
- ✓ The thermal pre-treatment enhanced organics solubilization (sCOD increase up to +35%), in particular as regards the carbohydrates fraction.
- ✓ BMP tests highlighted the high biodegradability of this substrate, giving methane yields varying within 377 and 979 mL/gVS_{fed}.
- ✓ Pretreatment (within an appropriate pH contest) can be an effective way to enhance hydrogen production during the first phase of the digestion process, but it should be a step to be evaluated on a case-by-case basis, as it seems to be the cause of refractory compounds formation.

Our GOALS are:

1. Development and validation of reliable analytical procedures for food waste characterization (lipid, protein and carbohydrate fractions).
2. Mechanical and thermal pretreatment optimization, in order to improve the solubilization of the organic matter.
3. Batch meso and thermophilic digestion tests with untreated and pretreated substrates.
4. Scale up to semi-continuous anaerobic reactor system.

Thank you for your attention!

For further informations:
Pamela Pagliaccia
pagliaccia@irsa.cnr.it