



METHAREN

Progetto METHAREN: Ottimizzazione della produzione di biometano attraverso la valorizzazione della CO₂ e dei residui di scarto di sovalli e digestati

Paola Zitella - Environment Park SpA

Rifiuti organici: XXVI Conferenza sul Compostaggio e Digestione Anaerobica. Sessione tecnica

ECOMONDO 2024, Rimini 6 novembre




This project has received funding from the European Union's Horizon Europe Research and Innovation programme under Grant Agreement No. 101084288. All rights reserved. This document is protected by copyright. The contents and information in this document, in particular text, drawings and images it contains, are strictly confidential and may not be altered or amended, copied, used or disclosed without the express permission of the rights holder.

REPowerEU – 18/05/2022

➤ Un piano da 300 miliardi di euro della Commissione Europea per garantire l'approvvigionamento energetico e accelerare la transizione ecologica.

These investments include:



DOUBLING THE EU AMBITION FOR BIO METHANE AND PRODUCE 35 BILLION CUBIC METERS PER YEAR BY 2030

R&I in innovative technologies are needed to boost the bio methane and renewable fuels production.

- Twenty R&I projects in Horizon 2020 (€120 million) focused on innovative technologies for production of sustainable bio methane. The results will be integrated on bio methane grid access.
- Two additional R&I projects were awarded on bio methane barriers and enablers deployment (€30 million).

Research effort in Europe - HYDROGEN EUROPE
Call: Sustainable, secure and competitive energy supply
Topic: *Innovative biomethane production as an energy carrier and a fuel* - HORIZON-CL5-2021-D3-03-16



5 years duration: 11/2022 – 10/2027

Obiettivi di METHAREN



- ***Ottimizzazione della produzione di biometano***

Attraverso l'estrazione di valore dalla CO2 biogenica e dai residui di scarto

- **Massimizzare la produzione circolare e sostenibile di biometano con ridotte emissioni di gas serra**

Migliorare la circolarità e la sostenibilità ottimizzando il recupero di tutte le possibili fonti di energia per arrivare ad un incremento di produzione di methano del 50% e una riduzione dei costi del 20%

- ***Sviluppo di un sistema di produzione di biometano ottimizzato con potenziale di mercato***

Sviluppare un sistema di produzione di biometano integrato e ottimizzato con un forte potenziale di diffusione sul mercato e di upscaling.

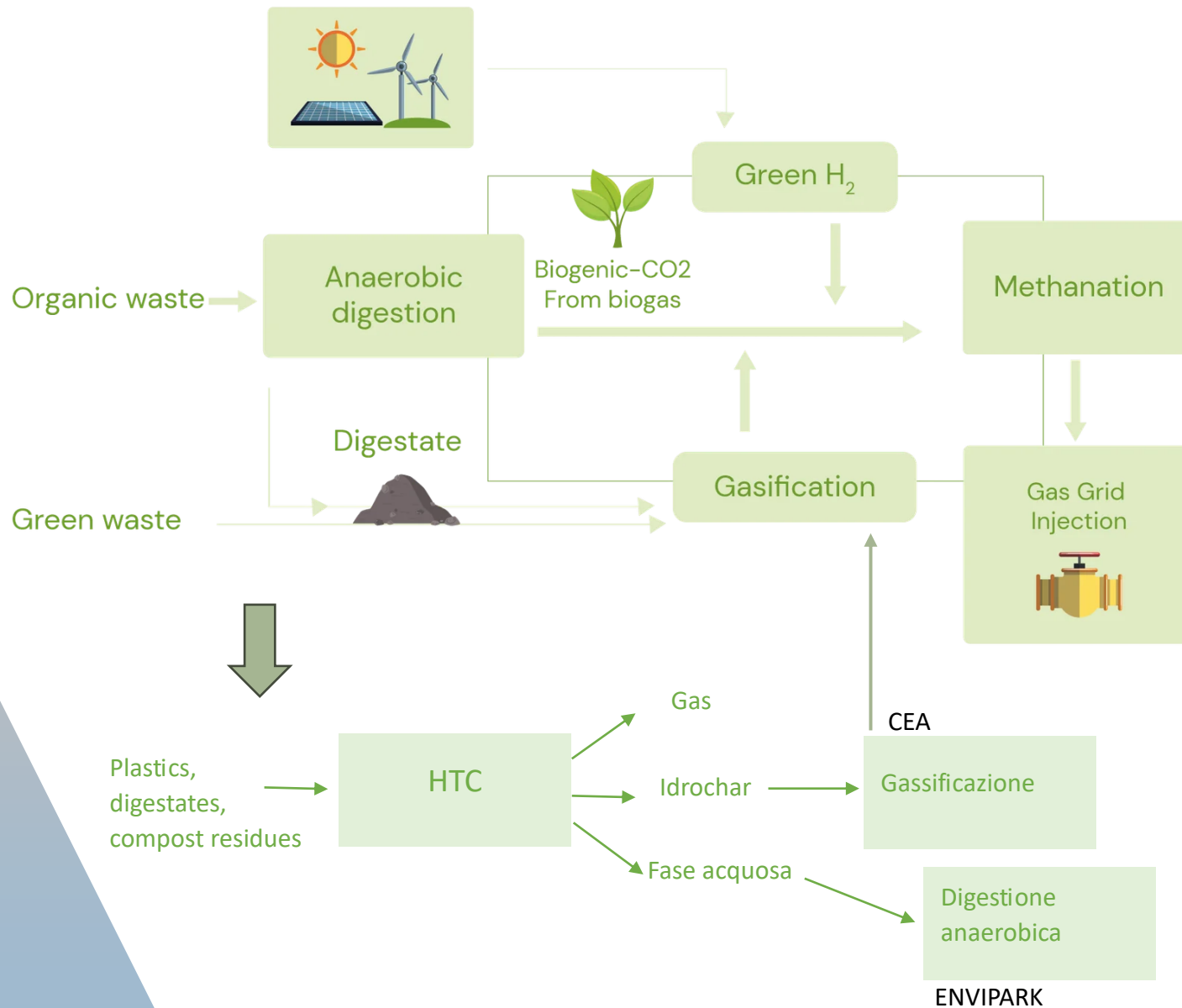




What's behind the METHAREN project exactly?



Proposta METHAREN - Processo integrato adattabile agli impianti di biogas esistenti



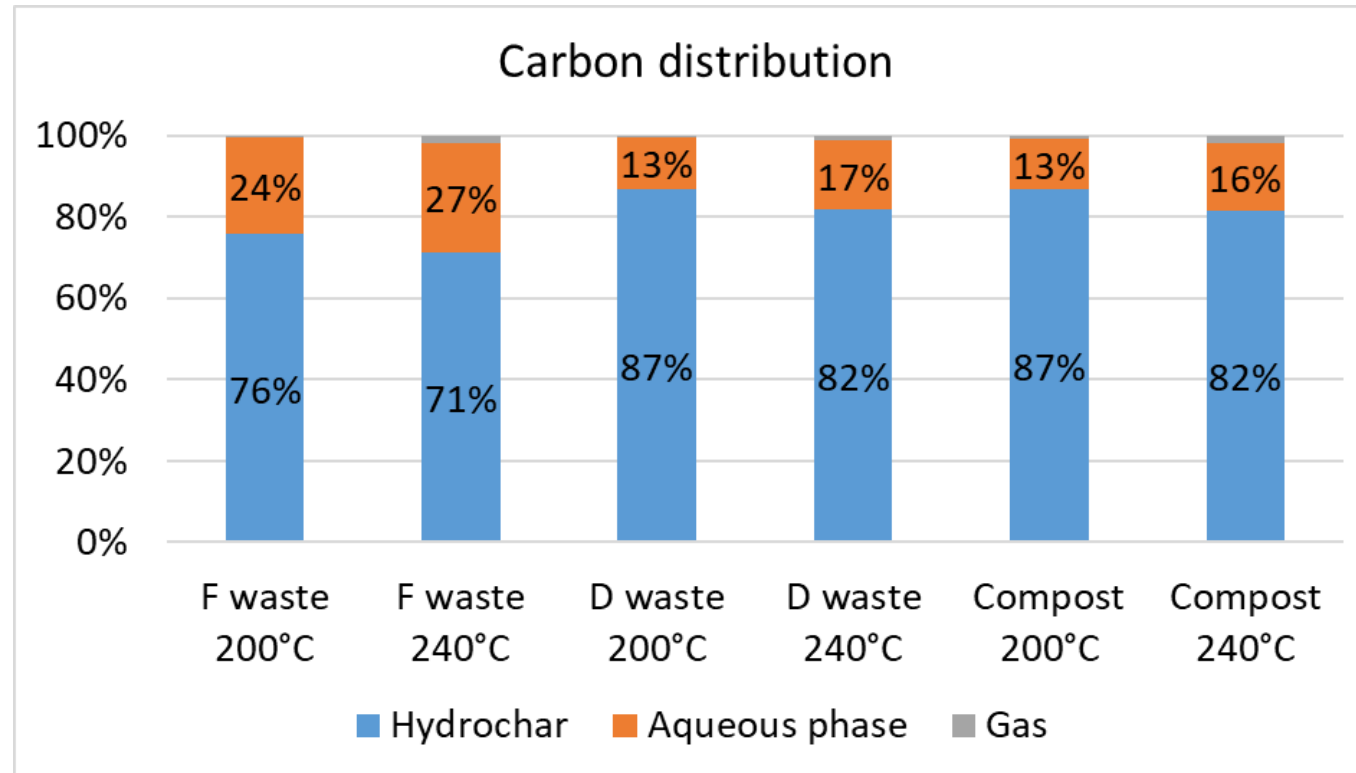
HTC come pretrattamento prima della gassificazione



L'HTC è una conversione termochimica in ambiente umido e pressurizzato (T ~ 180-260°C. P ~ 2-6 MPa).

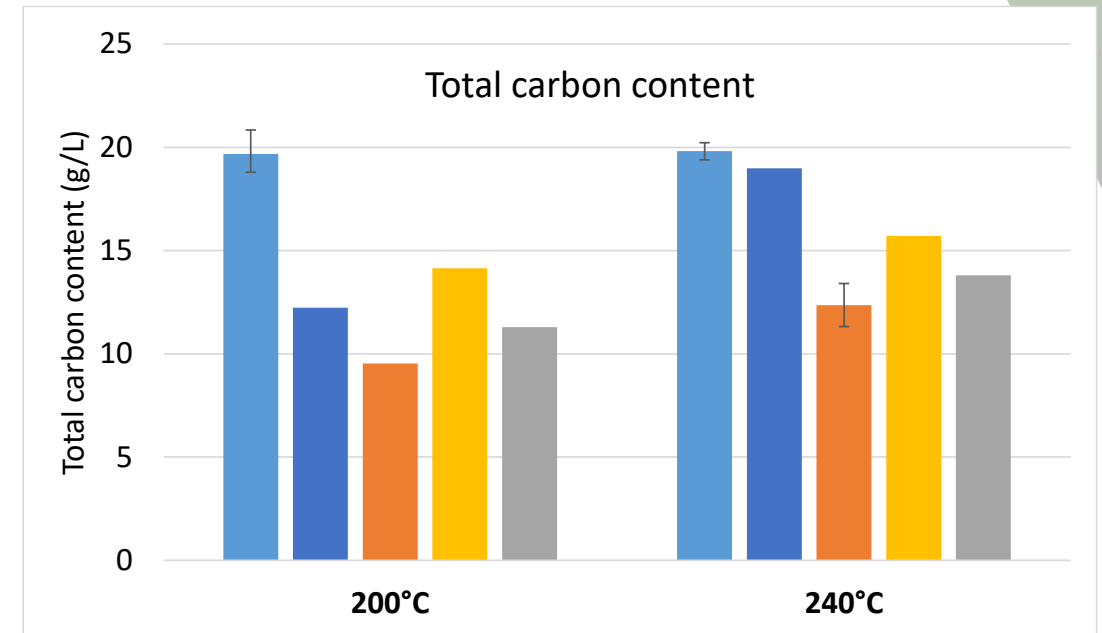
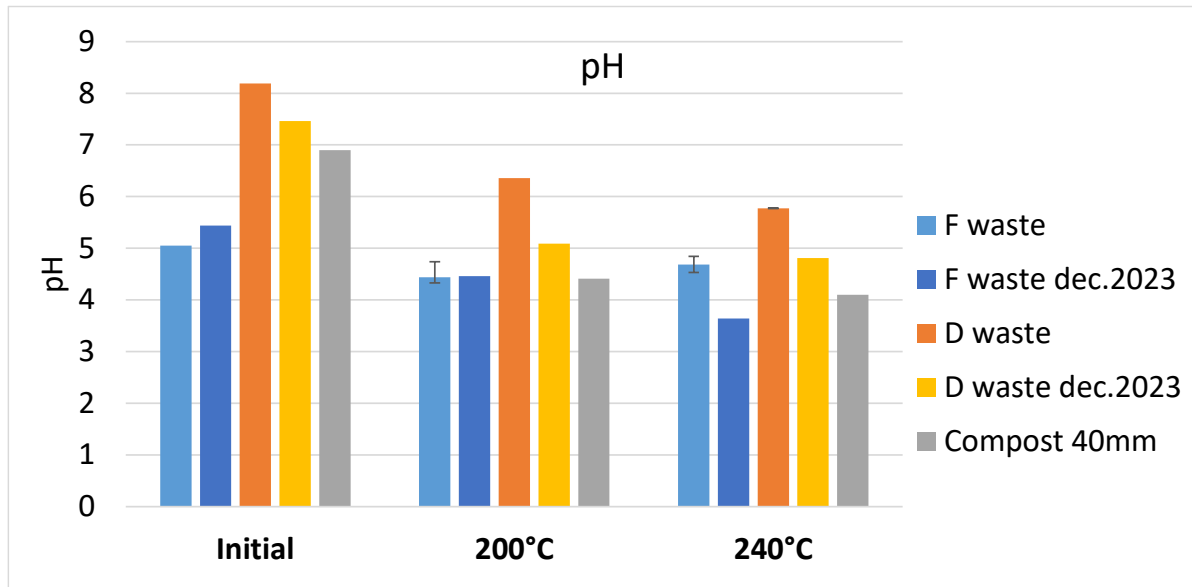
- L'HTC è una tecnologia interessante per il trattamento termochimico di biomasse ad alta umidità.
- La fase acquosa dell'HTC ha un elevato contenuto organico solubile, ma è anche composta da alcuni composti recalcitranti.
- Infatti, a causa delle alte temperature e pressioni utilizzate nell'HTC, si generano aromatici e fenoli prodotti durante la degradazione della biomassa, che possono inibire la crescita cellulare e la metanogenesi.
- Nell'attività 2.3 del progetto i residui solidi e liquidi dell'HTC sono stati utilizzati in alcuni test di digestione anaerobica insieme alla FORSU, al fine di convalidare le possibilità di sfruttamento di questi residui per ulteriore produzione di biogas

HTC test



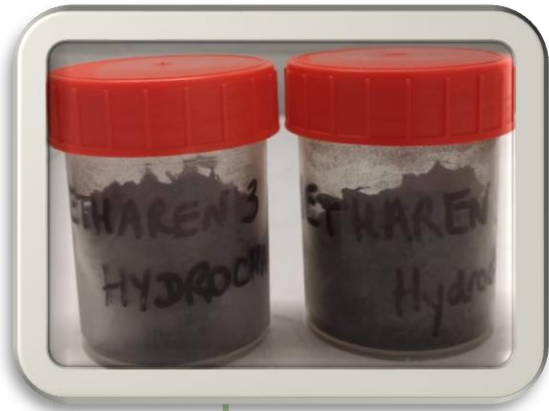
- 71-87% di carbonio nell'Hydrochar - dipendente dalla materia prima e dalla T
- 13-27% di carbonio in fase acquosa (principalmente carbonio organico); da valorizzare da parte in digestion anaerobica
- Meno del 2% di carbonio nel gas (miscela di gas con >95% di CO₂, 0,1-2,5% di H₂)

Risultati HTC: proprietà della fase acquosa



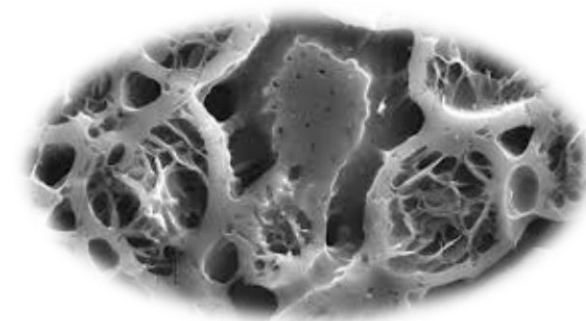
- Diminuzione del pH all'aumentare di T (produzione di acidi da parte di HTC) - meno visibile per i rifiuti F che hanno già inizialmente un pH basso (rifiuti F in acqua)
- Il contenuto totale di carbonio in fase acquosa aumenta globalmente con T

HTC Ipotesi di utilizzo dei residui solidi



- I residui solidi derivati da HTC possono essere considerati come un adsorbente a basso costo in grado di aumentare la produzione di metano nella digestione anaerobica dei reflui di HTC

- La struttura porosa del carbone permette l'adsorbimento di composti recalcitranti e tossici, riducendone l'effetto inibitorio.
- Si può osservare anche un effetto di desorbimento indotto dal gradiente di concentrazione tra il mezzo liquido e l'adsorbente.
- Gli adsorbenti possono quindi agire come tamponi, immagazzinando temporaneamente i composti che possono causare inibizione a causa della loro elevata concentrazione, e rilasciandoli gradualmente



Analisi chimiche della fase acquosa derivante da HTC

Reference	Feedstock	pH	Total carbon (g/l)	Total inorganic carbon (g/l)	Na	NH4	Mg	K	Ca	Cl	NO3	SO4	PO4
METHAREN 1	F waste	4,53	19,40	0,01	724	164	113	748	3180	1198	19	81	9
METHAREN 2	Compost 40mm	4,21	11,00	0,05	128	56	201	795	1018	220	0	123	124
METHAREN 3	D waste	5,77	13,40	0,07	231	196	100	431	3474	1831	1	17	38
METHAREN 1	F waste 242-30	4,53	19,40	0,01	724	164	113	748	3180	1201	19	81	9
METHAREN 2	Compost 230-30	4,21	11,00	0,05	128	56	201	795	1018	220	0	123	124
METHAREN 3	D waste 240-30	5,77	13,40	0,07	231	196	100	431	3474	1831	1	17	38
METHAREN 4	F waste 240-30	4,84	20,23	0,00	844	259	132	887	3663	1215	12	82	0
METHAREN 5	D waste 240-30	5,77	11,32	0,00	235	242	94	464	3588	2115	2	15	34
METHAREN 6	D waste 200-30	6,36	9,53	0,01	230	177	93	467	2224	541	16	14	65
METHAREN 7	F waste 200-30	4,74	18,94	0,00	829	360	155	877	2569	1247	19	277	45
METHAREN 8	Compost 200-30	4,41	11,30	0,01	131	27	218	859	1121	191	1	169	212
METHAREN 9	Compost 240-30	4,1	13,80	0,00	134	29	203	855	1111	219	1	132	114
METHAREN 10	F waste 200-30	4,4	19,99	0,00	868	358	142	946	2484	1273	26	126	17
METHAREN 11	F waste 200-30	4,44	20,49	0,00	847	329	143	898	2458	1236	18	122	18



Prima di iniziare il test, in accordo con il CEA, abbiamo mescolato tutti gli effluenti forniti. Ciò è stato fatto per ottenere una fase acquosa omogenea da utilizzare per tutti i diversi test di digestione anaerobica.



Optimal nutrients parameters in AD vs. HTCAP composition

WET process

Average value
in mixed sample

- TS < 10% 32,5 g/kg ok to be adjusted in the final mix
- $13 < C/N < 30$ 0,0775 low (mix with other substrates needed)
- $6,5 < pH < 8$ 4,86 ok to be adjusted in the final mix
- $45 < C/K < 100$ 0,021 Low (mix with other substrates needed)
- $120 < C/P < 150$ 0,25 Low (mix with other substrates needed)
- Concentration of ammonia that inhibits both acidogenic and methanogenic bacteria.

- 200-1.500 mg/L: never toxic;
- 1.500-3.000 mg/L: inhibiting if pH is below 7.4;
- 3.000 mg/L: always inhibiting

Average value in
mixed sample:
186,58

✓ OK



Elenco dei potenziali composti inibitori in HTCAP

Analisi degli inibenti su campioni misti

- sali di cloruro
- COD
- sale
- concentrazioni di ammoniaca
- composti fenolici
- composti aromatici
- indoli
- pirrolidinoni
- piridinoli
- chetoni
- ammidi
- alcoli
- aromatico
- acidi carbossilici
- ioni cloruro
- piperidoni
- amino fenoli
- piridine

5-IDROSSIMETILFURFOLO (mg/kg)	117,4
ACETALDEIDE (mg/kg)	136
ETANOLO (mg/kg)	20
FURFUROLO (mg/kg)	98,1
METANOLO (mg/kg)	224
ACIDO CITRICO (g/kg)	0,04
CLORURI (mg/kg)	1357
FOSFATI (mg/kg)	76
SOLFATI (mg/kg)	134

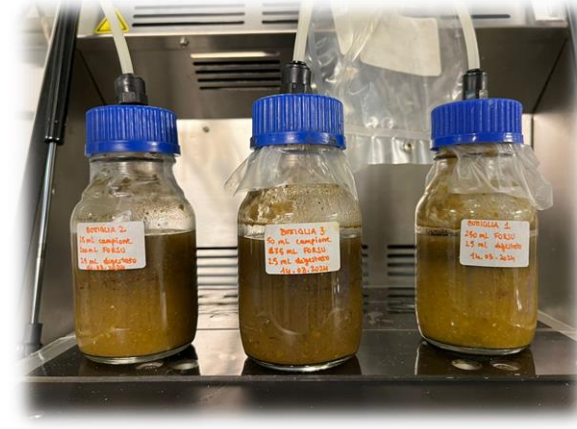
Se l'HTCAP nell'AD viene aggiunto in un rapporto del 10/20% nel volume totale, questi valori potrebbero ancora essere considerati accettabili.

30% della tossicità totale delle acque reflue



Riassunto dei test sperimentali

GIORNO DI INIZIO	NOME	VOLUME TOTALE ml	TEMPERATUR A	PH	VOLUME AP ml	VOLUME FORSU ml	VOLUME INOCULO ml	HYDROCHAR ml
14/03/2024	TEST 1	250	50°	7,11	0	225	25	
14/03/2024	TEST 2	250	50°	6,96	25	200	25	
14/03/2024	TEST 3	250	50°	7,13	50	175	25	
04/07/2024	TEST 1	700	50°	4,88	0	630	70	
04/07/2024	TEST 2	700	50°	5,15	70	560	70	
04/07/2024	TEST 3	700	50°	5,38	70	490	70	70
09/09/2024	TEST 1	500	50°	4,24	0	450	50	
09/09/2024	TEST 2	500	50°	4,34	50	400	50	
09/09/2024	TEST 3	500	50°	4,7	50	350	50	50



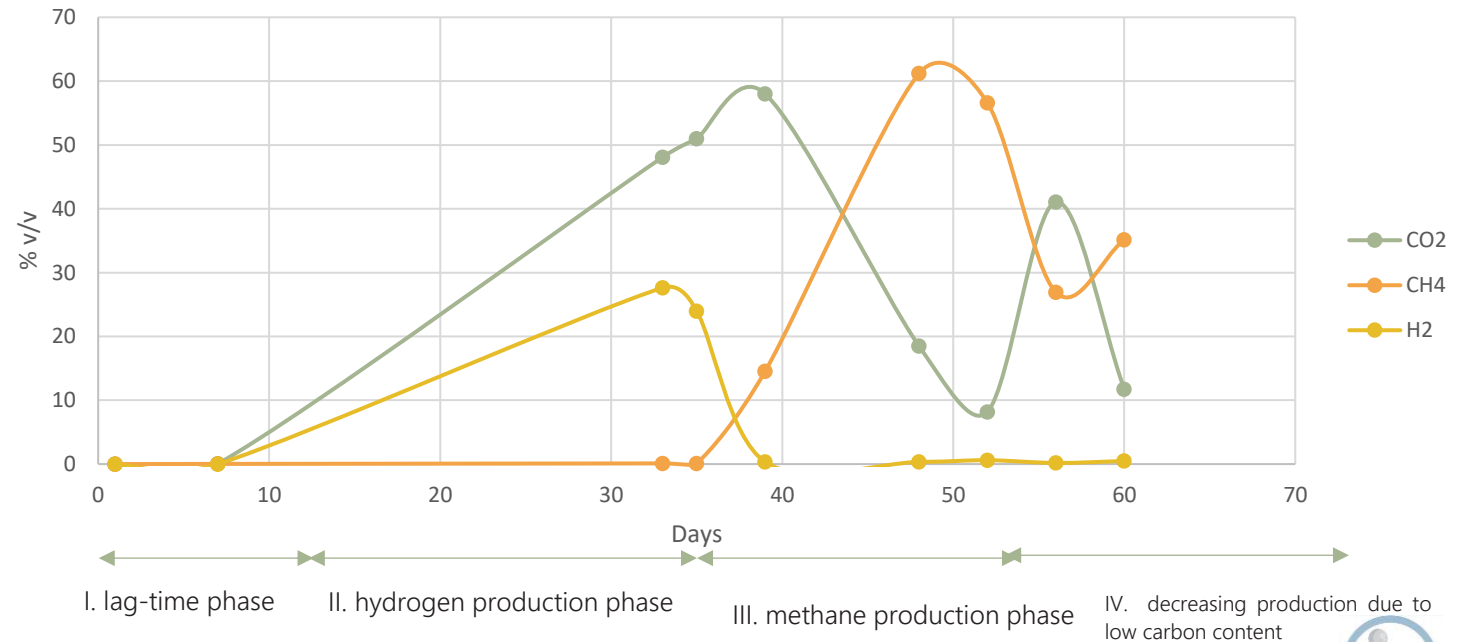
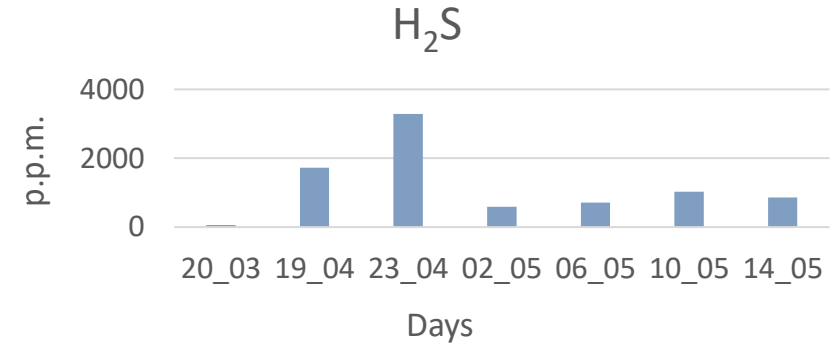
Monitoraggio – gas production

Il volume di biogas prodotto è stato quantificato con sistemi Ritter Milli Gascounter MGC-1 PMMA equipaggiato con il software Rigamo.

La valutazione della qualità del gas è stata effettuata mediante un analizzatore ETG 6500 basato sulla tecnologia NDIR (infrarossi) + ECD (elettrochimica) in grado di quantificare le percentuali volumetriche di metano, monossido di carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto, anidride carbonica e idrogeno solforato in ppm.



Milligascounter Ritter MGC-1-PMM, and ETG 6500 gas analyser



Risultati sperimentali e ulteriori sviluppi

- ✓ Sono stati organizzati tre periodi di prova di durata compresa tra 30 e 60 giorni, ciascuno dei quali consisteva in tre diverse test in parallelo con diversa composizione
- ✓ L'obiettivo era quello di confrontare la produzione convenzionale di biogas da FORSU con quella con l'aggiunta di rifiuti da HTC.
- ✓ I test sono stati ripetuti per convalidare i risultati.

→ La produttività, in termini di volume di CH_4 prodotto per volume di materia prima, con le miscele contenenti i reflui dell'HTC è risultata paragonabile a quella ottenuta con solo utilizzo di FORSU con un lieve decremento per quanto riguarda la miscela con solo fase acquosa ed un incremento per quella contenente anche hydrochar:

- FORSU + 10% v/v fase acq. HTC: meno 4% di produttività vs sola FORSU
- FORSU + 10% v/v fase acq. HTC + 10% hydrochar: più 2% di produttività vs sola FORSU



Risultati sperimentali e ulteriori sviluppi

- ✓ Le produttività specifiche, tutte molto vicine, dimostrano la possibilità di utilizzare gli effluent della HTC in processi di digestione anaerobica, sfruttando così il carbonio residuo presente per un'ulteriore produzione di metano.
- ✓ La riduzione della produttività dimostra che il substrato non è esattamente paragonabile ai rifiuti organici a causa della presenza di inibitori e di nutrienti non bilanciati. Tuttavia, può essere dosato e mantenere una buona produttività.
- ✓ La presenza di carbone sembra effettivamente facilitare la digestione, ma le piccole differenze osservate in generale meritano di essere verificate.
- ✓ Va notato che la presenza dell'hydrochar sembra facilitare l'avvio della fermentazione, consentendo una produzione di gas più precoce rispetto agli altri casi.



ULTERIORI SVILUPPI

Nei prossimi mesi si prevede di

- ripetere alcuni dei test per consolidare i risultati ottenuti
- provare ad aumentare la percentuale di fase acquosa dell'HTC





METHAREN

Thank you for your attention

<https://metharen.eu/>