

NUEVO PROCESO DE TRATAMIENTO DE FANGOS DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES BASADO EN LA PIRÓLISIS, LA RECUPERACIÓN DE ENERGÍA Y LA VALORIZACIÓN DEL BIOCHAR

EL PROYECTO PYROCHAR, FINANCIADO POR EL SÉPTIMO PROGRAMA MARCO DE LA UNIÓN EUROPEA Y COORDINADO POR LA EMPRESA FRANCESA E.T.I.A., ESTÁ DESARROLLANDO UNA SOLUCIÓN ASEQUIBLE, ADAPTADA Y ENERGÉTICAMENTE EFICIENTE PARA GESTIONAR LOS FANGOS DE DEPURADORAS GENERADOS POR LOS PEQUEÑOS MUNICIPIOS DE LOS ESTADOS MIEMBROS. ADEMÁS DE ETIA, ESTE PROYECTO INCLUYE 4 PEQUEÑAS Y MEDIANAS EMPRESAS: ENVIRO-PHARM (HUNGRÍA), HYDRO ITALIA (ITALIA), TURGUC (TURQUÍA) Y BIBOQUA (ESPAÑA) - Y 3 CENTROS DE INVESTIGACIÓN - UNIVERSIDAD DE TEESIDE (REINO UNIDO), TECNOLOGÍAS AVANZADAS INSPIRALIA SL (ESPAÑA) Y MESSAG (SUIZA).

La aplicación de la Directiva Marco Europea del Agua – incluyendo, entre otras, la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas 91/271/CEE y la Directiva sobre Fangos de 86/278/CEE, al tiempo que mejora la calidad general y la gestión de los recursos hídricos en la Unión, ha llevado a una situación compleja a las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) de pequeño tamaño. Hoy en día, 10 millones de toneladas de fangos de depuradora son producidos anualmente por el conjunto de los 26 estados miembros. En particular, las estaciones depuradoras de aguas residuales pequeñas (con una población equivalente por debajo de 10.000), que representan más del 60% de las plantas de tratamiento en Europa, deben hacer frente no sólo a estas normativas europeas y nacionales más estrictas, sino también a la falta de infraestructuras y las limitadas salidas comerciales para fangos de depuradora, ya que el enterramiento no está permitido en la mayoría de los países y pronto estará totalmente prohibido.

El proyecto PYROCHAR comenzó el 1 de noviembre de 2013 y su principal objetivo es demostrar la viabilidad técnica y económica de un nuevo proceso para convertir termo-químicamente el fango de aguas residuales municipales en biocarbón o biochar (carbón procedente de tratamiento pirolítico) y gas de síntesis (syngas).

Como se usan tratamientos térmicos intensivos energéticamente (secado + pirólisis lenta) para reducir el volumen de fangos en un 95% y convertirlo en pequeños y controlados subproductos (biocarbón), el proyecto PYROCHAR se basa en la recuperación y la reutilización de la energía contenida en los fangos para reducir al mínimo el consumo total de energía. Esto se consigue gracias a, 1/ Combustión del gas de síntesis del proceso de pirólisis en una turbina de gas para generar calor y electricidad para el sistema y 2/ utilización del calor residual del biocarbón para compensar una parte de los requisitos de gas caliente de la secadora.

En la práctica, este proceso integrará un sistema de control flexible con una configuración de funcionamiento específica para la pirólisis para asegurar que el gas de síntesis producido cumple los estrictos requisitos de calidad necesarios para la turbina de gas (en términos de flujo, energía calorífica, impurezas (alquitranes, partículas, azufre, compuestos clorados, dioxinas). De hecho, el gas de síntesis producido contiene gases no condensables, sobre todo de H₂, CO, CH₄, CO₂ y algunos hidrocarburos, en proporciones variables que dependen no sólo de la composición de la materia prima y la humedad, sino también del tipo de reactor de pirólisis y los parámetros de funcionamiento (como por ejemplo, el tiempo de residencia y la temperatura de tratamiento). Para asegurar que el nivel de impurezas es reducido a un nivel aceptable para el funcio-

NEW MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE TREATMENT PROCESS BASED ON PYROLYSIS, ENERGY RECOVERY AND BIOCHAR VALORISATION

THE PYROCHAR PROJECT, FUNDED BY THE EUROPEAN UNION'S SEVENTH FRAMEWORK PROGRAMME AND COORDINATED BY THE FRENCH COMPANY E.T.I.A., IS DEVELOPING AN ADAPTED, ENERGY EFFICIENT AND AFFORDABLE SOLUTION TO MANAGE THE SEWAGE SLUDGE PRODUCED BY THE SMALL MUNICIPALITIES OF THE MEMBER STATES. IN ADDITION TO E.T.I.A., THIS PROJECT INCLUDES 4 SMALL AND MEDIUM-SIZED ENTERPRISES – ENVIRO-PHARM LTD (HUNGARY), HYDRO ITALIA (ITALY), TURGUC (TURKEY) AND BIBOQUA (SPAIN) – AND 3 RESEARCH CENTERS – UNIVERSITY OF TEESIDE (UK), TECNOLOGÍAS AVANZADAS INSPIRALIA (SPAIN) AND MESSAG (SWITZERLAND).

The implementation of the European Water Framework Directive – including, among others, the Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC and the Sludge Directive 86/278/EEC –, while improving the general quality and management of the water resources in the Union, has led to a complex situation in which, today, 10 million tonnes of sewage sludge are produced annually across the 26 member states. In particular, the small wastewater treatment plants (i.e. WWTPs with population equivalent below 10,000), which represent more than 60% of the treatment plants in Europe, must face not only more stringent European and national regulations but also lack of infrastructures and limited outlets for sewage sludge, as landfilling is not allowed in most of the countries and will be fully prohibited soon.

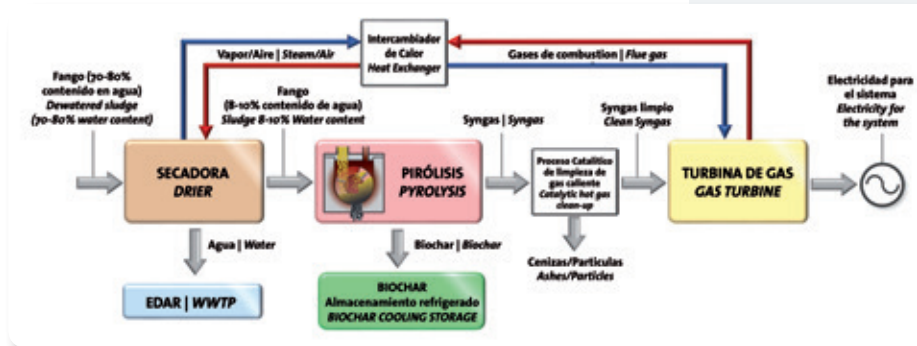
Officially started on the 1st of November 2013, the PYROCHAR project, will demonstrate the technical feasibility and economic viability of a new process to thermo-chemically convert the municipal sewage sludge into useful biochar (charcoal from pyrolysis treatment) and synthesis gas (syngas).

As it uses energy intensive thermal treatments (drying + slow pyrolysis) to reduce the sludge volume by 95% and convert it in small and stabilized by-products (biochar), the PYROCHAR project is based on the recovery and reuse of the energy contained in the sludge to minimize the overall energy consumption. This is made possible by 1/burning the pyrolysis syngas in a gas turbine to generate heat and electricity for the system and 2/using waste heat from the biochar to offset a part of the hot gas requirements of the dryer.

Practically, this process will integrate a flexible control system with specific operating settings for the pyrolysis to ensure that the syngas produced meets the stringent quality requirements for the gas turbine (in terms of flow, calorific energy, impurities [tars, particulates, sulphur/ chlorine compounds, dioxins]). Indeed the produced syngas contains non condensable gases, mainly H₂, CO, CH₄, CO₂ and some hydrocarbons, in varying proportions which depends upon not only the feedstock composition and moisture but also the pyrolysis reactor type and operating parameters (e.g. residency time, and treatment temperature). To ensure that the level of impurities are minimized to a level acceptable for the operation of the

namiento de la turbina de gas, se está desarrollando una tecnología catalítica innovadora para el sistema.

Esto permitirá tanto la limpieza del gas de síntesis caliente como la mejora de la eficiencia del carbón mediante el reformado de los alquitranes para obtener mayor cantidad de gas de síntesis. Por otra parte, el biocarbón se evaluará en 3 áreas de aplicación: energía, medio ambiente y agricultura. El proceso de tratamiento de fangos propuesto en PYROCHAR se resume en el siguiente esquema:



El proyecto PYROCHAR tiene una duración de 24 meses y se ha organizado de la siguiente manera:

Un primer período de 9 meses centrado principalmente en dos aspectos principales: 1/ caracterización de los fangos de depuradora y los subproductos de su pirólisis y 2/ el estudio científico de los contaminantes de gas de síntesis y la evaluación y producción de catalizadores eficientes. Este período se completó a finales de julio de 2014.

Un segundo período de 15 meses dedicados al diseño / dimensionamiento de la unidad de limpieza, la turbina de gas, sistemas de recuperación de calor y el sistema general de monitorización, y a la construcción, prueba y validación de un prototipo a escala semi-industrial (con capacidad para tratar hasta 50kg de fango deshidratado por hora).

A continuación, se desarrollan más en profundidad los diferentes trabajos de investigación realizados durante los primeros 9 meses del proyecto.

Caracterización de los fangos de aguas residuales y el proceso de pirólisis y sus subproductos

El objetivo de esta primera fase ha sido realizar un análisis en profundidad de la composición, el rendimiento y las principales propiedades físicas y químicas tanto del material de fango crudo como de los subproductos de su pirólisis. Este conocimiento adquirido se utilizó para obtener a partir de ello una primera caracterización y optimización integrada del proceso de pirólisis. En este sentido, a fin de garantizar una diversidad suficiente del material de fango, se tomaron muestras representativas de fangos de aguas residuales municipales de varias plantas de tratamiento en cuatro países diferentes (España, Francia, Reino Unido y Hungría). Después de la caracterización de la materia prima de fangos en base al contenido de metales pesados, la distribución del tamaño de partículas, pH y las características de los combustibles correspondientes, se llevaron a cabo unos ensayos de campo del proceso de pirólisis, usando para ello la planta piloto Biogreen® de ETIA. Los ensayos se realizaron bajo diferentes condiciones de contenido de materia prima, humedad (3-10%), temperatura de reacción (400-850°C) y tiempo de residencia (10-30 min), al mismo tiempo que se monitorizan los valores de entrada, salida y principales parámetros del proceso. La monitorización y análisis de las condiciones de funcionamiento y la calidad (rendimiento, valor calorífico, composición, impurezas) de los subproductos (gas de síntesis y biochar) han sido utilizados para obtener un primer conjun-

gas turbine, an innovative catalytic technology is being developed for the system.

This will allow both cleaning of the hot syngas and improvement of its carbon efficiency by reforming its tars to create more syngas. Moreover, the produced biochar will be valorized and its market value assessed in 3 main applications: energy, environment and agriculture. The sludge treatment process proposed in PYROCHAR is summarized in the following schematic:

The PYROCHAR project has a 24 month duration and has been organized as follows:

A first period of 9 months mainly focused on two main aspects: 1/ characterization of the sewage sludge and its pyrolysis by-products and 2/the scientific study of the syngas contaminants and the evaluation and production of

efficient catalysts. This period was completed end of July 2014.

A second period of 15 months devoted to the design/ dimensioning of the clean-up unit, gas turbine, heat recovery systems and the overall monitoring system and the construction, test and validation of a semi-industrial size prototype (capacity to treat up to 50kg of dewatered sludge per hour).

In the following, we will further develop the different research work performed during the first 9 months of the project.

Characterization of the sewage sludge & the pyrolysis process and its by-products

The objective of this first stage was to perform an in-depth analysis of the composition, yield and main physical and chemical properties of both the raw sludge material and its pyrolysis by-products. This gathered knowledge was used to derive a first integrated characterisation and optimization of the pyrolysis process.

In this respect, so as to ensure a sufficient variety of the sludge material, representative municipal sewage sludge samples were sourced from various wastewater treatment plants in four different countries (Spain, France, UK and Hungary).

After characterizing the feedstock sludge in terms of heavy metal content, particle size distribution, pH and fuel-relevant characteristics, a pyrolysis trial campaign was carried out, using ETIA's Biogreen® pilot plant.

The trials were performed under different conditions of feedstock content, moisture (3- 10%), reaction temperature (400-850°C) and residency time (10-30 min), while monitoring the inputs, outputs and process main parameters.

The monitoring and analysis of the operating conditions and the by-products (syngas and biochar) quality (yield, calorific value, composition, impurities) has been used to derive a first set of optimized conditions to produce a syngas with high

to de condiciones óptimas para producir un gas de síntesis con alto contenido energético ($> 15\text{-}20 \text{ MJ} / \text{m}^3$ es decir, $4,16$ a $5,56 \text{ kWh} / \text{m}^3$) y rendimiento ($> 40\%$) para su uso en una unidad de turbina de gas aguas abajo. Además, la cantidad de hidrocarburos que contienen los alquitranes en el gas es baja ($< 5\%$), lo que simplificará la limpieza de aguas abajo antes de entrar en la turbina.

Áreas de aplicación para el biocarbón (biochar) de PYROCHAR

Las siguientes áreas de posible comercialización se han investigado: energía, protección del medio ambiente / remediación y aplicaciones agrícolas. Para el mercado de la energía, el biocarbón de PYROCHAR parece limitado por su bajo valor calorífico ($10\text{-}15 \text{ MJ} / \text{kg}$) y el contenido significativo de ceniza. No obstante, se observó que tanto el valor calorífico como el contenido de ceniza se podrían mejorar por medio de una sencilla extracción ácida (50% de eliminación de cenizas y aumento de valor calorífico $> 25\%$). El biocarbón también puede ser utilizado en una estrategia de dos etapas de pirólisis-gasificación para aumentar aún más el rendimiento y reducir los componentes condensables del gas de síntesis producido.

Se encontró que el biocarbón obtenido en PYROCHAR presenta buenas características de adsorción de metal a una concentración de metal baja, siendo capaz de eliminar un exceso de 90% de iones Cu^{2+} a partir de una solución acuosa con una concentración de 5 ppm , aunque con una baja eficiencia de eliminación para una concentración mayor (500 ppm). Sin embargo, fracciones de menor tamaño de partícula mostraron ser capaces de mejorar la eficacia de eliminación a alta concentración. El carbón activado con una capacidad de intercambio catiónico mayor de diez veces se produce por la activación pirolítica con KOH , mostrando así un potencial real para una posible comercialización. Las posibles aplicaciones agrícolas del biocarbón se han investigado con resultados interesantes, sobre todo el contenido de fósforo del material que está muy por encima del estándar mínimo de la UE para los fertilizantes de fósforo. También presenta altos contenidos en nitrógeno y calcio lo que plantea una potencial explotación como fertilizante.

Tecnología catalítica de limpieza para el gas caliente (gas de síntesis)

Después de analizar los contaminantes del gas de síntesis y teniendo en cuenta el estado del arte en tecnología de limpieza de gases, los socios del proyecto investigaron el uso de la tecnología catalítica heterogénea, con miras a mejorar las reacciones catalíticas para la descomposición de alquitrán para eliminar las impurezas y producir mayor cantidad de gas de síntesis. El catalizador debe tener las siguientes características: eficiencia en la eliminación de alquitranes, resistencia a la desactivación, facilidad de la regeneración, fuerza física y la rentabilidad económica. En base a estos criterios, un catalizador heterogéneo se ha elaborado siguiendo una técnica innovadora. Los resultados preliminares muestran un gran potencial y el catalizador en la actualidad está siendo producido en cantidad suficiente para próximas pruebas industriales en las instalaciones de ETIA en septiembre 2014 y con una turbina de gas en noviembre de este mismo año.

Una vez completado, se espera que el proyecto PYROCHAR pueda dotar a los pequeños municipios de una solución "in situ" para la gestión sostenible de los fangos de depuradora cumpliendo las directivas Europeas, disminuyendo el volumen total de fango deshidratado en más de un 95% y proporcionando un valioso biocarbón rico en nutrientes para poder ser empleado como fertilizante. Además, el sistema PYROCHAR será de alta eficiencia energética y, gracias a su sistema de control flexible, autónomo y fácil de usar. El proyecto PYROCHAR ha recibido financiación del Séptimo Programa Marco de la Unión Europea gestionado por la REA-Investigación Agencia Ejecutiva (7PM / 2007-2013) en virtud de acuerdo de subvención N° 603394.

energy content ($> 15\text{-}20 \text{ MJ} / \text{m}^3$ i.e. $4,16\text{-}5,56 \text{ kWh} / \text{m}^3$) and yield ($> 40\%$) for use in a downstream gas turbine unit. Besides, the amount of hydrocarbons containing tars in the gas is low ($< 5\%$), which will simplify the downstream cleaning before entering the turbine.

Applications for PYROCHAR Biochar reuse

The following areas of potential marketability have been investigated: energy, environmental protection/remediation and agricultural applications. For the energy market, the PYROCHAR biochar seems limited by its low calorific value ($10\text{-}15 \text{ MJ} / \text{kg}$) and significant ash content. Nonetheless, both calorific value and ash content were found to be improved by simple acid stripping (50% ash removal and $> 25\%$ calorific value increase). The biochar can also be used in a two stage pyrolysis-gasification strategy to further increase the yield and reduce the condensable components of the produced syngas.

The PYROCHAR biochar was found to have good metal adsorption characteristics at low metal concentration, being able to remove in excess of 90% of Cu^{2+} ions from solution at an aqueous concentration of 5 ppm , although with a lower removal efficiency for higher concentration (500 ppm). However, smaller particle size fractions were shown to be capable of improved high-concentration removal efficiencies. Activated carbon with a ten-fold enhanced cation exchange capacity was produced by pyrolytic KOH activation, thus showing a real potential for market opportunities.

The agronomic properties of the biochar were investigated and found to be of interest, particularly the phosphate content of the material which is well above the minimum EU standard for phosphate fertiliser. There are also potential fertiliser values to be exploited in the nitrogen and calcium content of the material.

Catalytic technology for the downstream hot gas (syngas) clean-up

After analysing the syngas contaminants and considering the state-of-the-art in gas cleaning technology, the project partners investigated the use of heterogeneous catalytic technology with a view to enhance the catalytic reactions for tar decomposition to remove impurities and produce more syngas. The catalyst must have the following characteristics: efficiency in removing tars, resistance to deactivation, ease of regeneration, physical strength and cost effectiveness. Based on these criteria, a heterogeneous catalyst has been prepared following an innovative technique. The preliminary results show great potential and the catalyst is currently being produced in sufficient amount for the upcoming trials with ETIA's installation in September and with the gas turbine in November.

Once completed, the project is expected to provide to small municipalities an on site solution for the sustainable management of sewage sludge, decreasing its total dewatered sludge volume by more than 95% and providing valuable biochar rich in nutrients while complying with the European directives. Besides, the PYROCHAR system will be highly energy efficient and, thanks to its flexible control system, autonomous and easy-to-use.

The PYROCHAR project has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme managed by the REA-Research Executive Agency (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 603394.