

**POLI
[TECH] >
NIKA**

**Politechnika
Częstochowska**



**Wydział Infrastruktury
i Środowiska**



Zagospodarowanie organicznych frakcji odpadowych w technologii HTC



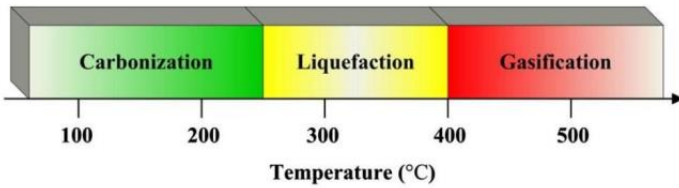
Dr hab. inż. Anna Grosser, prof. PCz

Prof. dr hab. inż. Ewa Neczaj

*14 czerwca 2024 – konferencja stan i perspektywy oraz uwarunkowania
prawne gorzelnictwa rolniczych w Polsce w kontekście zrównoważonego
rozwoju*

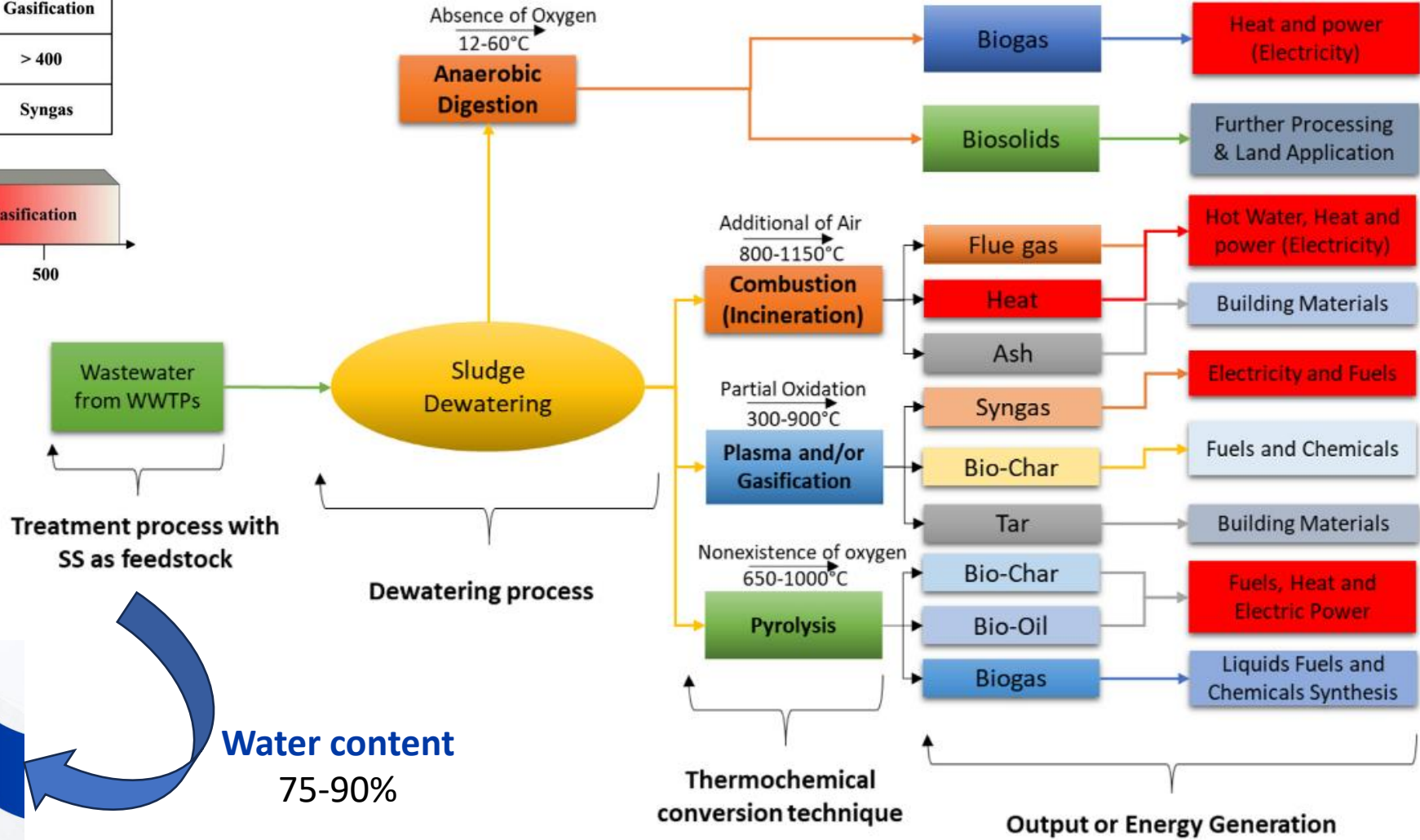
Odzysk energii z odpadów organicznych na przykładzie osadów ściekowych

Processes	Carbonization	Liquefaction	Gasification
Around Temperature (°C)	180-250	250-400	> 400
Objective products	Hydrochar	Bio-oil	Syngas



New solution

Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge into Solid Biofuel



Water content
75-90%

Źródło: Nkuna, S.G.; Olwal, T.O.; Chowdhury, S.D.; Ndambuki, J.M. A Review of Wastewater Sludge-to-Energy Generation Focused on Thermochemical Technologies: An Improved Technological, Economical and Socio-Environmental Aspect. *Clean. Waste Syst.* **2024**, *7*, 100130. doi:10.1016/j.clwas.2024.100130.

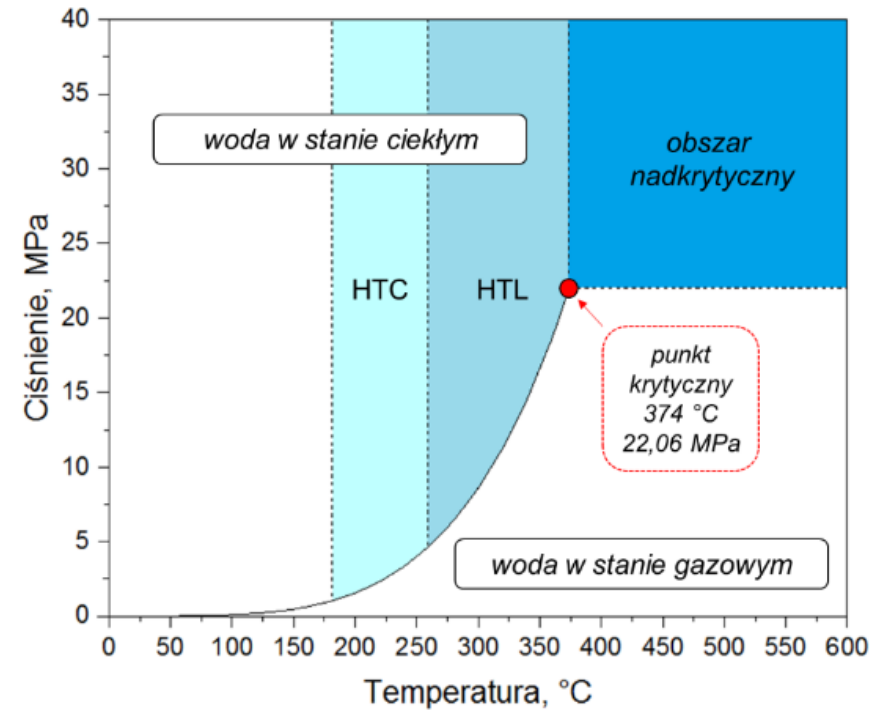
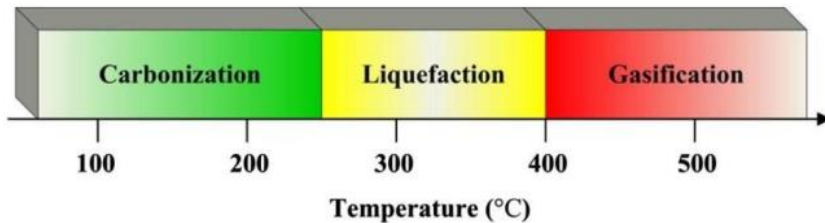


HTC - hydrotermalna karbonizacja

HTL - hydrotermalne upłynnienie

HTG – hydrotermalne zgazowanie

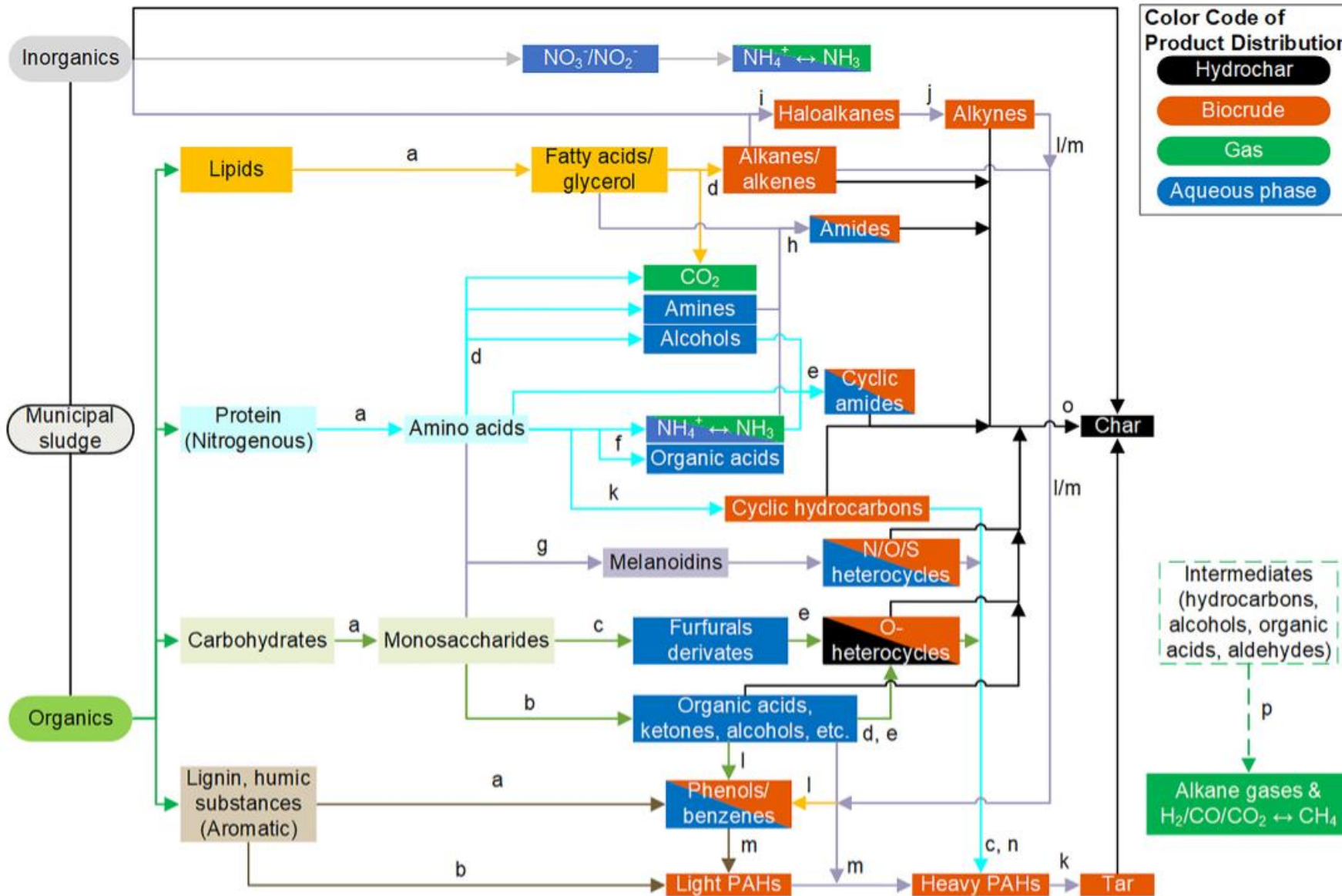
Processes	Carbonization	Liquefaction	Gasification
Around Temperature (°C)	180-250	250-400	> 400
Objective products	Hydrochar	Bio-oil	Syngas



Typical treatment conditions of three types of hydrothermal treatment for municipal sludge and their products^a.

HTP type	Temperature range (°C)	Pressure range (MPa)	Retention time (min)	Water state	Featured products and yield (%) ^b	Coproducts and yield (%) ^b
HTC	150–280	0.1–11	30–960	Sub-critical	Hydrochar (4–94)	Aqueous phase (12–63), biocrude (6–38) and gas (mainly CO ₂ , 1–19)
HTL	280–375	8–22	10–180	Sub- / near-critical	Biocrude (8–44)	Aqueous phase (8–62), hydrochar (5–80) and gas (mainly CO ₂ , 1–26)
HTG	> 375	> 22.1	0–60	Super-critical	Syngas (rich in H ₂ or CH ₄ , 7–52)	Aqueous phase (2–58), biocrude (2–46) and hydrochar (8–69)





Color Code of Product Distribution

- Hydrochar
- Biocrude
- Gas
- Aqueous phase

- (a) hydroliza;
- (b) rozkład;
- (c) odwodnienie;
- (d) dekarboksylacja;
- (e) cyklizacja;
- (f) deaminacja;
- (g) reakcja Maillarda;
- (h) aminoliza;
- (i) halogenowanie;
- (j) dehydrohalogenowanie;
- (k) kondensacja;
- (l) reakcja Dielsa-Aldera;
- (m) reakcja addycji acetylenu z abstrakcją wodoru;
- (n) aromatyzacja;
- (o) polimeryzacja;
- (p) reakcje wolnorodnikowe lub katalizowane metalami rozszczepienie C-C/C-O



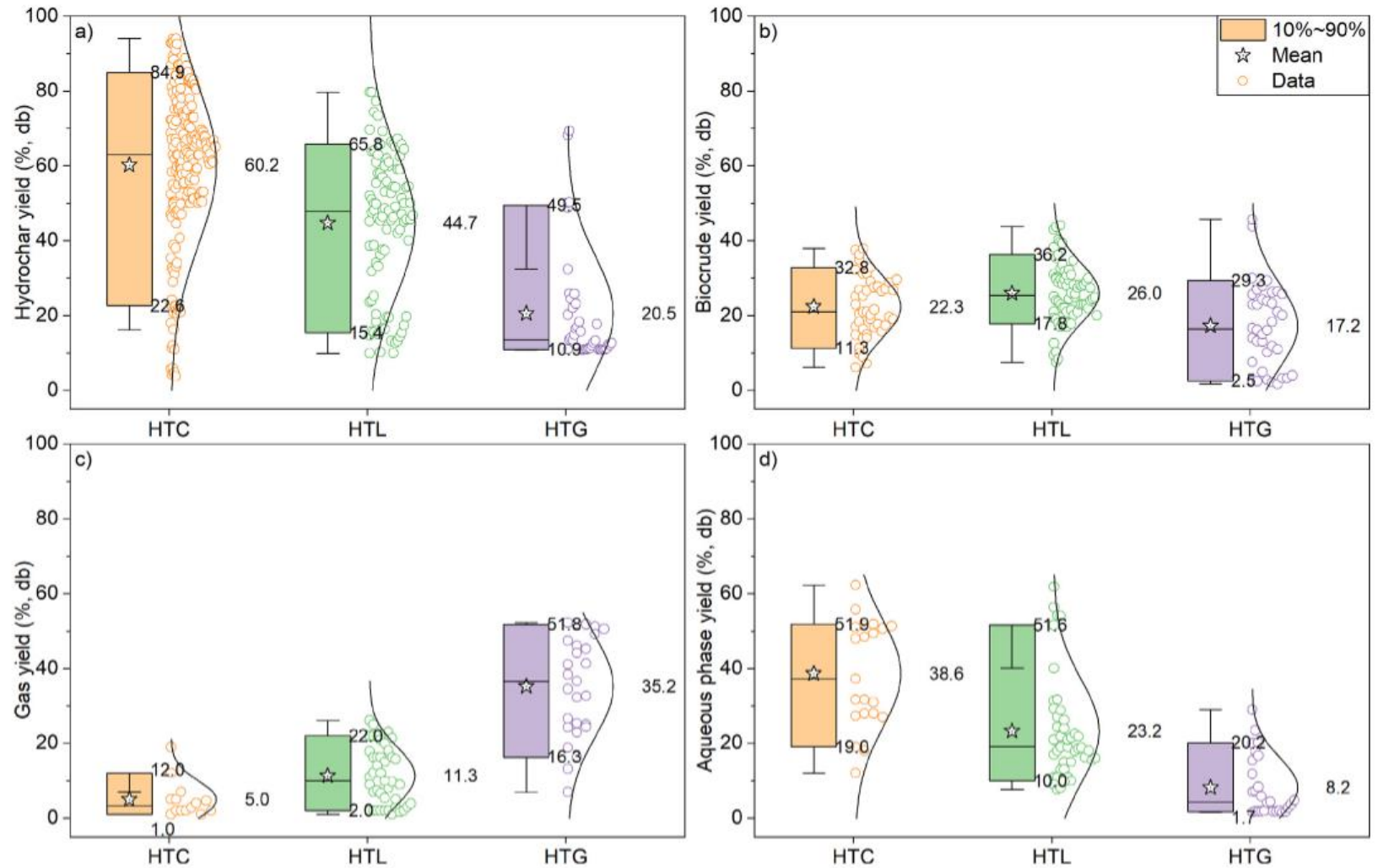
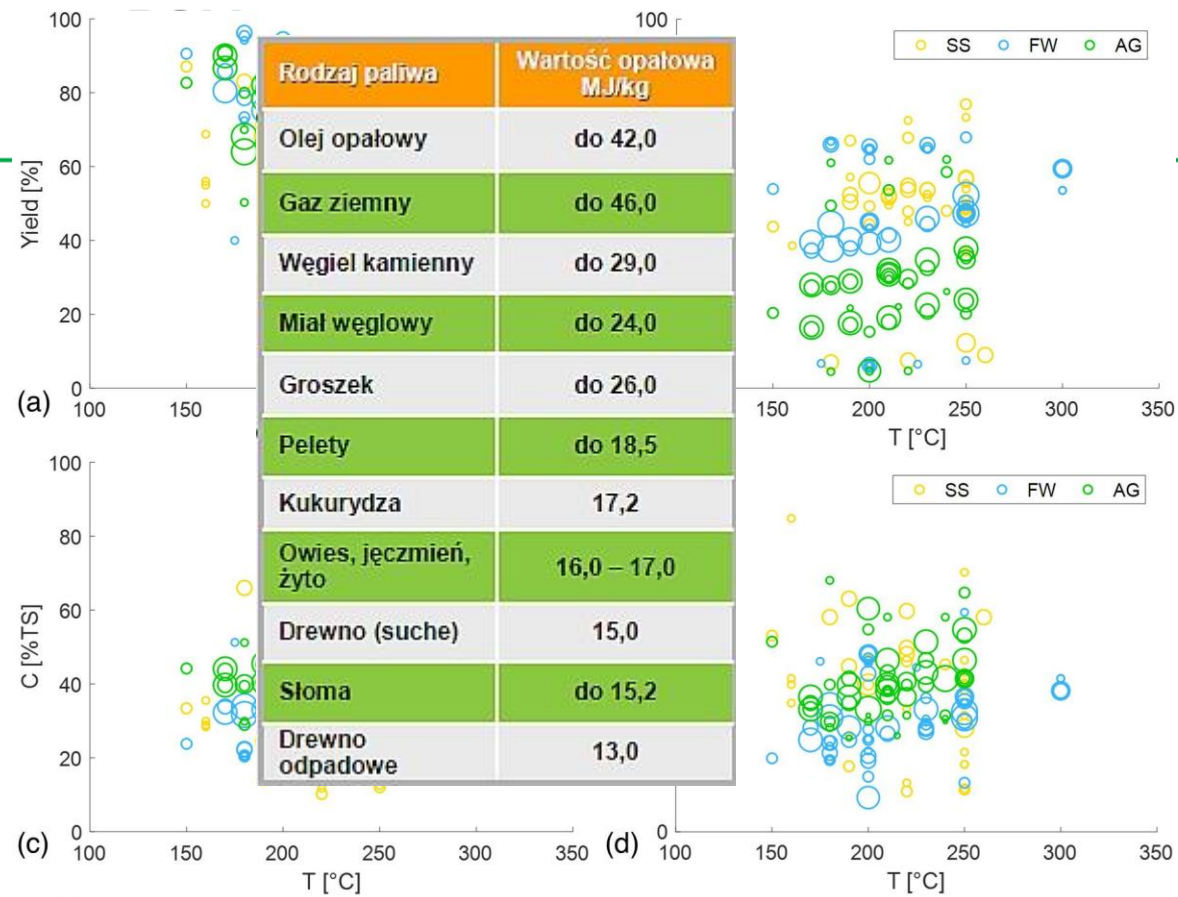


Fig. 1. Bar normal distributions depicting yields of (a) hydrochar, (b) biocrude, (c) gas, and (d) aqueous phase from various hydrothermal processes. Data collected from references in Table 1. HTC = hydrothermal carbonization; HTL = hydrothermal liquefaction; HTG = hydrothermal gasification; db = dry basis.

HTC - hydrotermalna karbonizacja
HTL - hydrotermalne upłynnienie
HTG - hydrotermalne zgazowanie



Właściwości hydrowęgla w zależności od warunków procesu



Rodzaj paliwa	Wartość opałowa MJ/kg
Olej opałowy	do 42,0
Gaz ziemny	do 46,0
Węgiel kamienny	do 29,0
Miał węglowy	do 24,0
Groszek	do 26,0
Pelety	do 18,5
Kukurydza	17,2
Owies, jęczmień, żyto	16,0 – 17,0
Drewno (suche)	15,0
Słoma	do 15,2
Drewno odpadowe	13,0

Sewage sludge digestate	Food waste digestate	Agricultural waste digestate
-------------------------	----------------------	------------------------------

Process T	[°C]	150–260	→	150–300	→	150–250	→
Char properties	Yield [%]	37.0–88.3	←	35.0–96.2	←	27.0–91.0	←
	Ash [%]	7.00–77.0	→	6.00–68.0	↘↗	4.50–62.0	→
	C [%]	10.2–68.0	↗↘	19.3–63.8	↗↘	28.9–77.5	→
	N [%]	0.66–5.11	←	0.56–3.58	↘↗	1.53–4.10	→
	H/C [-]	0.09–0.16	↗↘	0.07–0.14	←	0.07–0.12	←
	pH [-]	5.3–6.1	←	7.8–8.4	↗↘	5.77–9.7	←
	HHV [MJ/kg]	7.86–26.5	↗↘	5.44–27.3	↗↘	9.10–24.2	↗↘
	SBET [m ² /g]	4.92–27	N.A.	1.53–6.78	→	2.82–52.0	→

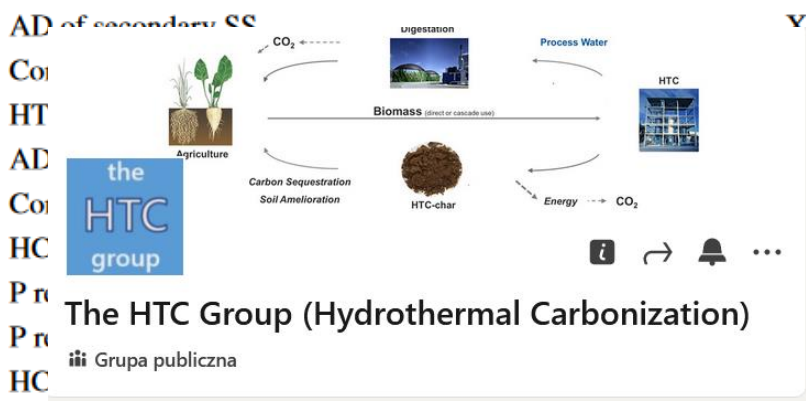
Type of Sludge	VSS Content (VSS %)	Calorific Value (kJ/kg)
Raw primary sludge	84	23,000
Activated sludge	69	19,000
Anaerobic digested sludge	59	17,000
Anaerobic digested sludge	47	12,300
Anaerobic digested sludge	38	8,900

Notes. The direction of arrows indicates growing trends as a function of temperature: → always increasing with T; ← always decreasing with T; ↗↘ increasing or decreasing with T; ↘↗ decreasing and then increasing with T; ↗↘ increasing and then decreasing with T.



Efekt

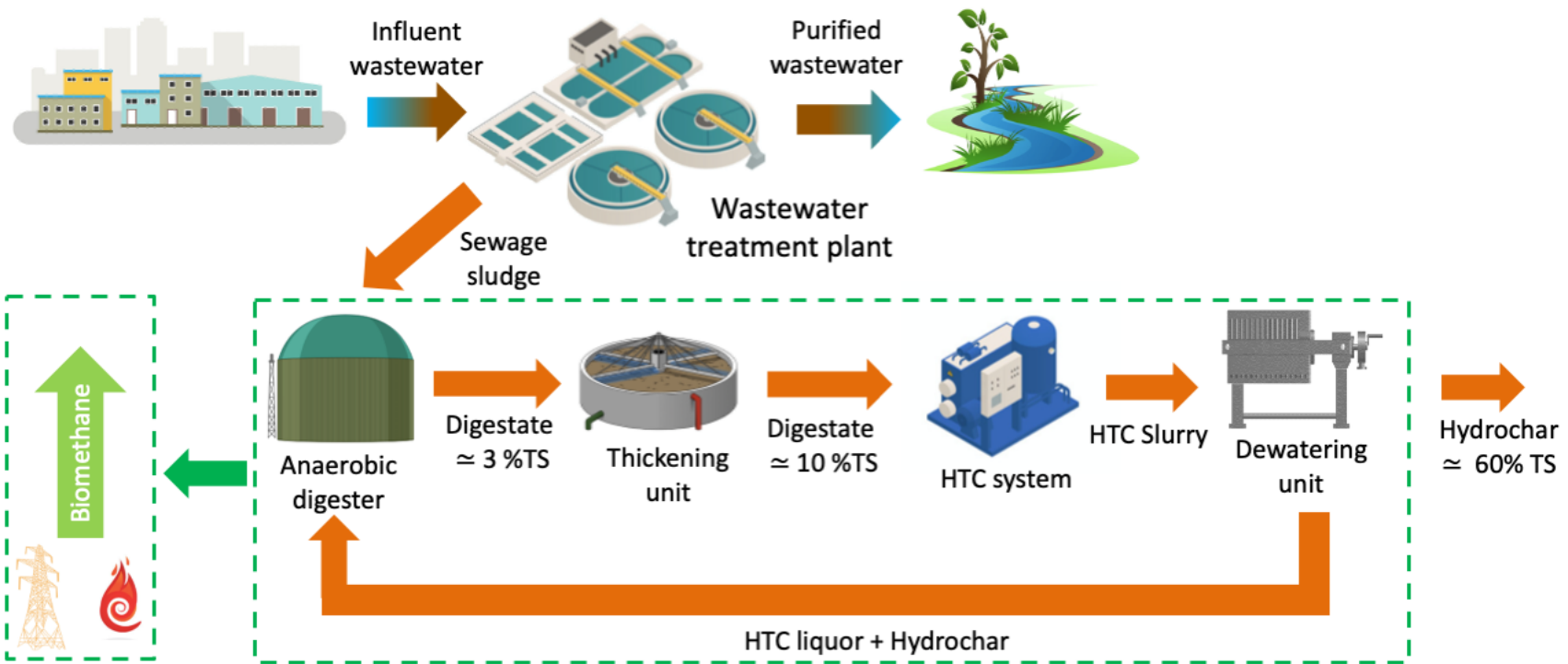
Środowiskowy



	Benchmark	HTC	HTC+AD	HTC+AD+P _{dry}	HTC+AD+P _{wet}
AD of secondary SS		X	X	X	X
CO ₂		-	-	-	-
HT		X	X	X	X
AD		-	X	X	X
CO ₂		-	X	X	X
HC		X	X	-	-
P _{ri}		-	-	X	-
P _{ri}		-	-	-	X
HC		-	-	X	X

The HTC Group (Hydrothermal Carbonization)
 Grupa publiczna

- Impa
- Clin
- Ozo
- Ionis
- Phot
- Parti
- Hur
- Hur
- Acid
- Eutr
- Eutr
- Eutr
- Ecot
- Lanc
- Wate
- Resc
- Resc

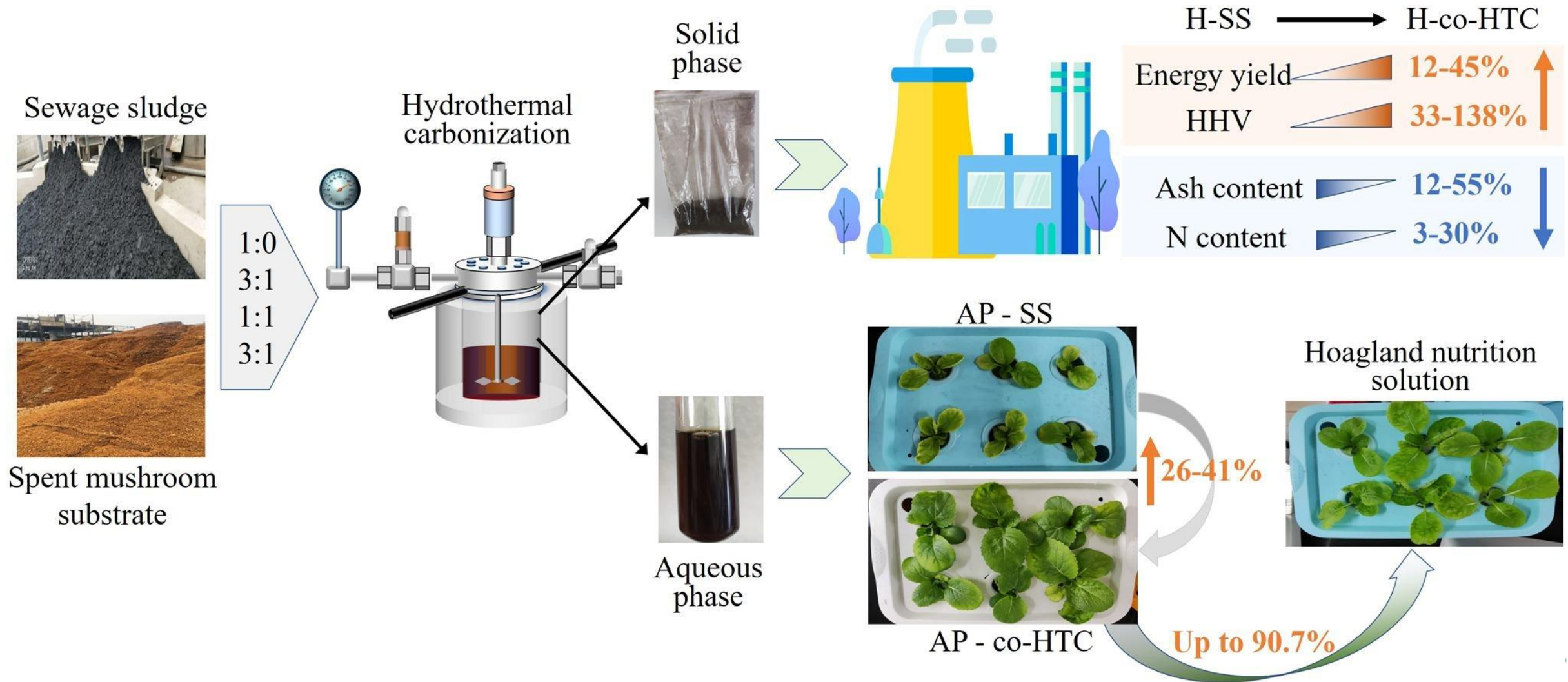


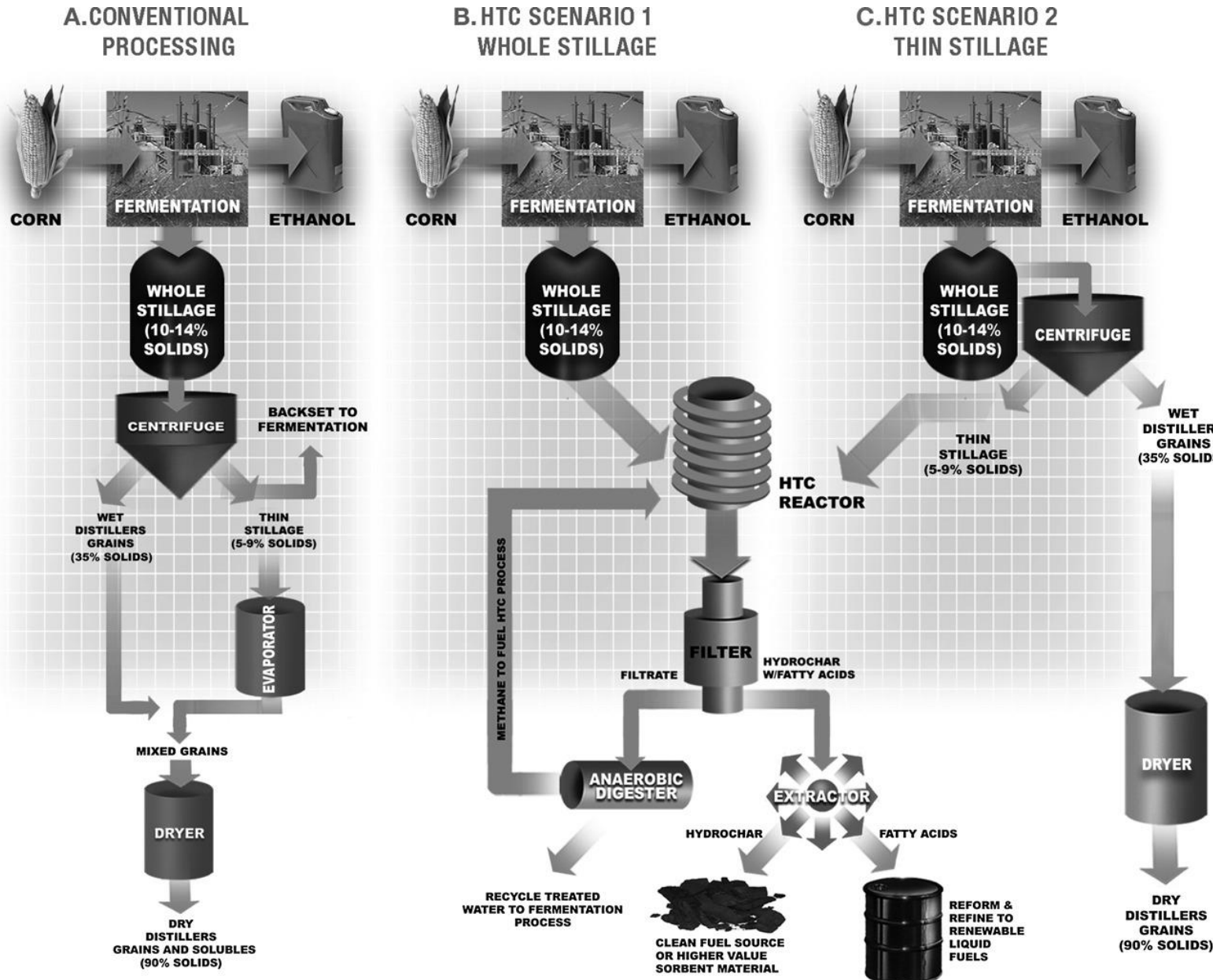
https://www.linkedin.com/feed/update/urn:li:activity:7193156653582532609?utm_source=share&utm_medium=member_desktop

Źródło:
 Mannarino, G., Caffaz, S., Gori, R., & Lombardi, L. (2022). Environmental life cycle assessment of hydrothermal carbonization of sewage sludge and its products valorization pathways. Waste and biomass valorization, 13(9), 3845-3864.

The underlined values indicate the worst environmental performances, while the values highlighted in bold represent the best ones







Zużycie energii

A)

$$32535 \text{ BTU} + 23478 \text{ BTU} + 258 \text{ BTU} = 56271 \text{ BTU}$$

$$\frac{56271 \text{ BTU}}{100 \text{ lb. of WS}} = 562.71 \text{ BTU/lb WS}$$

B)

$$16325.57 \text{ BTU} + 3360 \text{ BTU} = 19685.57 \text{ BTU}$$

$$\frac{19685.57 \text{ BTU}}{100 \text{ lb. of WS}} = 196.86 \text{ BTU/lb. WS}$$

$$\frac{196.86 \text{ BTU/lb. WS}}{562.71 \text{ BTU/lb WS}} = 0.350 \times 100 = 35.0\%$$

C)

$$16325.57 \text{ BTU} + 895.5 \text{ BTU} = 17221.07 \text{ BTU}$$

$$\frac{17221.07 \text{ BTU}}{100 \text{ lb. of TS}} = 172.21 \text{ BTU/lb. TS}$$

$$\frac{172.21 \text{ BTU/lb. TS}}{630.5 \text{ BTU/lb TS}} = 0.268 \times 100 = 27.3\%$$

1 Btu_{IT} = 1055,05585262 J ≈ 252 cal
pound: 1 lb = 0,453 592 37 kg = 16 oz (uncji)

Table 4. Elemental analysis, O/C and H/C ratios and high heating values (*HHV*).

Samples	Elemental Analysis (% wt. Dry Basis)					O/C	H/C	<i>HHV</i> (MJ/kg)
	N	C	H	S	O			
Raw material	4.68	51.27	6.97	0.29	36.52	0.53	1.63	22.28
HTC-80-180-2	4.37	60.32	7.07	0.45	27.80	0.35	1.41	26.48
HTC-80-200-2	4.12	62.02	7.02	0.42	26.42	0.32	1.36	27.16
HTC-80-220-2	4.41	65.81	7.28	0.43	22.07	0.25	1.33	29.24
HTC-80-180-4	4.30	62.89	7.02	0.43	25.36	0.30	1.34	27.57
HTC-80-200-4	4.09	61.19	7.09	0.46	27.17	0.33	1.39	26.89
HTC-80-220-4	4.46	67.08	6.89	0.43	21.14	0.24	1.23	29.32
HTC-90-180-2	3.63	60.18	7.39	0.44	28.36	0.35	1.47	26.76
HTC-90-200-2	3.80	62.29	7.25	0.45	26.21	0.32	1.40	27.56
HTC-90-220-2	3.75	66.55	7.35	0.41	21.94	0.25	1.33	29.60
HTC-90-180-4	3.49	59.96	7.05	0.42	29.07	0.36	1.41	26.22
HTC-90-200-4	3.86	63.54	7.19	0.45	24.96	0.29	1.36	28.05
HTC-90-220-4	4.25	66.60	6.89	0.43	21.83	0.25	1.24	29.08
HTC-80-180/220-4	4.40	64.84	6.97	0.49	23.30	0.27	1.29	28.42
HTC-90-80/220-4	4.37	65.46	6.99	0.53	22.66	0.26	1.28	28.73
HTC-80-220-acid	4.55	67.29	6.71	0.51	20.94	0.23	1.20	29.20
HTC-90-220-acid	4.20	68.67	7.03	0.50	19.60	0.21	1.23	30.22

Zalety	Wady	Kierunki badań
Szybsze niż procesy biologiczne	Wielofazowe procesy termiczne problemy ze skalowalnością	Więcej badań nad właściwościami hydrowęgla
Średnia redukcja objętości wsadu	Charakterystyka wsadu i jego zmienność utrudniają standaryzację produktu	Ustanowienie zakresu zmienności parametrów fizykochemicznych w celu dostosowania do norm prawnych
Waloryzacja produktu w kierunku koncepcji "zero odpadów"	Wymaga oczyszczania gazów odlotowych	Wymaga szczegółowej oceny ekotoksykologicznej (zastosowanie w glebie)
Sekwestracja węgla	Popiół w produkcie stałym powoduje problemy techniczne przy odzysku energii (korozja, zużłowanie)	Pogłębione analizy techniczno- ekonomiczne
Proces niskotemperaturowy	Organiczne i nieorganiczne zanieczyszczenia	Bardziej kompleksowe wykorzystanie LCA/LCC
Całkowita eliminacja patogenów	Brak uregulowań prawnych	Wprowadzenie dedykowanych norm prawnych
Stosowana do wsadów o wysokim uwodnienie	Potrzebne reaktory odporne na korozję	Przyjęcie norm dla zastosowań innych niż stosowanie w glebie
Poprawa odwadniania osadów	topienie/zużłowanie popiołu ogranicza temperaturę, co zmniejsza uzysk energii / Skomplikowany odzysk frakcji ciekłych, mający negatywny wpływ na środowisko	

1. Badanie mechanizmów reakcji zostało szczegółowo opisane w odniesieniu głównie do temperatury. Z punktu widzenia projektowania procesu HTC istotne wydaje się przedstawienie mechanizmów reakcji w zależności od parametrów takich jak **wilgotność osadów** czy **zmiana początkowych warunków pH**, gdyż czynniki te mają również istotny wpływ na ścieżki reakcji, wzajemne oddziaływanie składników, a co za tym idzie, jakość produktu, ale przede wszystkim wpływają na energochłonność (temperaturę i czas) procesu HTC.
2. Ograniczone badania nad degradacją, interakcją i/lub karbonizacją ważnych składników osadów w postaci lipidów i substancji humusowych wymagają uzupełnienia, gdyż mogą one wpłynąć na dalszą optymalizację warunków pracy HTC i w konsekwencji poprawę bilansu masowo-energetycznego.
3. Brakuje ustaleń dotyczących wpływu zawartości wilgoci, recyrkulacji fazy wodnej lub katalizatorów w postaci soli na migrację metali ciężkich pomiędzy fazą stałą i ciekłą, a które są niezbędne do oceny dalszych zastosowań produktów zarówno w kontekście energetycznym, jak i rolniczym. Wilgotność osadów jest szczególnie istotna, gdyż jest to zmienna zależna od operatorów oczyszczalni.
4. Z punktu widzenia produkcji biogazu z cieczy HTC w oczyszczalniach ścieków istotne jest zbadanie wpływu katalizatorów kwasowych, zasadowych, w postaci soli, ale przede wszystkim wpływu różnych odpadów (kosubstratów) i ich proporcji na skład odcieków z HTC, aby w przyszłości uniknąć zahamowania procesów biologicznych, które ograniczałyby lub wykluczały możliwość zagospodarowania dodatkowych odpadów w oczyszczalniach.
5. Ze względu na efektywne działanie katalizatorów kwasowych w procesie HTC poprawiające jakość substancji stałych pod względem energetycznym, konieczne są dalsze badania porównujące tanie i łatwo dostępne reagenty, które mogłyby być ekonomicznie uzasadnione w przyszłości.
6. Zgodnie z punktem 5, należy również zbadać wpływ dodatku katalizatora na jakość cieczy HTC podczas badań BMP, ponieważ ChZT mg/l nie jest dokładnym wskaźnikiem ze względu na współistniejące inhibitory procesu.

7. Ze względu na interesujące wstępne wyniki recyrkulacji fazy ciekłej w procesie HTC konieczne są dalsze badania w celu określenia wpływu m.in. na potencjał metanowy BMP. Zastosowanie odcieków HTC jako katalizatorów stanowi interesującą perspektywę zagospodarowania tej frakcji dla oczyszczalni ścieków i obniżenia kosztów zakupu odczynników chemicznych.
8. Intensyfikacja wymiany masy i ciepła w procesach mieszania (ale także szybkość ogrzewania) może wpływać zarówno na hydrolizę, jak i późniejsze procesy wtórnej karbonizacji, a w konsekwencji na jakość produktów HTC (podobnie jak w przypadku czasu przebywania osadu w reaktorze). Zatem potrzebne są badania i analiza wydajności tych zmiennych procesowych HTC, aby zwiększyć skuteczność modelowania HTC.
9. Wysoka zawartość popiołu, a zwłaszcza zawartość metali ciężkich w hydrowęgla, może stanowić wąskie gardło w zastosowaniu technologii HTC w oczyszczalniach ścieków ze względu na dalsze potencjalne koszty. Dlatego też dalsze badania nad opłacalnym usuwaniem metali ciężkich są szczególnie ważne i mogą być kamieniem milowym dla HTC w Oczyszczalniach ścieków.
10. Z punktu widzenia oczyszczalni ścieków ważne są dalsze badania nad optymalizacją warunków reaktora HTC (np. temperatury, czasu reakcji, początkowego pH i wilgotności) pod kątem waloryzacji energetycznej produktów stałych i ciekłych. Wyniki tych badań ostatecznie określą zapotrzebowanie na ciepło i energię elektryczną, zakup odczynników czy konieczność zastosowania urządzeń co z kolei wpłynie na dalszą eksploatację koszty.
11. Istnieje potrzeba dalszych badań nad wykorzystaniem cieczy HTC w oczyszczalniach ścieków, dlatego zwiększenie potencjału zagospodarowania odcieków HTC w oczyszczalniach ścieków może być również ważnym problemem operacyjnym systemu.
12. Konieczność dalszych badań nad Ko-HTC



Dziękuję za uwagę

**POLI
[TECH] >
NIKA**

Politechnika
Częstochowska



Wydział Infrastruktury
i Środowiska

Anna Grosser

+48 694 870 428

anna.grosser@pcz.pl

Katedra Inżynierii Środowiska i Biotechnologii

**POLI
[TECH] >
NIKA**

**Politechnika
Częstochowska**



**Wydział Infrastruktury
i Środowiska**