Revisão: Métodos de recuperação de lodo para energia

1. Introdução

A necessidade de rotas seguras e sustentáveis para o descarte de lodo torna-se maior a cada ano que passa, à medida que a quantidade de lodo de esgoto aumenta. A produção anual de lodo de esgoto foi recentemente estimada em 10 e 20 milhões de toneladas de sólidos secos na Europa e na China, respectivamente, com cerca de 85% do lodo gerado na China sendo descarregado indevidamente em corpos d'água.

A reutilização do lodo estabilizado (ou seja, lodo cujo conteúdo patogênico e putrescência foi substancialmente reduzido) para a agricultura representa a aplicação de reutilização mais difundida. No entanto, esta rota é limitada por uma legislação cada vez mais rigorosa que rege a qualidade do lodo para uso agrícola - particularmente com referência a quantidades vestigiais de metais tóxicos.

O material orgânico volátil do lodo de esgoto seco, que geralmente varia de 21-48%, equivale a uma energia latente de 11-22 MJ/kg, o que implica um conteúdo calórico comparável e/ou maior do que lignite ou vários materiais de biomassa. A recuperação de energia do lodo representa, portanto, uma rota de processamento atraente e, de fato, estabelecida para eliminar sua matéria orgânica volátil enquanto recupera tanto a energia quanto outros recursos. Estes últimos incluem o produto sólido final e constituintes como nutrientes, e fosfato em particular.

A seleção e/ou eficácia do processo de recuperação de energia é influenciada pelas propriedades físicas e químicas do lodo e, em particular, pelo teor de umidade, nitrogênio e metais pesados. Enquanto a digestão anaeróbica (DA) e a incineração são ambos processos estabelecidos para recuperar parte do conteúdo calórico do lodo, as tecnologias termoquímicas desenvolvidas mais recentemente podem potencialmente oferecer maior eficiência na captação de energia e menor impacto ambiental.

2. Comparação de tecnologia

2.1 Visão geral

É instrutivo rever algumas das mais novas tecnologias termoquímicas, especificamente pirólise e gaseificação, e comparar suas características de processo com as dos dois processos estabelecidos (Figura 1). Vários desses atributos podem ser destacados:

- A energia latente dos diferentes processos é recuperada de diferentes maneiras. Para a incineração, ela é capturada como calor através da oxidação térmica (isto é, combustão). O calor pode então ser utilizado diretamente ou convertido em energia elétrica utilizando motores de co-geração, enquanto os outros três processos produzem um biocombustível líquido e/ou gasoso;
- DA é um processo biológico, enquanto que os outros são termoquímicos. O processo DA é, portanto, muito mais lento e por isso as plantas são muito maiores em termos de área terrestre;
- O DA proporciona uma conversão relativamente baixa do carbono orgânico, com 40-70% dos orgânicos restantes no resíduo sólido (digestor) após o tratamento;

- Os três processos termoquímicos proporcionam >80% de eliminação do carbono orgânico e são consideravelmente mais rápidos, com tempos de tratamento de minutos ou mesmo segundos em comparação com o tempo de residência 7-35d da DA;
- O DA gera um biogás rico em metano (45-85%). A pirólise e a gaseificação podem respectivamente recuperar a energia latente predominantemente como óleo pirolítico ou 'bio-óleo' (a partir de gases condensáveis, combustíveis) e gás hidrogênio (o constituinte dominante do fluxo do produto 'syngas' da gaseificação);
- A pirólise e a gaseificação são conduzidas respectivamente sob condições livres ou esgotadas de oxigênio e geram fluxos de produtos com potencial de reutilização (Tabela 1). O produto ‘biochar’ desses processos pode potencialmente ser usado em aplicações de maior valor do que aquelas apropriadas aos resíduos sólidos de cinzas da incineração;
- Os três processos termoquímicos requerem pré-tratamento do lodo por desidratação e secagem térmica para reduzir o teor de umidade, enquanto que o AD requer apenas espessamento do lodo como pré-tratamento.

Figura 1 - Rotas potenciais de recuperação de lodo para energia

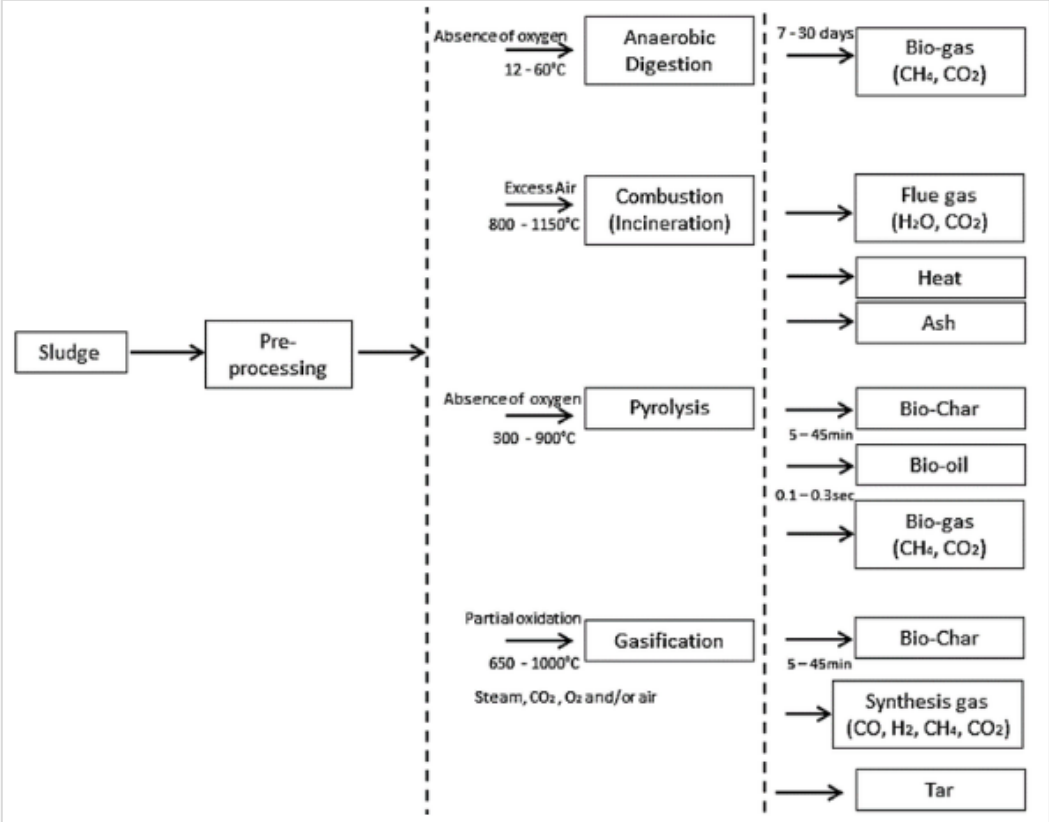


Tabela 1 - Recuperação e conversão do produto, pirólise e gaseificação

Source	Application
Tar/bio-oil	Reforming to syngas
Syngas/bio-oil	Conversion to liquid transport fuels or chemicals
Biochar	Gasification to syngas; combustion for thermal energy recovery
Biogas/syngas	Combustion for thermal energy recovery; upgrade to methane/hydrogen
Thermal energy	Conversion to electrical energy using turbines or CHP engines

A fração de sólido seco (SS) do lodo é composta por:

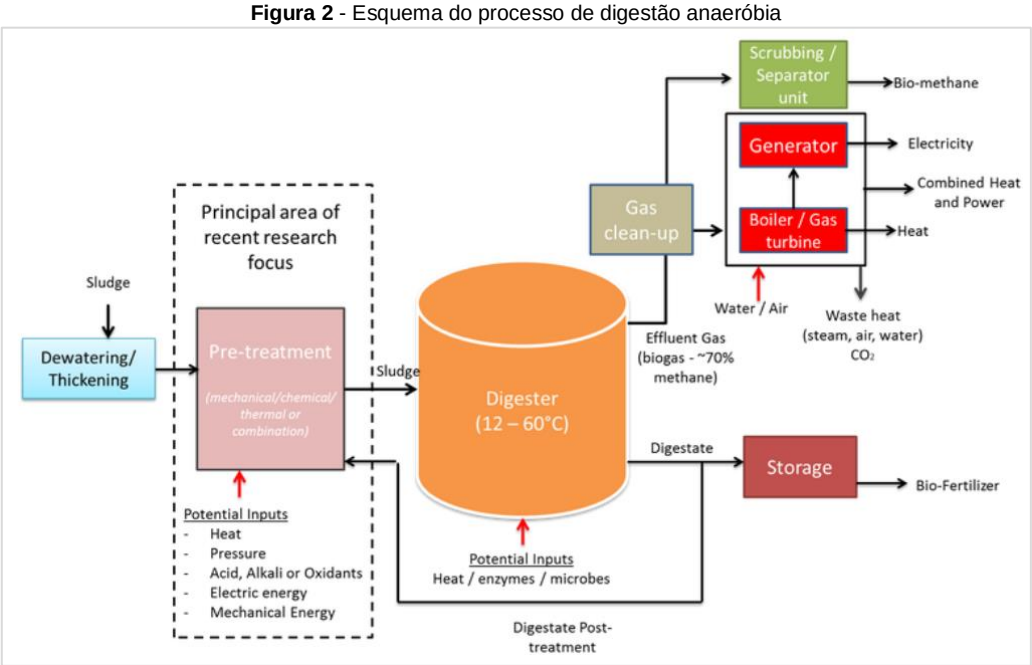
- Compostos orgânicos não tóxicos derivados principalmente de fontes vegetais (caracterizados por um alto teor de sólidos voláteis), representando até 48% do SS e 60% do teor de energia nas águas residuais brutas e com um valor de aquecimento de 11-22 MJ/kg;
- Microrganismos, incluindo patógenos;
- Compostos inorgânicos não tóxicos de alumínio, silício, ferro, contendo cálcio e outros elementos benignos;
- Compostos inorgânicos tóxicos contendo metais como zinco, níquel, mercúrio e cromo e não metais como arsênico: estes compostos são mais concentrados no lodo do que em outros combustíveis sólidos e derivam principalmente de resíduos industriais e esgotos corroídos;
- Poluentes orgânicos tóxicos, como dioxinas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e
- Compostos contendo fósforo e nitrogênio a partir de peptídeos, proteínas, açúcares e ácidos graxos.

Estes constituintes mudam física e quimicamente com cada método de recuperação de energia. Tais variações incluem redução no conteúdo orgânico, flutuações na estabilidade e toxicidade de poluentes, liberação de voláteis de combustíveis sólidos e transformação do lodo em compostos principalmente inorgânicos.

2.2 Digestão anaeróbica

DA (Figura 2) gera um biogás composto de 60-70% de metano, 30-40% de dióxido de carbono e vestígios de outros gases, como (H_2S). O biogás tem um poder calorífico de 28-39 MJ/Nm^3 e pode ser aprimorado pela depuração com água para produzir um biogás metano de 97% com um poder calorífico de até 51 MJ/Nm^3.

Figura 2 - Esquema do processo de digestão anaeróbia



A energia latente no biogás pode potencialmente compensar 50% do consumo de energia da estação de tratamento de águas residuais. Além disso, o produto sobrenadante tem um alto teor de nutrientes (fósforo e nitrogênio) que pode ser recuperado para uso como fertilizantes para fins agrícolas e de recuperação do solo. Entretanto, os custos de capital associados ao grande tamanho da planta (relativos ao longo tempo de residência) e o grau de controle do processo necessário para manter as condições bioquímicas ideais limitaram a implementação da DA a grandes estações de tratamento com a economia de escala apropriada.

A otimização do processo de DA para aumentar o rendimento do biogás tem se concentrado no controle efetivo do processo, em particular a temperatura e o pH, e no pré-tratamento para melhorar a hidrólise da matéria orgânica. Os métodos de pré-tratamento incluíram métodos químicos (oxidação ou ajuste de pH), mecânicos (como ultrassom) e térmicos (aquecimento hidrotérmico e por micro-ondas). Todos eles demonstraram aumentar o rendimento do biogás, e os processos hidrotermais em particular foram comercializados com sucesso para este dever, mas todos os métodos de pré-tratamento estão sujeitos a algumas restrições que, em última instância, têm impacto no custo e na eficácia técnica (Tabela 2).

Tabela 2 - Metodologias de pré-tratamento de lodo para aumentar o rendimento de metano no biogás

Method	Advantages	Disadvantages
Acid or alkaline dosing	Simple to integrate	High operating cost (chemical consumption)
	Low capital cost	Increased sludge mass
		Storage of hazardous materials
Ozonation	Flexible operation	High energy consumption
	Reduced sludge volume	Possible mineralisation of cellular matter
Ultrasonication	Low cost	High energy consumption
	Simple maintenance	Scale-up challenges
Microwave irradiation	Rapid heating	High energy consumption
	Simple regulation	Scale-up challenges
Hydrothermal treatment	Reduced sludge volume	High energy consumption
	Improved sludge dewaterability	High capital cost
		Possible ammonia generation

Apesar de ter uma grande pegada e proporcionar uma conversão limitada de carbono orgânico em comparação com os métodos termoquímicos, o DA é atualmente o mais amplamente utilizado dos métodos de recuperação de recursos de lodo, com uma série de configurações de processos diferentes. Os benefícios do processo de operação neutra de energia ou positiva em geral devido à obviedade da secagem (Figura 3) apresentam vantagens significativas sobre as alternativas. Além disso, a co-digestão com resíduos alimentares tem demonstrado aumentar a produção de biometano e melhorar a eficiência em geral. Também foi demonstrado que o pós-tratamento pirolítico dos lodos de digestores secos pode proporcionar mais eficiências energéticas.

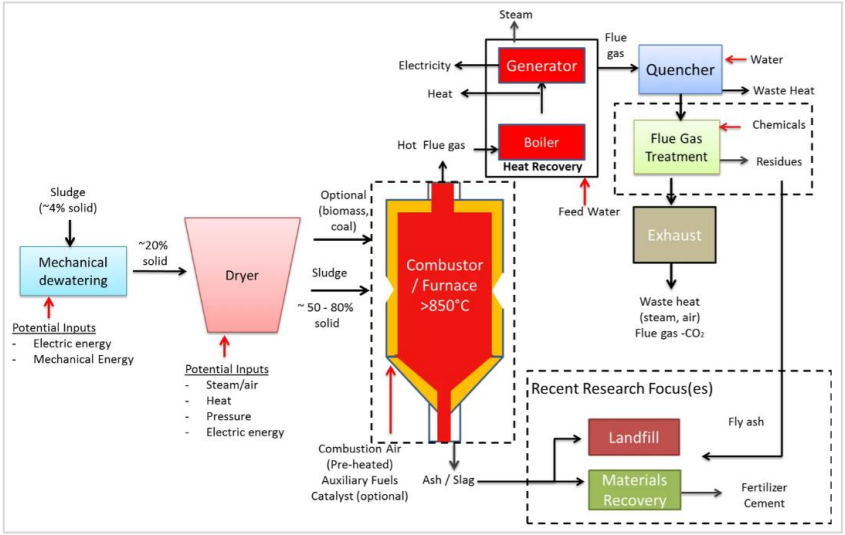
Anaerobic digestion - an introduction

Figura 3 - Digestão anaeróbica, prós e contras

2.3 Combustão

A combustão (ou incineração), como a DA, é um método estabelecido para estabilização de lodo de esgoto e recuperação de recursos, recuperando energia térmica enquanto reduz o volume de lodo em até 90%. Ao contrário do DA, é necessária uma alimentação substancialmente seca (Figura 4), com teor de umidade entre 20 e 50%, e nenhum produto combustível útil é gerado. Ao invés disso, além do CO e CO_2, o processo produz produtos nocivos como óxidos de nitrogênio e enxofre (NOx e SOx) e partículas de cinzas volantes em suspensão a partir de temperaturas de forno acima de 850°C. O gás de combustão, após a recuperação da energia térmica, requer, portanto, um tratamento extensivo antes da descarga.

Figura 4 - Esquema do processo de combustão



A reutilização do produto cinzas sólidas/cinzas voláteis depende de sua composição. Aplicações de maior valor de reutilização, tais como emendas no solo, só são possíveis se

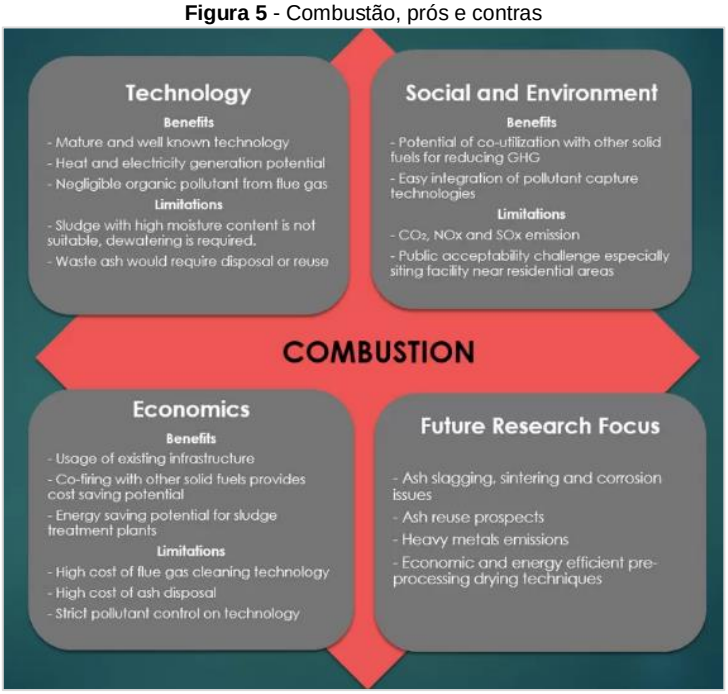
o teor de metais pesados for suficientemente baixo. As cinzas podem ser utilizadas na construção como um agregado leve, ou então devem ser descartadas em aterros sanitários.

Os desenvolvimentos na incineração têm sido focados:

- Melhorar a reatividade e conclusão da combustão através da otimização dos parâmetros de reação, utilizando catalisadores e/ou mistura com outros combustíveis, como xisto de óleo de carvão e biomassa;
- Reutilização dos produtos de cinzas como fertilizante ou cimento, e
- Redução de emissões nocivas como CO, NOx, SOx, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e metais pesados.

Assim como no DA, o co-tratamento com outros materiais tem sido explorado como um meio de aumentar a eficiência. Especificamente, a co-combustão com o combustível de alimentação em centrais elétricas a carvão oferece um meio de eliminar o alto custo associado às instalações de incineradores de lodo dedicados e de reduzir as emissões líquidas de carbono do uso de combustíveis fósseis. Nesses casos, a viabilidade técnica e econômica da combustão combinada versus combustão de fonte única deve ser estudada criticamente com referência à eficiência operacional, à formação de poluentes e às emissões através dos produtos de gases de combustão ou cinzas (Figura 5).

Figura 5 - Combustão, prós e contras



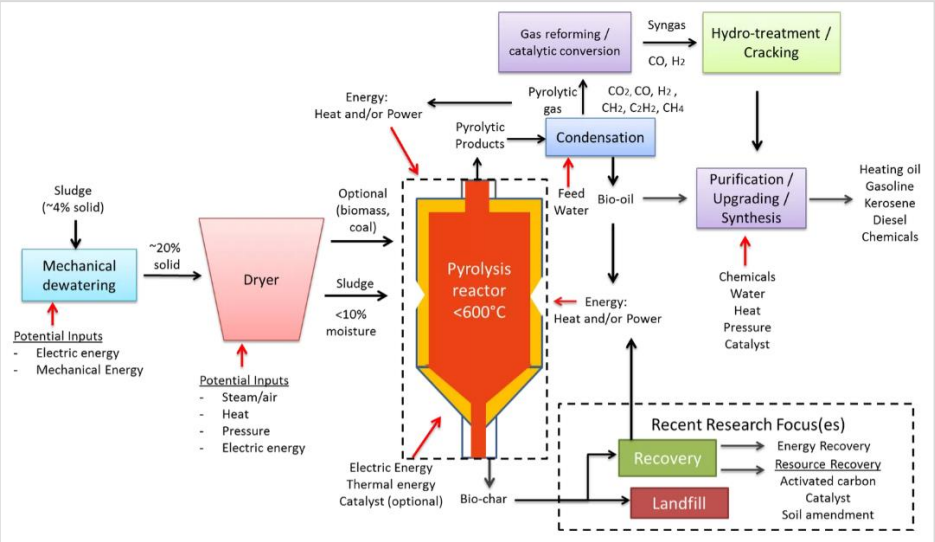
2.4 Pirólise

A pirólise é o tratamento termoquímico do lodo na ausência de oxigênio a temperaturas de 350-600 °C e exige um teor de umidade abaixo de 10% (Figura 6). A distribuição das fases do produto de pirólise - o 'biochar' sólido, o 'bio-óleo' líquido e os produtos gasosos que incluem gases combustíveis não condensáveis, como metano e hidrogênio, pode ser controlada através do ajuste da temperatura de operação do processo, taxa de aquecimento e tempo de residência. Normalmente, as condições são selecionadas para

promover a formação do bio-óleo, uma vez que este fornece um combustível transportável uma vez refinado.

O bio-óleo é formado a partir de produtos gasosos condensáveis do processo pirolítico, que é complexo e envolve uma série de etapas que ocorrem simultaneamente. O valor calorífico do bio-óleo está na região de 33 MJ/kg, significativamente maior do que o valor calorífico do biogás DA. Entretanto, o bio-óleo gerado pelo lodo de esgoto pode ter um teor relativamente alto (>23%) de umidade e uma grande proporção (33%) de compostos orgânicos contendo oxigênio, o que tanto diminui a qualidade como o valor do combustível.

Figura 6 - Esquema do processo de pirólise

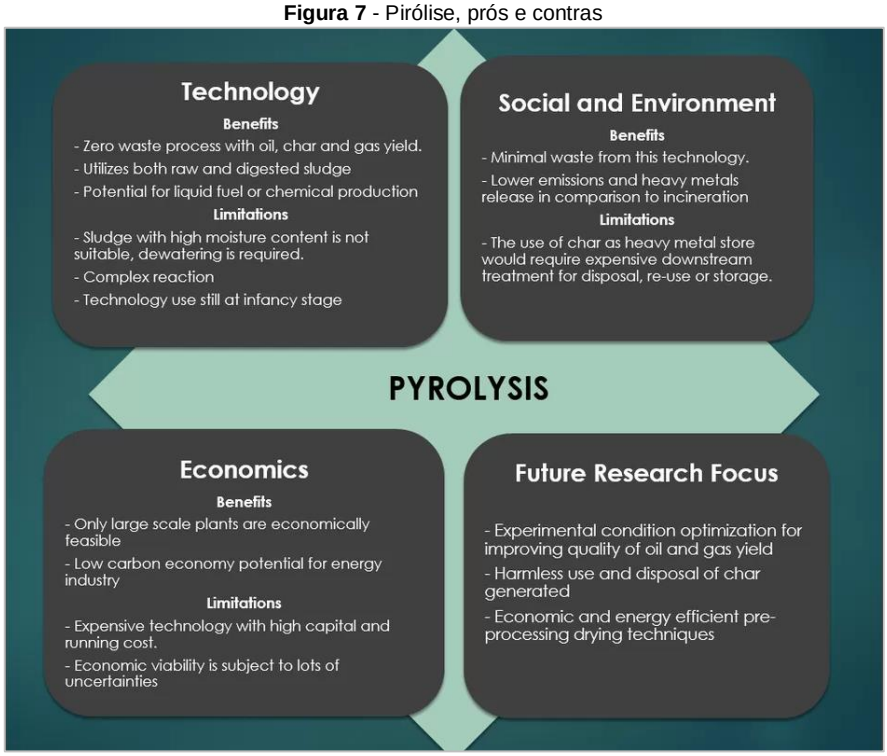


O rendimento do bio-óleo varia entre 14 e 58%, dependendo em grande parte da qualidade do lodo de alimentação e do teor de umidade especificamente. Os rendimentos parecem ser maximizados a temperaturas de 450-550°C, o que implica que temperaturas abaixo desta faixa são inadequadas para uma ruptura ideal da fase de carbonização, enquanto temperaturas mais altas promovem a formação de gás. A minimização do tempo de residência da reação foi assim explorada para suprimir a geração de gás. Isto então limita o processo de pirólise a lama substancialmente seca devido à influência negativa da umidade nas condições de operação do reator, qualidade do óleo e aumento das quantidades de gases não condensáveis.

O rendimento do bio-óleo também é afetado pelo conteúdo inorgânico do lodo de esgoto. Óxidos metálicos como CaO e ZnO impedem a decomposição da matéria orgânica e assim reduzem o rendimento do bio-óleo, enquanto algumas outras espécies de metais de transição podem catalisar a formação de gás.

As temperaturas mais baixas e as condições livres de oxigênio servem para limitar a contaminação do bio-óleo por metais tóxicos, além de quantidades vestigiais dos metais mais voláteis, como o cádmio e o mercúrio. Estas espécies surgem no produto biochar, que representa pelo menos 50% dos produtos gerados e, como o bio-óleo, tem algum valor calorífico. Ele também pode ser usado potencialmente como adsorvente, catalisador ou como fertilizante. Entretanto, como retém o conteúdo de metal tóxico do lodo alimentar, o biochar requer tratamento adicional para remoção destes metais por lixiviação antes de uma possível reutilização, da mesma forma que o produto cinzas gerado pela incineração (Figura 7).

Figura 7 - Pirólise, prós e contras



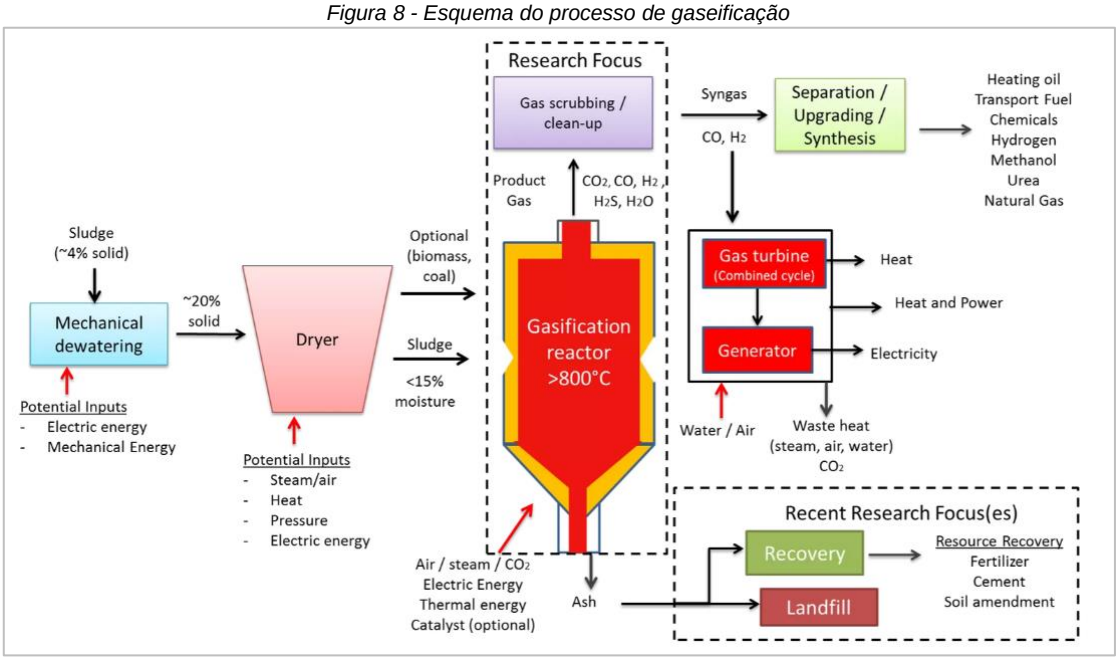
As complexidades do processo de pirólise, a exigência de uma ração seca e o impacto negativo de metais e outras espécies inorgânicas desafiam a viabilidade do processo de pirólise. Por outro lado, a reduzida carga poluente no fluxo de gás, que não contém espécies de NOx ou SOx, e as perspectivas sociais, econômicas e ambientais geralmente favoráveis como uma tecnologia potencial de resíduos zero, promoveram uma considerável atividade de pesquisa nesta área.

2.5 Gasificação

A gaseificação é uma extensão do processo de pirólise e, como tal, o fluxograma do processo é quase idêntico (Figura 8). O processo opera a uma temperatura mais alta - 800-1000°C - em uma atmosfera parcialmente oxigenada. Sob estas condições, forma-se um produto 'syngas', com um valor calorífico de 4-12 MJ/Nm^3, dependendo da qualidade do lodo de alimentação e das condições operacionais do processo.

O processo é semelhante à combustão, além da tolerância reduzida à umidade (<15 wt%) e do déficit de oxigênio. A configuração do reator é semelhante - normalmente baseada em um leito fluidizado - e o gás do produto pode ser queimado para gerar calor para um motor CHP. O syngas, que contém predominantemente hidrogênio, pode ser atualizado para uso posterior. Como tal, um objetivo chave no projeto e operação de gaseificação é maximizar o rendimento do syngas, da mesma forma que a maximização do rendimento do bio-óleo representa o objetivo principal na pirólise.

Figura 8 - Esquema do processo de gaseificação



Além dos parâmetros de importância na pirólise, ou seja, tempo de residência, temperatura e constituintes catalíticos, um parâmetro-chave de operação na gaseificação é a razão de equivalência (ER). O ER é a razão ar-sólido, e tem impacto sobre a temperatura do reator, já que a reação de oxidação parcial é exotérmica. Esta razão é geralmente mantida entre 0,2 e 0,5 para manter a conversão ideal para o syngas. Valores baixos de ER levam à gaseificação incompleta com frações líquidas ("alcatrão") e sólidas ("char") elevadas como produto final, enquanto valores mais altos promovem a oxidação para CO_2 e H_2O em detrimento do produto de syngas.

Vários catalisadores (níquel, dolomita, zeólito, olivina e alumina) têm sido estudados para reduzir a produção de alcatrão e aumentar o rendimento de H2 com algum sucesso. Alguns desses catalisadores também demonstraram reduzir a geração de poluentes como o NOx, embora a desativação de tais catalisadores a altas temperaturas a partir da deposição de coque continue sendo um desafio.

Os principais desafios da gaseificação do lodo são, como no caso da pirólise:

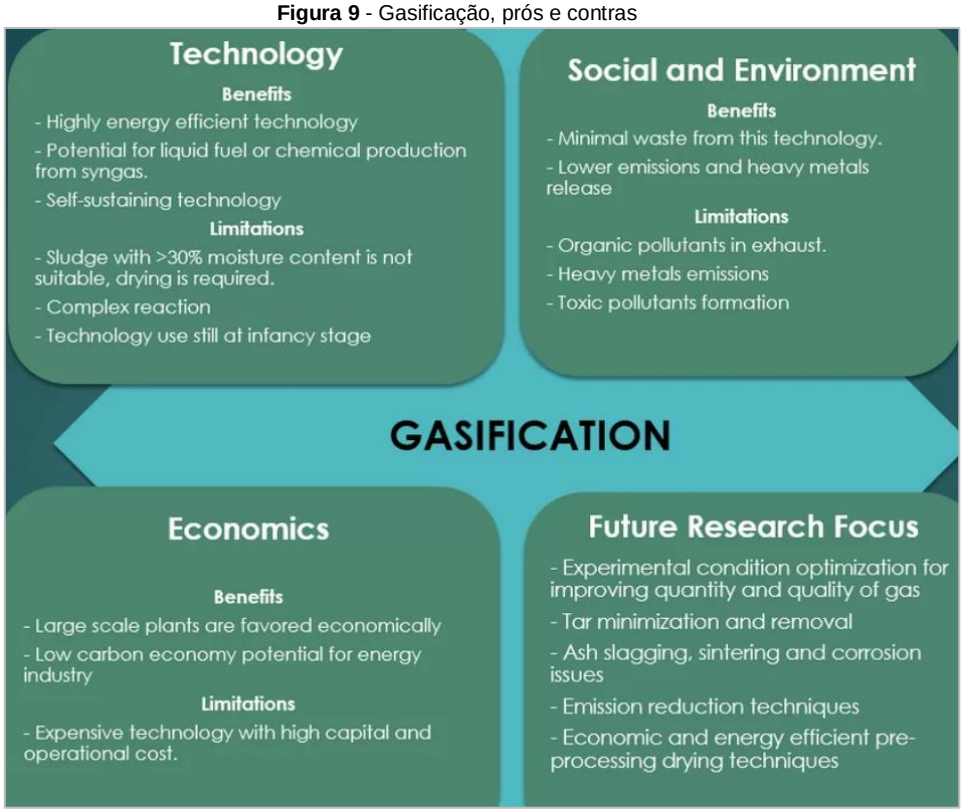
- Conversão para o produto calórico necessário;
- O impacto negativo dos constituintes inorgânicos, e
- A exigência de pré-secagem.

O conteúdo inorgânico do lodo de esgoto produz sinterização, levando à aglomeração e formação de “clinker” e aumentando o desligamento e manutenção do reator. As altas temperaturas do reator e a baixa temperatura de fusão do produto sólido também produzem problemas operacionais associados à volatilização e deposição dos constituintes sólidos do lodo. Estes incluem o bloqueio do fluxo de combustível do produto, impedindo tanto a transferência de calor quanto a qualidade do syngas, e a contaminação por compostos depositados contendo metais tóxicos.

Como na pirólise, uma questão chave é o destino dos metais tóxicos e sua estabilidade no produto sólido carbonizado (Figura 9). Embora o carvão seja um recurso potencial, como na pirólise, a presença de alcatrão é geralmente problemática, pois a condensação desta fase leva ao entupimento, incrustações e outros problemas a jusante. A remoção do alcatrão, ou a supressão de sua formação através da catálise ou da pré-secagem efetiva da alimentação do lodo, aumenta o custo do processo.

Finalmente, há um problema adicional de subproduto com a gaseificação do lodo em relação aos lodos com alto teor de nitrogênio e enxofre. Estes componentes levam à formação de amônia, cianeto de hidrogênio e sulfeto de hidrogênio, todos os quais são tóxicos e/ou indesejáveis em graus variados.

Figura 9 - Gasificação, prós e contras



3. Conclusão

Uma comparação das duas tecnologias estabelecidas de lodo de digestão anaeróbica (DA) e combustão com os dois processos termoquímicos mais inovadores de pirólise e gaseificação deficientes em oxigênio para a recuperação de recursos de lodo de esgoto revela grandes desafios para a implementação das novas tecnologias. Isto está relacionado principalmente com as restrições impostas pela composição do lodo. Além do conteúdo orgânico, o lodo de esgoto tem um alto teor de umidade e contém vários constituintes inorgânicos que influenciam:

- O consumo de energia de processo, eficiência de conversão e requisitos de manutenção de processo, e, portanto, os custos gerais, e
- A pureza dos produtos finais e, portanto, a extensão da refinação a jusante.

Contra isso, os processos convencionais também estão sujeitos a uma série de restrições. A digestão anaeróbica, embora exija pouco ou nenhum pré-tratamento do lodo, exige tempos de processamento extremamente longos, proporciona eficiência de conversão limitada e gera um fluxo de digestão que, embora estabilizado, requer processamento adicional para torná-lo ambientalmente benigno. Melhorar a conversão para biogás requer pré-tratamento, o que geralmente aumenta os custos totais do processo.

Os processos de combustão normalmente requerem secagem, embora não na mesma medida que a gaseificação e pirólise, e produzem omissões gasosas que são ambientalmente onerosas. A remoção dos poluentes nocivos do fluxo de gases de

combustão acrescenta significativamente ao custo do processo. Além disso, as opções de reutilização das cinzas geradas são atualmente limitadas a aplicações de baixo valor.

Tanto a pirólise quanto a gaseificação proporcionam uma rápida conversão de lodo pré-seco em um produto com um valor calorífico significativo. Ambas estão sujeitas a questões de controle que devem ser atendidas para maximizar a eficiência da conversão de energia. Isto motivou o estudo do aquecimento por microondas, que parece oferecer aquecimento eficaz e alguma tolerância ao lodo de teor moderadamente alto de umidade, mas tais sistemas têm problemas de escalonamento e sua eficiência de conversão de energia é baixa.

Todas as tecnologias, entretanto, parecem se beneficiar de tratamento combinado com outros materiais ricos em biomassa ou outros materiais ricos em carbono. Também parece possível que a aplicação das tecnologias de pirólise e gaseificação a jusante do processo DA para recuperar o recurso residual no digestor também possa ser economicamente viável.

Qualquer que seja o futuro, é crucial que as determinações do balanço energético levem plenamente em conta todas as entradas de energia - incluindo a demanda por secagem, bem como as saídas. Da mesma forma, o impacto ambiental de todos os fluxos descarregados, e em particular o destino dos metais tóxicos, deve ser englobado em qualquer análise comparativa de base ampla das opções de processo. É bem possível que o *trade-off* entre o impacto ambiental e a demanda líquida de energia acabe determinando a opção preferida de processo do lodo para energia.

Fonte: Sludge Processing

Tradução e adaptação por Renata Mafra

renata@tratamentodeagua.com.br