

From the Professorship of Waste and Resource Management
of the Faculty of Agriculture and Environmental Sciences

Summary of the cumulative dissertation

**Hydrothermal carbonization of sewage sludge and the influence
of pH on phosphorus transformation and hydrochar properties**

to obtain the academic degree of
Doctor of Engineering (Dr.-Ing.)

at the Faculty of Agricultural and Environmental Sciences
of the University of Rostock

submitted by
M. Sc. Vicky Shettigondahalli Ekanthalu

Defence on 26 January 2024

The availability of phosphorus is crucial for all life forms on the planet Earth and absolutely essential for meeting global agricultural and industrial demands. The world's demand for phosphorus has progressively risen due to the accelerated progress of the global economy and the increasing population. In contrast, the global phosphate mineral deposit is nonrenewable in nature, its origin is limited to a few geographical locations, and it is expected to be depleted in a few decades. To meet the global demand for this indispensable element, there is an immediate need for the effective management and recycling of residues containing high levels of phosphorus. One such potential possibility is to recover phosphorus from sewage sludge generated by a wastewater treatment plant (WWTP). The present-day techniques at municipal WWTPs capture up to 95% of phosphorus from wastewater into sewage sludge, producing a highly desirable product consisting of significantly higher concentrations of phosphorus with an opportunity to recycle. Many countries prohibit the direct use of sewage sludge for agricultural purposes due to its complex composition, which includes hazardous substances of organic origin, various pathogens, microplastics, and heavy metals. The presence of heavy metals in sewage sludge is a particularly major cause of concern. The direct recovery of phosphorus from sewage sludge is also challenging and cost-intensive due to the high moisture content present in the sewage sludge. Given this context, hydrothermal treatment of sewage sludge has drawn increased attention as an environmentally appropriate and practically feasible technique for treating moist sewage sludge without the requirement of pre-drying. In contrast to conventional sewage sludge valorization pathways like incineration, the hydrothermal carbonization (HTC) process obviates the limitation of moisture present in sewage sludge. The hydrothermal technique uses the surplus moisture in sewage sludge in the reaction process and makes it as a catalyst to transform sewage sludge into a lignite-like hydrochar that is phosphorus-rich, hygienic, and readily dewaterable.

This study examines the effect of pH and various acid-base additives on the mobilization of phosphorus from solids to the liquid phase. The various process conditions during HTC affect the properties of hydrochar and the process water. The impacts of varying HTC process parameters and pH during various stages of the process were also investigated. Additionally, a study is also done to compare the economic viability of the sulfuric acid requirements for leaching phosphorus from sewage sludge hydrochar and compares it with the traditional phosphorus-leaching techniques for other sewage sludge derivatives.

The first set of experiments examines how changing the pH (from 3.5 to 11) during hydrothermal carbonization of sewage sludge affects phosphorus transformation, yield, proximate analysis, and calorific value of the resulting hydrochar. Using organic acids, inorganic acids, and alkali, a broad pH range was achieved during the analysis. The results indicate that pH and temperature are significant factors in phosphorus leaching into

the process water, hydrochar yield, and the heating value of produced hydrochar, with inorganic acids having a substantial effect.

Based on these results, further investigation was carried out to analyze the influence of acid addition pre- and post-HTC on sewage sludge. This particular research result demonstrated that the acid buffer capacity of sewage sludge is drastically reduced due to chemical reactions and the thermochemical degradation pathway during the HTC process. The H^+ in H_2SO_4 is used to promote Al-P and Fe-P dissolution. The reduction in the acid buffer capacity of sewage sludge after HTC results in greatly accelerated phosphorus transformation from solid to liquid phase, compared to acid addition before HTC.

The latest experimental analysis involved acid leaching the sewage sludge hydrochar at pH of 1.5, 2.125, and 2.75 and studying their impacts on phosphorus leaching and hydrochar properties. Formic acid, sulfuric acid, and acetic acid were used to achieve different pH during the leaching process, and their results were compared. The research's findings demonstrated that the acid dissociation constant and pH have influenced the solubility and mobility of phosphorus in the acid-leaching medium.

The economic feasibility study conducted on the sulfuric acid needed to leach phosphorus from sewage sludge derivatives showed that phosphorus leaching from sewage sludge hydrochar can compete with conventional phosphorus recovery methods that use sewage sludge ash and sulfuric acid. The HTC process offers the supplementary benefit of generating climate-neutral fuel in addition to its ability to economically leach phosphorus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfügbarkeit von Phosphor ist für alle Lebensformen auf unserem Planeten von entscheidender Bedeutung und für die Deckung des weltweiten Bedarfs in der Landwirtschaft und Industrie absolut notwendig. Der weltweite Bedarf an Phosphor ist aufgrund des beschleunigten Fortschritts der Weltwirtschaft und des Bevölkerungswachstums immer weiter gestiegen. Die weltweiten Phosphatvorkommen sind jedoch nicht erneuerbar, ihr Vorkommen ist auf einige wenige geografische Gebiete beschränkt, und es wird erwartet, dass sie in wenigen Jahrzehnten erschöpft sein werden. Um den weltweiten Bedarf an diesem unverzichtbaren Element zu decken, besteht ein unmittelbarer Bedarf einer nachhaltigen Bewirtschaftung und Verwertung von Rückständen mit hohem Phosphorgehalt. Eine dieser Möglichkeiten ist die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm, der in Kläranlagen während der Abwasserreinigung anfällt. Mit den heutigen Techniken in kommunalen Kläranlagen werden bis zu 95% des Phosphors aus dem Abwasser im Klärschlamm angereichert, wodurch ein Produkt mit deutlich höheren Phosphorkonzentrationen entsteht. Viele Länder verbieten jedoch die direkte Verwertung von Klärschlamm für landwirtschaftliche Zwecke aufgrund seiner komplexen Zusammensetzung, den organischen Schadstoffen, verschiedenen Krankheitserregern, Mikroplastik und Schwermetallen. Vor allem das Vorhandensein von organischen Schadstoffen und Schwermetallen im Klärschlamm gibt Anlass zu großer Sorge. Auch die direkte Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm ist aufgrund des hohen Feuchtigkeitsgehalts von Klärschlamm eine Herausforderung und kostenintensiv. Vor diesem Hintergrund bietet die hydrothermische Behandlung von Klärschlamm als umweltverträgliches und praktikables Verfahren zur Behandlung von entwässertem Klärschlamm ohne Vortrocknung eine Alternative. In der Forschung gewinnt sie zunehmend an Bedeutung. Im Gegensatz zu konventionellen Verwertungsmethoden wie der Verbrennung entfällt bei der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) die Begrenzung durch die im Klärschlamm vorhandene Feuchtigkeit. Der hydrothermale Prozess nutzt die überschüssige Feuchtigkeit im Klärschlamm im Reaktionsprozess und verwendet sie als Katalysator, um den Klärschlamm in eine braunkohleähnliche Hydrokohle umzuwandeln, die phosphorreich, hygienisiert und leicht zu entwässern ist.

In der vorliegenden Studie wird der Einfluss des pH-Wertes und verschiedener Säure-Base-Zusätze auf die Rücklösung von Phosphor aus den Feststoffen in die flüssige Phase untersucht. Die verschiedenen Prozessbedingungen während der HTC beeinflussen die Beschaffenheit von Hydrokohle, Prozesswasser und Leachwasser. Die Auswirkungen unterschiedlicher HTC-Prozessparameter und des pH-Werts während verschiedener Prozessphasen wurden ebenfalls untersucht. Darüber hinaus wurde eine Studie durchgeführt, um die Wirtschaftlichkeit der Schwefelsäureanforderungen für die Auslaugung von Phosphor aus Klärschlamm-Hydrokohle zu prüfen und sie mit den traditionellen Phosphor-Rücklösungstechniken für andere Klärschlammderivate zu vergleichen.

In der ersten Versuchsreihe wird untersucht, wie sich die Änderung des pH-Werts (von 3,5 auf 11) während der hydrothermalen Karbonisierung von Klärschlamm auf die Phosphorumwandlung, die Ausbeute, die Immediatanalyse und den Heizwert der resultierenden Hydrokohle auswirkt. Mit Hilfe von organischen Säuren, anorganischen Säuren und Basen wurde bei der Analyse ein breiter pH-Bereich abgedeckt. Die Ergebnisse zeigen, dass der pH-Wert und die Temperatur wesentliche Faktoren für die

Phosphorauswaschung in das Prozesswasser, die Hydrokohleausbeute und den Heizwert der erzeugten Hydrokohle sind. Anorganische Säuren haben einen besonders positiven Einfluss.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine weitere Untersuchung durchgeführt, um den Einfluss der Säurezugabe vor und nach der HTC auf den Klärschlamm zu untersuchen. Dieses spezielle Forschungsergebnis zeigte, dass die Säurepufferkapazität von Klärschlamm aufgrund chemischer Reaktionen und des thermochemischen Abbaupfades während des HTC-Prozesses drastisch reduziert wird. Das H⁺-Ionin der Schwefelsäure (H₂SO₄) wird zur Förderung der Al-P- und Fe-P-Auflösung verwendet. Die Verringerung der Säurepufferkapazität des Klärschlammes nach der HTC führt zu einer stark beschleunigten P-Umwandlung von der festen in die flüssige Phase, verglichen mit der Säurezugabe vor der HTC.

Die letzte experimentelle Analyse umfasste die saure Säurerücklösung der Klärschlamm-Hydrokohle bei einem pH-Wert von 1,5, 2,125 und 2,75 und die Untersuchung ihrer Auswirkungen auf die Rücklösung und die Eigenschaften der HTC-Kohle. Ameisensäure, Schwefelsäure und Essigsäure wurden verwendet, um unterschiedliche pH-Werte während des Auslaugungsprozesses zu erreichen, und die Ergebnisse wurden verglichen. Die Forschungsergebnisse zeigten, dass die Säuredissoziationskonstante und der pH-Wert die Löslichkeit und Mobilität von Phosphor im sauren Auslaugungsmedium beeinflusst haben.

Die Wirtschaftlichkeitsstudie zur Schwefelsäure, die für die Auslaugung von Phosphor aus Klärschlammderivaten benötigt wird, zeigte, dass die Phosphor-Rücklösung aus Klärschlamm-Hydrokohle mit konventionellen Phosphor-Rückgewinnungsmethoden konkurrieren kann, die Klärschlammmasche und Schwefelsäure verwenden. Das HTC-Verfahren bietet neben der wirtschaftlichen Auslaugung von Phosphor aus Klärschlämmen den zusätzlichen Vorteil der Erzeugung eines klimaneutralen Brennstoffs.