

# EXPERIMENTEEL ONDERZOEK SUPERKRITISCH VERGASSEN VAN ZUIVERINGSSLIB



RAPPORT

2016  
16

EXPERIMENTEEL ONDERZOEK SUPERKRITISCH VERGASSEN VAN ZUIVERINGSSLIB

RAPPORT

2016

16

ISBN 978.90.5773.717.6



# COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 2180  
3800 CD Amersfoort

AUTEURS  
Leon Korving

BEGELEIDINGSCOMMISSIE  
Sybren Gerbens, Wetterskip Fryslân  
Wim Rulkens, Emeritus hoogleraar WUR  
Elbert Majoor, Waterschap Drents Overijsselse Delta  
Johan te Marvelde, HVC  
Peter Piekema, Waternet  
Ruud Peeters, Waterschap de Dommel  
Jos Reijnders, Rijksdienst voor Ondernemend Nederland  
Peter van Vugt, Waterschap Aa en Maas  
George Zoutberg, Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier  
Cora Uijterlinde STOWA

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau  
STOWA STOWA 2016-16  
ISBN 978.90.5773.717.6

COPYRIGHT Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

DISCLAIMER Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

# TEN GELEIDE

Superkritisch vergassen van zuiveringsslib biedt perspectief maar techniek is nog onvoldoende uitontwikkeld voor toepassing.

De waterschappen willen in 2020 minstens 40% van het energieverbruik zelf opwekken. In de Meerjarenaafspraken energie-efficiency (2008), Klimaatakkoord (2010), Lokale Klimaatagenda (2011) Green Deal s(2011, 2014 en 2106), Ketenakkoord Fosfaat en recentelijk het SER Energieakkoord (2013) zijn beleidsmatige afspraken gemaakt over energie- en fosfaat teruggewinning. Grondstoffenteruggewinning, energie- en kostenbesparing zijn belangrijke uitdagingen voor de toekomst.

Het realiseren van 'Energiefabrieken' kan met behulp van diverse technieken. In het kader van de "Energiefabriek; the next generation" is de ontwikkeling van (superkritische) vergassing van groot belang. Als onderdeel van de afspraken in het kader van de Green Deal 2011 tussen Waterschappen en het ministerie van EZ is een onderzoeksprogramma opgesteld gericht op implementeren van nieuwe ontwikkelingen die de energie efficiëntie bij de verwerking van afvalwater kunnen verbeteren. Het onderzoeksprogramma omvatte mede het onderwerp "superkritisch vergassen".

Superkritisch vergassing van slib is een techniek waarbij zonder droging vrijwel alle organische stof in het slib omgezet wordt in gas waardoor het slib met een hoog energetisch rendement kan worden verwerkt. Waterschap Aa en Maas heeft de ambitie om op de rwzi Oijen een demonstratie installatie voor superkritisch vergassen van slib te realiseren.

Voorafgaand aan de eventuele bouw van deze demo-installatie is eerst op benchscale (capaciteit ca. 200 ml/h) en op pilotschaal (capaciteit 50 l/h) proeven uitgevoerd om informatie te krijgen over de potentie van de vergassing van slib en de invloed van de verschillende procesparameters. Het onderzoek heeft veel nieuwe informatie opgeleverd over superkritisch vergassen van slib. Niet eerder zijn er op deze schaal proeven gedaan met zuiveringsslib en deze techniek. Op hoofdlijnen bevestigt het onderzoek dat de zuiveringsslib met deze techniek met een hoog rendement kan worden omgezet in gas. Tegelijk laat het onderzoek zien dat er nog zaken zijn die op pilot schaal verder onderzocht moeten worden voordat de stap naar een demonstratieschaal kan worden gemaakt.

Hoewel de stap naar een demonstratie installatie op dit moment nog niet aanbevolen wordt, is er wel voldoende perspectief voor deze techniek en verder onderzoek op pilot schaal lijkt een logische vervolgstap.

Joost Buntsma  
Directeur STOWA

# SAMENVATTING

De waterschappen in Nederland onderzoeken actief de mogelijkheden om rioolwaterzuiveringen om te zetten in Energie- en Grondstoffenfabrieken. Deze ambities zijn concreet gemaakt in twee Green Deals tussen Rijk en waterschappen. In de eerste Green Deal van 2011 is afgesproken om een langjarig onderzoeksprogramma op te starten naar tweede en derde generatie “Energiefabrieken” met een hoger rendement. Deze afspraak is vervolgens onder meer ingevuld met een onderzoeksprogramma naar vergassen van slib. Deze rapportage beschrijft de belangrijkste resultaten van onderzoek op benchscale en pilot schaal naar het vergassen van slib in superkritiek water. Hiermee vormde dit onderzoek de invulling van de tweede, praktische fase van dit onderzoeksprogramma. De resultaten van de eerste fase van dit onderzoeksprogramma zijn opgenomen in STOWA rapporten 2013-15 en 2013-W02.

Vergassing van slib in superkritisch water (temperatuur > 374 °C, druk >221 bar) is een techniek waarbij zonder droging vrijwel alle organische stof in het slib omgezet wordt in een hoogcalorisch gas waardoor slib met een hoog energetisch rendement kan worden verwerkt. Vanwege dit perspectief is de techniek in voorstudies aangewezen als een interessante ontwikkeling voor de eindverwerking van zuiveringsslib. Bovendien zijn er in Nederland diverse partijen actief met de ontwikkeling van installaties voor deze techniek. Deze partijen richten zich op vergassen van mest, digestaat en andere natte biomassa stromen zoals zuiveringsslib. Waterschap Aa en Maas heeft de ambitie om op de rwzi Oijen een demonstratie installatie voor superkritisch vergassen van slib te realiseren.

Superkritisch vergassen is eerder op pilotschaal getest voor andere biomassa stromen, maar voorafgaand aan dit onderzoek waren geen praktijkgegevens beschikbaar voor zuiveringsslib. Door experimenteel onderzoek uit te voeren ontstaat een beter beeld van de haalbaarheid en prestatie van de techniek. Het onderzoek werd in opdracht van STOWA uitgevoerd door het Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) van het Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Het onderzoek werd gelijkelijk gefinancierd door STOWA en het ministerie van Economische Zaken. Er werd voor KIT gekozen omdat zij sinds 2003 beschikt over een relatief grote pilotinstallatie (de VERENA installatie) voor het superkritisch vergassen van biomassa stromen met een capaciteit van 50-100 l/h. Bovendien beschikt zij ook over een drietal benchscale opstellingen met een capaciteit van 100-200 ml/h. Geen van de Nederlands onderzoeksinstellingen kan op deze schaal onderzoek naar superkritisch vergassen van slib uitvoeren en bij de start van het onderzoek had geen van de ontwikkelende partijen een pilotinstallatie gereed voor onderzoek. Bovendien heeft onderzoek bij KIT het voordeel dat de resultaten onafhankelijk zijn en met alle partijen gedeeld kunnen worden. Hierdoor wordt geen van de ontwikkelende partijen onevenredig bevoordeeld door het onderzoek.

Het onderzoek vond in twee fases plaats. Eerst zijn op benchscale (capaciteit ca. 200 ml/h) zeventien proeven uitgevoerd om informatie te krijgen over de vergassing van slib en de invloed van verschillende procesparameters. Na deze eerste fase zijn op pilotschaal (capaciteit 50 l/h) twee proeven uitgevoerd met zuiveringsslib.

Het onderzoek heeft veel nieuwe informatie opgeleverd over superkritisch vergassen van slib. Niet eerder zijn er op deze schaal proeven gedaan met zuiveringsslib en deze techniek. Op hoofdlijnen bevestigt het onderzoek dat de chemische energie in zuiveringsslib met deze techniek met een hoog rendement kan worden omgezet in een hoog calorisch gas zonder dat droging van het slib nodig is. Tegelijk laat het onderzoek zien dat enkele van de oorspronkelijke uitgangspunten aangepast moeten worden en dat er nog zaken zijn die op pilot schaal verder onderzocht moeten worden voordat de stap naar een demonstratieschaal kan worden gemaakt. Belangrijke aandachtspunten zijn:

- 1 de conversie in relatie tot ophoping van koolstof,
- 2 de omgang met zouten in het proces,
- 3 het maximaal haalbare droge stof gehalte in de voeding,
- 4 corrosie,
- 5 het voorkomen van verstoppingen,
- 6 het realiseren van een goede warmte integratie,
- 7 het beperken van PAK's en nitrificatie remmende stoffen in het effluent.

Hoewel de stap naar een demonstratie installatie op dit moment nog niet aanbevolen wordt, is er wel voldoende perspectief voor deze techniek en verder onderzoek op pilot schaal is dan ook gerechtvaardigd. De belangrijkste toegevoegde waarde van superkritisch vergassen is het perspectief op een positieve energie balans. Deze positieve energiebalans is echter sterk afhankelijk van het droge stof gehalte in de voeding, de wijze van zoutafscheiding en een goede warmtewisseling. Een andersoortig potentieel voordeel voor superkritisch vergassen is het feit dat deze techniek waarschijnlijk op rwzi schaal kan worden gerealiseerd. Hierdoor vermindert de afhankelijkheid van een grote, centrale slibverwerking en ontstaat meer flexibiliteit in de slibeindverwerking.

Sinds kort beschikken Gensos en Sparqle over een eigen pilot installatie. Ook het Supersludge consortium heeft het voornemen een pilot installatie te realiseren. Op basis van dit onderzoek en eigen ervaringen en inzichten hebben deze installaties andere configuraties gekregen dan de opstellingen bij KIT die nu voor dit onderzoek zijn gebruikt. Deze installaties kunnen daardoor leiden tot nieuwe inzichten en kunnen gebruikt worden om de resterende vraagstukken te beantwoorden. Het huidige onderzoek laat zien wat de belangrijkste aandachtspunten en te bereiken mijlpalen zijn bij nieuwe proeven met zuiveringsslib in deze proefinstallaties.

# DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie. Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede van alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

*Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.*

# EXPERIMENTEEL ONDERZOEK SUPERKRITISCH VERGASSEN VAN ZUIVERINGSSLIB

## INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	STOWA IN HET KORT	
<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>1</b>
	1.1 Energie- en Grondstoffenfabriek	1
	1.2 Aanleiding voor het praktijk onderzoek	1
<b>2</b>	<b>SUPERKRITISCH VERGASSEN</b>	<b>3</b>
	2.1 Inleiding	3
	2.2 Superkritiek water	3
	2.3 Superkritisch vergassen	4
	2.4 Superkritisch vergassen in Nederland	5
<b>3</b>	<b>OPZET VAN HET ONDERZOEK</b>	<b>8</b>
	3.1 Doelstelling van het onderzoek	8
	3.2 Keuze voor Karlsruher Institut of Technology	8
	3.3 Opzet van de proeven	9
	3.3.1 Inleiding	9
	3.3.2 LENA opstelling	9
	3.3.3 VERENA opstelling	10
	3.3.4 LAURA opstelling	11
	3.3.5 Slibkeuze en slibvoorbehandeling	12
	3.3.6 Conditie LENA testen	13
	3.3.7 Conditie VERENA testen	14
	3.3.8 Conditie LAURA test	14



<b>4</b>	<b>RESULTATEN</b>	<b>15</b>
<b>4.1</b>	Inleiding	15
<b>4.2</b>	Slibsamenstellingen	15
<b>4.3</b>	LENA en LAURA benchscale testen	15
4.3.1	Operationele ervaringen	15
4.3.2	Conversie van de organische stof	18
4.3.3	Gasproductie en gassamenstelling	20
4.3.4	Massabalansen	22
4.3.5	Effluent samenstelling	26
4.3.6	As samenstelling	28
<b>4.4</b>	VERENA pilot schaal testen	29
4.4.1	Operationele ervaringen	29
4.4.2	Conversie van de organische stof	32
4.4.3	Gasproductie en gassamenstelling	33
4.4.4	Massabalansen	35
4.4.5	Effluent samenstelling	37
4.4.6	Assamenstelling	38
4.4.7	Warmtewisseling	39
<b>5</b>	<b>EVALUATIE</b>	<b>41</b>
<b>5.1</b>	Invloed slibsoort	41
<b>5.2</b>	Invloed procesparameters	41
<b>5.3</b>	Invloed koolvorming	43
<b>5.4</b>	Invloed concentratie voeding	44
<b>5.5</b>	Invloed kalium	45
<b>5.6</b>	VERENA proeven	46
<b>5.7</b>	Technische conclusies	47
<b>6</b>	<b>PERSPECTIEF VOOR SUPERKRITISCH VERGASSEN</b>	<b>49</b>
<b>6.1</b>	Voorstudie superkritisch vergassen	49
<b>6.2</b>	Energie balans	51
<b>6.3</b>	Afweging superkritisch vergassen	54
<b>6.4</b>	Stand van de ontwikkeling	58
<b>7</b>	<b>CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN</b>	<b>62</b>
<b>8</b>	<b>REFERENTIES</b>	<b>63</b>
	<b>BIJLAGEN</b>	
1	ENERGIEBALANSEN BEREKENING SUPERKRITISCH VERGASSEN (4 CASES)	65
2	ACHTERGROND INFORMATIE SPARQLE	71
3	BEREKENING ENERGIEPRODUCTIE MODERNE MONOVERBRANDING	75

# 1

## INLEIDING

### 1.1 ENERGIE- EN GRONDSTOFFENFABRIEK

De waterschappen in Nederland onderzoeken actief de mogelijkheden om rioolwaterzuiveringen om te zetten in Energie- en Grondstoffenfabrieken. Deze ambities zijn concreet gemaakt in twee Green Deals tussen Rijk en waterschappen. De eerste Green Deal is in 2011 afgesloten en later is deze opgevolgd door een tweede Green Deal “Grondstoffen” in 2014. In de Green Deal van 2011 hebben de waterschappen afgesproken dat zij in 2015 12 Energiefabrieken realiseren en op minimaal 3-5 locaties fosfaat terugwinnen.

Bovendien is in deze Green Deal afgesproken om een langjarig onderzoeksprogramma op te starten naar tweede en derde generatie “Energiefabrieken” met een hoger rendement. Deze afspraak is vervolgens ingevuld met een onderzoeksprogramma naar vergassen van slib. Dit onderzoeksprogramma bestond uit twee fasen waarbij in een eerste fase verkennend onderzoek plaatsvond en er in de tweede fase praktisch onderzoek zou plaatsvinden. In de eerste fase van dit onderzoeksprogramma is een vergelijking gemaakt tussen vergassen en oxidatie in superkritisch water (STOWA 2013-W02) en is een studie uitgevoerd naar de haalbaarheid van conventioneel vergassen van zuiveringsslib (STOWA 2013-15).

Deze rapportage beschrijft de belangrijkste resultaten van onderzoek op benchscale en pilot schaal naar het vergassen van slib in superkritisch water. Hiermee vormde dit onderzoek de invulling van de tweede, praktische fase van dit onderzoeksprogramma.

Dit onderzoek werd in opdracht van STOWA uitgevoerd door het Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) van het Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Het onderzoek werd gelijkmatig gefinancierd door STOWA en het ministerie van Economische Zaken. De volledige onderzoeksresultaten zijn beschikbaar in een separaat, openbaar, engelstalig rapport van KIT.

### 1.2 AANLEIDING VOOR HET PRAKTIJK ONDERZOEK

Het vergassen van slib in superkritisch water, ook wel superkritische vergassing, is een techniek die in verschillende studies als beloftevol is geïdentificeerd. Al in de eerste scenario studies voor de Energiefabriek in 2009 werd superkritisch vergassen van slib genoemd in de “super” variant als een beloftevolle techniek (Energiefabriek, 2009). Ook de tweede slibketen studie van STOWA (STOWA 2010-33) concludeerde dat superkritisch vergassen van alle beschouwde slibeindverwerkingstechnieken vanuit energetisch oogpunt het meest gunstig was.

In opdracht van Aa en Maas voerde PROCEDE in 2011 een haalbaarheidsstudie uit naar superkritisch vergassen (zie ook paragraaf 6.1 voor meer informatie). Op basis van literatuurgegevens en ervaringen van PROCEDE is in deze haalbaarheidsstudie een basisontwerp gemaakt voor superkritische vergassing van slib. Deze studie liet zien dat superkritisch vergassen

economisch haalbaar kan zijn en bovendien zou leiden tot een energiebesparing voor de verwerking van zuiveringsslib.

In de voorbereiding op het huidige onderzoek is onderzocht of superkritische oxidatie voordelen biedt boven superkritische vergassing van slib (STOWA 2013-W02). Deze studie beschrijft de stand van de techniek voor zowel superkritische oxidatie en vergassing. De ontwikkeling van superkritische oxidatie is al verder gevorderd, maar met superkritisch vergassen kan theoretisch een hogere elektriciteitsproductie worden bereikt dan met superkritische oxidatie. Dit verschil wordt veroorzaakt doordat superkritische oxidatie vooral thermische energie oplevert, terwijl superkritisch vergassen een gas oplevert dat met een hoog rendement in elektriciteit kan worden omgezet.

De beschreven studies laten zien dat deze techniek perspectief heeft, hoewel er wel nog veel ontwikkeling nodig is. Vanwege dit perspectief zijn diverse partijen in Nederland bezig met het ontwikkelen van concepten voor het superkritisch vergassen van slib (zie paragraaf 2.4). Dit biedt een goede basis voor de verdere groei en ontwikkeling van deze techniek.

Praktische en transparante informatie over het superkritisch vergassen van slib was echter nog niet voorhanden. De eerder beschreven studies baseerden zich daarom noodgedwongen op aannames over mogelijke conversies, concentraties droge stof in de voeding en kwaliteit van het geproduceerde gas.

Om een volgende stap te kunnen nemen in de ontwikkeling van deze techniek is door STOWA besloten om praktisch onderzoek te laten uitvoeren naar het superkritisch vergassen van slib. De onderzoeksgroep IKFT van het KIT heeft de meeste en beste mogelijkheden heeft voor het uitvoeren van onafhankelijk onderzoek (zie ook paragraaf 3.2) en is geselecteerd voor het uitvoeren van het onderzoek.

# 2

## SUPERKRITISCH VERGASSEN

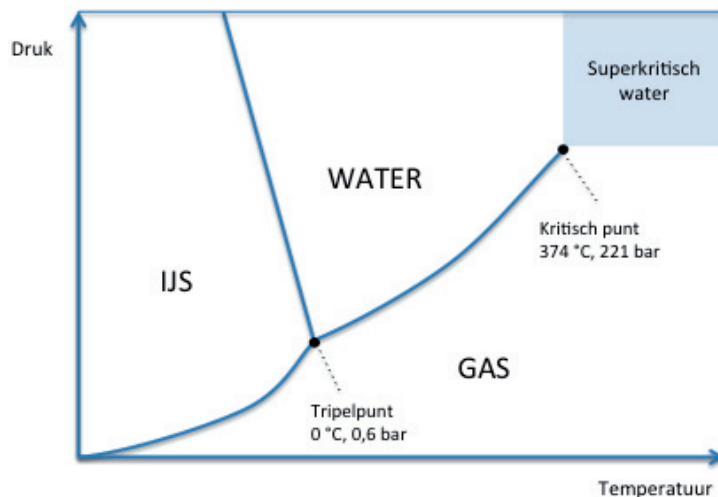
### 2.1 INLEIDING

Dit hoofdstuk beschrijft de algemene principes voor het superkritisch vergassen van slib. STOWA studie 2010-W02 geeft al een beschrijving van theoretische achtergronden en een overzicht van resultaten van het voor deze studie uitgevoerde literatuur onderzoek. In dit hoofdstuk worden daarom alleen de belangrijkste principes herhaald.

### 2.2 SUPERKRITIEK WATER

Bij normale druk en temperatuur heeft water een duidelijke faseovergang van vloeistof naar gas. Deze fase overgang vergt energie en de fysische eigenschappen tussen de vloeistof en het gas verschillen sterk. De dichtheid en viscositeit van een gas zijn bijvoorbeeld sterk verschillend. Bij toenemende druk en temperatuur worden de verschillen tussen deze fases langzaam kleiner en neemt ook de benodigde energie voor de fase overgang af. Bij het kritisch punt, voor water bij 374 °C en 221 bar, is er geen onderscheid meer tussen de beide fasen en is er geen sprake meer van een fase overgang. Er is dan geen onderscheid meer tussen een vloeistof en een gas. Men spreekt dan van superkritisch water omdat het water zich boven het kritische punt bevindt.

AFBEELDING 1 FASE DIAGRAM VOOR WATER



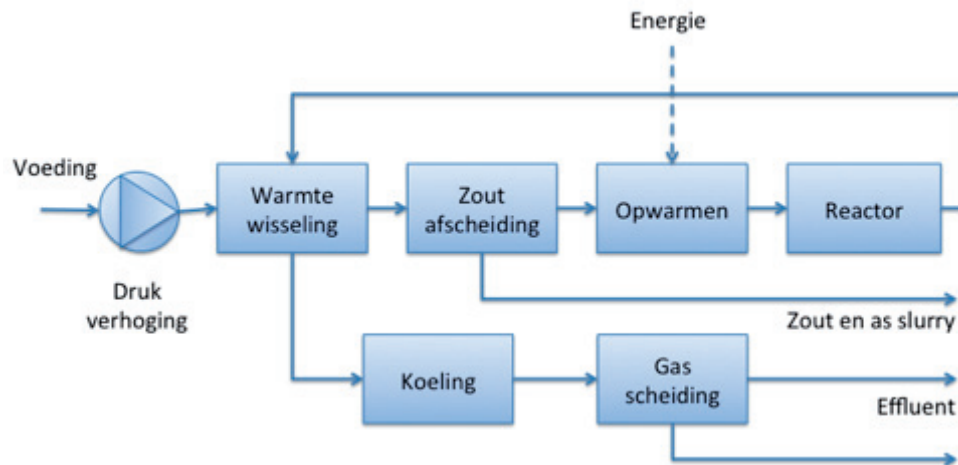
De eigenschappen van superkritisch water maken het mogelijk om een natte biomassa stroom zoals zuiveringsslib over te brengen in een toestand waarbij vergassing mogelijk is zonder dat hiervoor het slib eerst gedroogd moet worden. Juist het drogen van het slib kost veel energie vanwege de benodigde fase overgang. Deze fase overgang wordt vermeden door de vergassing in superkritiek water te laten plaatsvinden. Ook de druk en temperatuurverhoging vergen energie, maar theoretisch is deze energie is geringer en makkelijker terug te winnen dan bij droging van het slib.

Superkritisch water vertoont ook andere bijzondere eigenschappen. Boven het superkritisch punt verliest water haar polaire eigenschappen waardoor apolaire verbindingen goed oplosbaar zijn in superkritisch water. Polaire verbindingen als zouten zijn daarentegen niet meer oplosbaar en zullen rondom het superkritisch punt neerslaan (Petersen 2008).

### 2.3 SUPERKRITISCH VERGASSEN

Men spreekt van superkritisch vergassen als een natte biomassa stroom in superkritiek water omgezet wordt in een brandbaar gas in afwezigheid van zuurstof. Zonder katalysator zijn voor een goede omzetting typisch temperaturen van meer dan 600 C nodig (Petersen 2008). In vergelijking met conventionele vergassing heeft het verkregen gas een andere samenstelling en een hogere stookwaarde. Dit komt doordat koolmonoxide door de aanwezigheid van veel water via de water shift reactie omgezet wordt naar waterstof en koolstofdioxide. Het koolstofdioxide is bij hoge druk goed oplosbaar in water en als het gas bij voldoende hoge druk wordt afgescheiden, bevat het gas toch relatief weinig koolstofdioxide.

AFBEELDING 2 ALGEMEEN BLOKSCHEMA VOOR SUPERKRITISCH VERGASSEN VAN ZUIVERINGSSLIB



Afbeelding 2 geeft een vereenvoudigd blokschema van de verschillende processtappen die nodig zijn voor het superkritisch vergassen van slib. Er zijn verschillende uitvoeringsvormen, maar in hoofdlijnen zijn de volgende processtappen nodig.

- 1 **Drukverhoging:** het zuiveringsslib wordt eerst met een hoge druk pomp op druk gebracht. Deze stap vereist mogelijk nog een voorbehandeling van het slib door bijvoorbeeld versnijding of micromilling om te voorkomen dat grotere deeltjes of vezelachtige materialen (haren) zorgen voor verstoppingen.
- 2 **Warmtewisseling:** voor een energetisch gunstige bedrijfsvoering is het nodig om de warmte van de het vergassingseffluent uit te wisselen en de voeding voor te verwarmen. Bij voorkeur is de mate van warmte uitwisseling regelbaar zodat ook de temperatuur van de volgende stap (zoutaf scheiding) instelbaar is.
- 3 **Zout en asaf scheiding:** rondom het superkritisch punt van water (374 °C, 221 bar) worden de zouten in het slib onoplosbaar. In sommige uitvoeringsvormen wordt er daarom voor gekozen om de zouten meteen af te scheiden zodat verstoppingen en corrosie door het zout voorkomen wordt. Tegelijk met de zouten wordt dan ook de as afgescheiden. Andere partijen kiezen er echter voor om de zouten en assen pas na de vergassing af te scheiden. Dit voorkomt dat ongereageerde slibdeeltjes tegelijk met het zout worden afgescheiden en kan leiden tot een hogere conversie.

- 4 **Opwarmen:** na de eerste warmtewisseling en eventueel de zoutafscheiding moet de voeding verder opgewarmd worden met een externe energiebron om de vergassingstemperatuur te bereiken. Dit kan gebeuren door te verwarmen met hete rookgassen of met een elektrische verwarming. Een aandachtspunt is dat de toevoer van warmte op een hoog temperatuur niveau moet plaatsvinden. Als de verwarming met rookgassen plaatsvindt betekent dit dat deze gassen nog vrij heet de opwarming verlaten en dit heeft een negatief effect op het energetische rendement.
- 5 **Reactor:** de reactor moet voldoende verblijftijd (2-5 minuten) bieden bij een voldoende hoge temperatuur (minimaal 600 °C, bij voorkeur > 650 °C) om een goede conversie te bereiken.
- 6 **Koeling:** afhankelijk van de mate van warmte integratie in het proces verlaat het vergassingseffluent de installatie op een temperatuur tussen 60 en 200 °C. Bij een goede warmte integratie is dus nauwelijks of maar beperkte koeling nodig.
- 7 **Gasscheiding:** Door de druk af te laten van het vergassingseffluent ("flashen") kan het geproduceerde gas in een flashvat afgescheiden worden van de waterfase. De druk waarop het flashen plaatsvindt heeft invloed op de gaskwaliteit. Flashen bij een hoge druk heeft het voordeel dat het gas minder koolstofdioxide (CO<sub>2</sub>) en waterstofsulfide (H<sub>2</sub>S) bevat. Wel is dan ook nog een flash bij atmosferische druk nodig waarbij een laag calorisch gas geproduceerd wordt.

De beschreven stappen vormen de kern van een proces voor superkritisch vergassen. Naar verwachting wordt alle stikstof in het slib teruggevonden als ammonium in het vergassingseffluent. Afhankelijk van de inpassing in de rioolwaterzuivering kan een aanvullende **stikstofverwijdering** nodig zijn.

Het geproduceerde gas kan teer en waterstofsulfide bevatten en daarom is waarschijnlijk ook een aanvullende **gasbehandeling** nodig. Een belangrijk aandachtspunt daarbij is dat verbranding van dit gas valt onder de strenge eisen van paragraaf 5.2 van het Activiteitenbesluit (voorheen Besluit Verbranden Afvalstoffen) die ook gelden voor afvalverbrandingsinstallaties<sup>1</sup>. Deze eisen gelden niet als kan worden aangetoond dat het geproduceerde gas dezelfde kwaliteit heeft als aardgas.

## 2.4 SUPERKRITISCH VERGASSEN IN NEDERLAND

In Nederland zijn verschillende partijen actief met het testen en ontwikkelen van superkritisch vergassen. Hierdoor is er een goede uitgangspositie voor de verdere groei en ontwikkeling van de techniek. Diverse onderzoeksinstituten hebben hiernaar in het verleden onderzoek gedaan (TNO, BTG) of doen hier momenteel onderzoek naar (Universiteit Twente, Technische Universiteit Delft). Daarnaast zijn er drie procesontwikkelaars actief die elk een eigen concept ontwikkelen in samenwerking met apparatenbouwers.

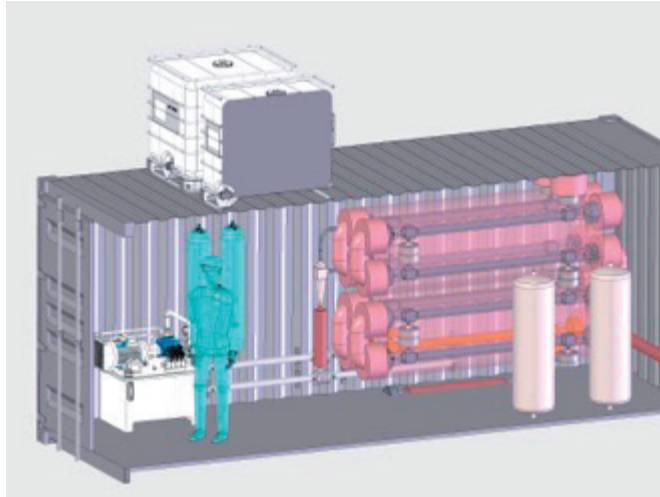
**Procede** ontwikkelt samen met Electron Thermal Process Equipment een proces voor superkritisch vergassen van zuiveringsslib. In het kader van het Supersludge project wordt samen met STOWA, waterschap Aa en Maas, waterschap De Dommel en Slibverwerking Noord-Brabant een detail ontwerp gemaakt voor een demonstratie installatie met een capaciteit van 1 m<sup>3</sup>/h. Bovendien zijn er plannen voor een miniplant om het concept op kleinere schaal (ca. 200 l/h) te testen. In het ontwerp van Procede en Electron zijn de ervaringen van de in dit rapport beschreven proeven bij KIT meegenomen. In dit concept is gezocht naar maximale warm-

<sup>1</sup> Voor meer informatie zie notitie Tauw als addendum bij STOWA rapport 2013-15, "Economische haalbaarheid van vergassing van zuiveringsslib voor de Nederlandse situatie"

te integratie en vindt de zoutafscheiding vooralsnog plaats voor de vergassing. De energie die na warmtewisseling nog nodig is wordt in de reactor toegevoegd. Deze verwarming vindt elektrisch plaats om exergie verliezen op het hoge temperatuurniveau te minimaliseren.

AFBEELDING

3D ONTWERP VAN DE PILOT PLANT VOOR SUPERSLUDGE



AFBEELDING 4

PILOT PLANT VAN GENOSOS



**Gensos** werkt sinds 2010 aan een eigen concept voor superkritisch vergassen van mest en slib. Zij ontwikkelden een wervelbed systeem om zoutkristallisatie rond het kritisch punt te sturen en verstoppingen te voorkomen. Het wervelbed zorgt ook voor een betere warmteoverdracht rondom het kritisch punt en zou zorgen voor een betere conversie. Gensos beschikt verder over patenten die de warmte integratie beschrijven. Het zout en as wordt echter pas na de vergassing afgescheiden. In 2010 is dit principe uitgetest in een “proof of principle”-opstelling met een capaciteit van 100 l/h. In 2015 is een pilot installatie gereed gekomen met een capaciteit van 500 l/h. In de tweede helft van 2015 zijn de eerste testen begonnen, onder andere met zuiveringsslib van Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier. Gensos werkt samen met constructiebedrijf AVH voor de bouw van de installatie. Verder werkt Gensos samen met de afdeling Process & Energy van de TU Delft waar een promovendus onderzoek doet naar de kinetiek en thermodynamica van vergassing in superkritiek water. Gensos en TU Delft beschikken over een proefopstelling met een capaciteit van 50 l/h.

**SPARQLE** International werkt samen met Jansen Wijhe, Artifex Innovatie en Recycling Consult aan haar concept voor superkritisch vergassen van mest, digestaat en slib. Het concept heeft de naam de Yellow Gasmachine gekregen ([www.yellowgasmachine.nl](http://www.yellowgasmachine.nl)). SPARQLE is in 1994 opgericht door Johannes Penninger. Prof. dr. Ir. Penninger heeft een lange geschiedenis met het onderwerp superkritisch vergassen en heeft in het verleden met TNO en BTG onderzoek

gedaan op dit vlak. Momenteel beschikt SPARQLE samen met haar partners over een pilot installatie met een capaciteit van 250 l/h. In deze pilot installatie is in het kader van het Scarlet Plus project slib van waterschap Aa en Maas vergast, evenals rundvee mest en digestaat van biovergisting. Zouten en minerale bestanddelen worden niet afgescheiden vòòr de vergassing maar worden als integraal deel van de slurry door de installatie gevoerd. Het effluent dat na de reactie de installatie verlaat bevat alle mineralen en zouten. Deze zijn deels opgelost en deels als niet-oplosbaar neerslag. Het neerslag bevat nagenoeg alle fosfaat. Na filtratie resteert een fosfaat-arme oplossing die als kunstmestvervanger dienst kan doen. Een deel van de zouten slaat neer in de installatie tijdens bedrijf. Hiervoor is een techniek ontwikkeld waarmee deze zouten kwantitatief worden teruggewonnen als vaste stof zonder onderbreking van het vergassingsproces. Meer informatie over proeven met digestaat met deze techniek zijn opgenomen in bijlage II.

AFBEELDING 5

PILOT INSTALLATIE VAN SPARQLE EN JANSEN WIJHE



Deze drie clusters zijn op dit moment actief in de ontwikkeling van concepten voor superkritisch vergassen van slib. In het verleden heeft ook TNO veel onderzoek gedaan op dit onderwerp, maar heeft haar activiteiten op dit vlak afgebouwd. Recent is dit onderwerp binnen TNO door nieuwe mensen weer opgepakt, maar de beschikbare apparatuur is kleinschalig (5 l/h) en niet geschikt voor zuiveringsslib.

Verder voert Universiteit Twente onderzoeken uit naar superkritisch vergassen. Hierbij is ook wel eens slib vergast (Acelas, 2014). Het onderzoek is wat fundamenteeler van aard en er kan alleen op beperkte schaal onderzoek plaatsvinden, voornamelijk in batch autoclaven. Tenslotte heeft ook de Biomass Technology Group uit Twente ervaring met superkritisch vergassen in wisselende samenwerkingsverbanden, met onder andere TNO, Universiteit Twente en BTG.



# 3

## OPZET VAN HET ONDERZOEK

### 3.1 DOELSTELLING VAN HET ONDERZOEK

De eerder beschreven voorstudies laten zien dat er een interessant perspectief is voor het superkritisch vergassen van zuiveringsslib. De verdere ontwikkeling van de techniek vergt significante investeringen, bijvoorbeeld voor de realisatie van een demonstratie installatie. Anderzijds ontbreekt betrouwbare en objectieve informatie die als basis kan dienen voor het opstellen van massa en energie balansen, zodat er een grote mate van onzekerheid is omtrent de business case voor de techniek. Hoewel ook de ontwikkelende partijen werken aan pilot installaties ontbreekt ook bij hen nog ervaring met het verwerken van zuiveringsslib, zeker op het moment van start van het huidige onderzoek.

Doelstellingen voor het praktijk onderzoek superkritisch vergassen door STOWA waren de volgende:

- Verkrijgen van onafhankelijke informatie over massa en energie balansen;
- Op basis van deze informatie verbeteren van het inzicht in de business case;
- Versterken van de kennisontwikkeling voor superkritisch vergassen;
- Versnellen van de ontwikkeling voor superkritisch vergassen.

### 3.2 KEUZE VOOR KARLSRUHER INSTITUT OF TECHNOLOGY

Voor de uitvoering van het praktijk onderzoek heeft STOWA gekozen om samen te werken met de onderzoeksgroep Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) van het Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Deze onderzoeksgroep beschikt sinds 2003 over een relatief grote pilotinstallatie (de VERENA installatie) voor het superkritisch vergassen van biomassa stromen met een capaciteit van 50-100 l/h. Bovendien beschikt zij ook over een drietal benchscale opstellingen met een capaciteit van 100-200 ml/h. Geen van de Nederlands onderzoeksinstellingen kan op deze schaal onderzoek naar superkritisch vergassen van slib uitvoeren. Daarnaast beschikt KIT over goede analytische mogelijkheden en heeft KIT in eerder onderzoek ervaring opgedaan met vezelige biomassastromen en beschikt daarmee over unieke ervaring die in Nederland niet voorhanden was.

Op het moment van de voorbereiding van de proeven werkten Sparqle en Gensos wel aan de realisatie van proefinstallaties, maar de planning voor realisatie was onzeker en ervaring met het bedrijven van de pilots zou nog moeten worden opgedaan. Vanwege de complexe techniek mag verwacht worden dat de opstart van de pilots niet geheel probleemloos zou verlopen. Bovendien heeft onderzoek bij KIT het voordeel dat de resultaten onafhankelijk zijn en met alle partijen gedeeld kunnen worden. Hierdoor wordt geen van de ontwikkelende partijen onevenredig bevoordeeld door het onderzoek.

### 3.3 OPZET VAN DE PROEVEN

#### 3.3.1 INLEIDING

In overleg met KIT is gekozen voor een opzet waarbij eerst op een benchscale opstelling (de LENA installatie) ervaring met minimaal 15 verschillende proeven ervaring wordt opgedaan met het vergassen van slib. Doel van de benchscale proeven was inzicht te krijgen in de invloeden van de belangrijkste procesparameters, eventuele problemen met de voeding van slib en mogelijke problemen met verstopping van slib. Op basis van de ervaringen van de LENA proeven konden dan de condities voor de pilot schaal testen in de VERENA installatie worden vastgesteld.

#### 3.3.2 LENA OPSTELLING

Voor de benchscale proeven is gebruik gemaakt van de LENA opstelling van KIT (Afbeelding 6). In deze opstelling wordt het slib gevoed via een plunjer systeem. Het slib wordt in een cilinder ingebracht met een volume van 3,5 liter. Een hoge druk pomp brengt water onder druk en met dit water wordt via een plunjer in de cilinder het slib onder druk gezet en gevoed aan de installatie. Normaal gesproken wordt de installatie gevoed met een debiet tussen 100 en 200 ml/h.

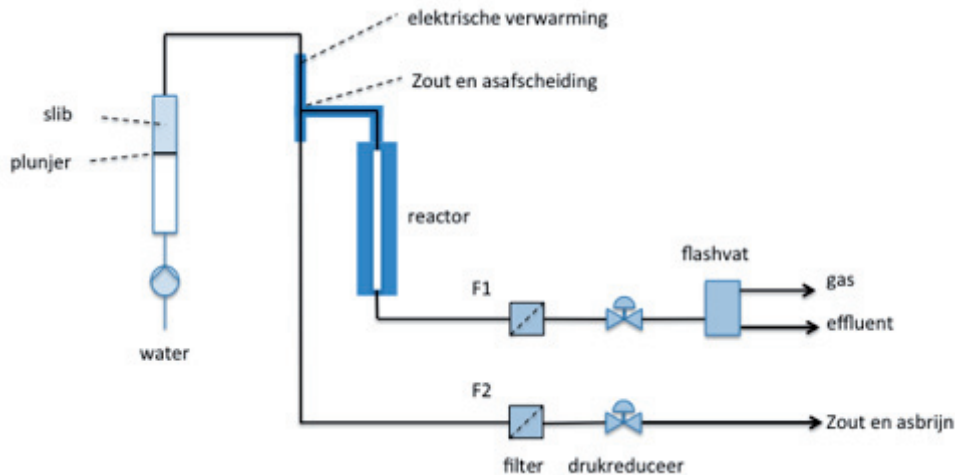
Het slib wordt eerst door een elektrische voorverwarmer geleid met een binnendiameter van 8 mm. Deze voorverwarmer kan het slib tot maximaal 500 °C verwarmen. In de voorverwarmer wordt het superkritisch punt overschreden. De temperatuur na de voorverwarmer is instelbaar tussen 400 en 500 °C. Bij de normaal gehanteerde debieten kan het slib in 30-50 seconden opgewarmd worden tot 450 °C.

Na de voorverwarming wordt in een T-stuk het zout en as afgescheiden van de voeding naar de reactor. Het voorverwarmde slib komt het T-stuk van boven binnen en verlaat het T-stuk via een zijbeen. Zout en as deeltjes verlaten door hun inertie het T-stuk via de onderkant. Periodiek wordt het zout afgelaten door het openen van een afsluiter. Uit een simpele zoutoplossing kan op deze manier ongeveer 70% van het zout worden afgescheiden. De zout en asbrijn wordt afgekoeld en wordt daardoor subkritisch, waardoor de goed oplosbare zouten weer in oplossing gaan. De afgekoeld brijn wordt door een filter geleid en daarna wordt de druk afgelaten via een drukreducer en wordt het filtraat opgevangen en gewogen.

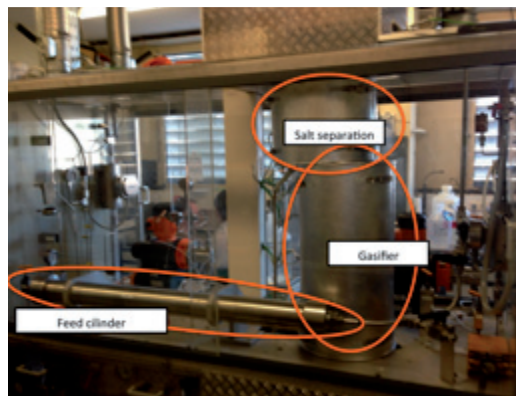
Na de afscheiding van zout en as wordt het slib via een dunne buis (interne diameter 2,1 mm) gevoed aan de reactor. De reactor bestaat uit een buis met lengte van 1,2 m en een interne diameter van 18 mm. De reactor wordt van buiten elektrisch verwarmd. In het eerste deel van de buis wordt het slib opgewarmd tot de vergassingstemperatuur. Typisch kost de verdere opwarming tot 600 °C circa 1 minuut. Alle tijd die het slib doorbrengt op een temperatuur groter dan 600 °C rekent KIT tot de verblijftijd in de vergassingsreactor. Voor de STOWA proeven zijn verblijftijden tussen 1,7 en 6,2 minuten gehanteerd.

Na de reactor wordt het effluent afgekoeld tot subkritische condities en daarna door een filter geleid. Na het filter wordt de druk afgelaten en wordt in een vat het gevormde gas van de vloeistof gescheiden. De gasproductie wordt gemeten met een gasmeter. De vloeistofproductie wordt gewogen.

AFBEELDING 6 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE LENA TESTOPSTELLING BIJ KIT



AFBEELDING 7 FOTO VAN DE LENA INSTALLATIE



### 3.3.3 VERENA OPSTELLING

De VERENA installatie is door KIT speciaal gebouwd voor onderzoek naar vergassing van slib onder superkritische omstandigheden. Afbeelding 8 geeft het schema van de installatie. De installatie heeft een maximale capaciteit van 100 kg/h en kan bedreven worden tot drukken van 35 MPa (350 bar) en temperaturen van maximaal 700 °C.

Voor de proeven met slib is het slib overgebracht in een IBC container. Vanuit deze IBC container werd het slib rondgepompt met een wormpomp. Een deel van het rondgepompte slib werd gevoed aan een hoge druk pomp die het slib op benodigde druk brengt. Via een leidingwerk met een interne diameter van 8 mm gevoed aan de voorverwarmer. Deze voorverwarmer verwarmt het slib door uitwisseling van warmte met het effluent uit de reactor. Na de voorverwarmer en voor de zoutafscheider is een indirecte elektrische verwarmers aanwezig om de temperatuur van de zout en asafscheiding te kunnen instellen.

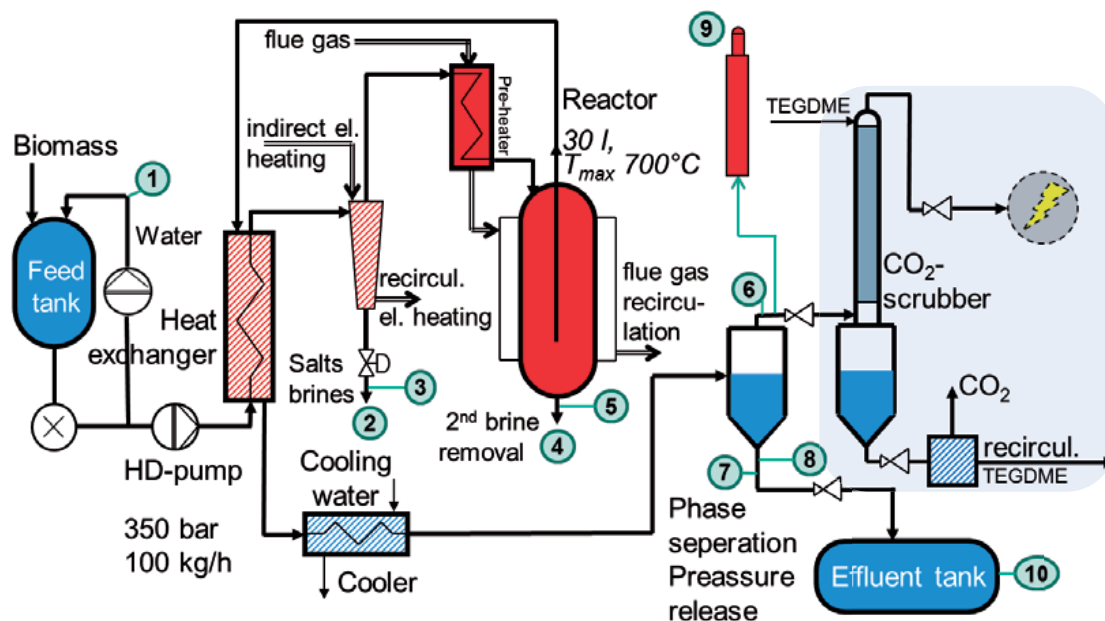
De afscheiding van zouten en assen vindt plaats in een hydrocycloon. Het afgescheiden zout wordt na afkoeling tot subkritische omstandigheden via een klepsysteem uit de installatie afgescheiden door deze kleppen gedurende enkele milliseconden te openen. Normaal wordt de brijn voor deze drukaflaat gefilterd om erosie van de kleppen te voorkomen. Vanwege het relatief hoge asgehalte van zuiveringsslib zijn voor de proeven met slib deze filters verwijderd.

Na afscheiding van zout en as wordt het slib verder verwarmd in een voorverwarmer. De verwarming vindt indirect plaats door warmteuitwisseling met hete rookgassen afkomstig van de verbranding van aardgas. Voor deze proeven met slib was de installatie voorzien van een nieuwe spiraalvormige voorverwarmer met een grotere capaciteit zodat eenvoudiger een vergassingstemperatuur van 650 °C kon worden bereikt. Na de voorverwarming wordt het slib gevoed aan de reactor met een totaal volume van 30 liter. De reactor wordt ook indirect verwarmd met rookgassen. In de bodem van de reactor bevindt zich een omkeerzone waar een deel van de vloeistof stil staat en eventuele as en zoutdeeltjes kunnen bezinken. Deze deeltjes worden periodiek afgelaten via een kleppensysteem vergelijkbaar met die van de zoutafscheiding.

Na de reactor wordt het effluent gekoeld door warmtewisseling met de slibvoeding en daarna nog met koelwater. In een flashvat wordt het effluent van druk afgelaten en vindt de scheiding plaats van gas en vloeistof. Het gasvolume en de samenstelling wordt continu gemeten. Bovendien kan het gas in gasflessen worden opgevangen.

De installatie beschikt ook over een gaswas systeem voor verwijdering van koolstofdioxide uit het gas. Dit systeem is tijdens de proeven met slib niet gebruikt.

AFBEELDING 8 PROCESSEMA VERENA INSTALLATIE VAN KIT



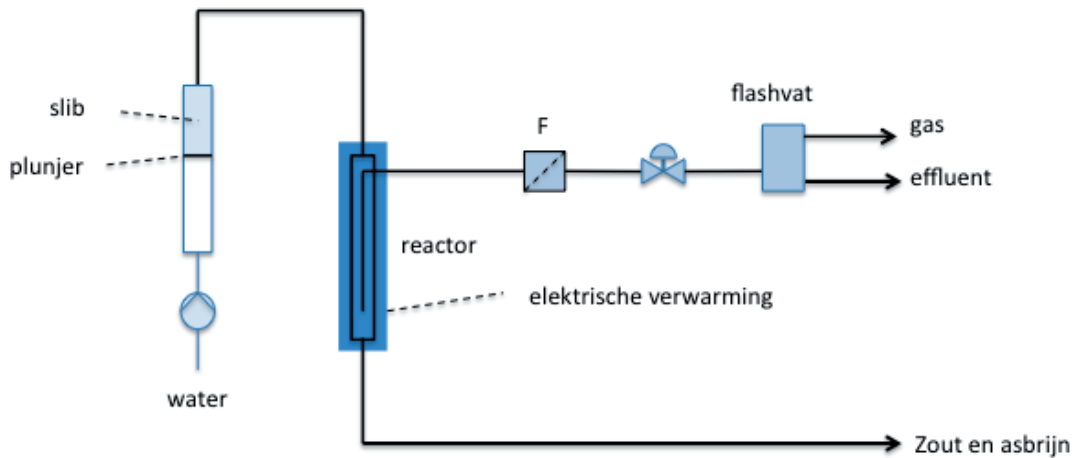
### 3.3.4 LAURA OPSTELLING

Na afloop van de VERENA testen is door KIT nog een aanvullende test uitgevoerd in hun LAURA opstelling. Dit is net als de LENA opstelling een bench scale opstelling. Het verschil met de LENA opstelling is dat deze opstelling geen zoutafscheiding voor de vergassing heeft. Omdat de resultaten van de LENA proeven en de VERENA proeven aanwijzingen gaven dat de afscheiding van zouten invloed heeft op de conversie is een aanvullende test uitgevoerd met deze opstelling.

De LAURA opstelling bestaat uit een cilindrische reactor die van boven gevoed wordt. Het slib wordt zonder voorverwarming van boven aan de reactor gevoed. In de reactor wordt het slib verwarmd tot de vergassingstemperatuur. Het effluent verlaat de reactor weer aan de boven-

kant via een dunne pijp die in het centrum van de reactor is aangebracht en tot onder in de reactor doorloopt. Zouten verzamelen zich in de bodem van het reactor vat en worden aan het eind van het experiment afgetapt.

AFBEELDING 9 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE LAURA TESTOPSTELLING BIJ KIT



### 3.3.5 SLIBKEUZE EN SLIBVOORBEHANDELING

Voor de LENA proeven zijn twee slibsoorten gebruikt: slib van de rwzi Oijen en slib van de rwzi Lelystad. Het slib van de rwzi Oijen is gekozen omdat waterschap Aa en Maas voor deze locatie werkt aan het ontwerp van een demonstratie installatie voor superkritisch vergassen in het kader van het Supersludge project.

De rwzi Oijen beschikt over een voorbezinking. De fosfaatverwijdering vindt chemisch plaats met behulp van aluminiumchloride. De rwzi heeft geen slibgisting. Omdat vooraf verwacht werd dat vooral verschillen in assamenstelling van invloed konden zijn op de testresultaten is ook gekozen voor het slib van de rwzi Lelystad. Deze zuivering maakt gebruik van biologische fosfaatverwijdering en heeft bovendien geen voorbezinking zodat ook hierdoor een belangrijk verschil wordt geïntroduceerd. De zuivering heeft net als Oijen geen slibgisting. Het slib van beide zuiveringen heeft derhalve een hoog gehalte aan organische stof zodat vergassen van dit slib leidt tot een gunstige gasproductie.

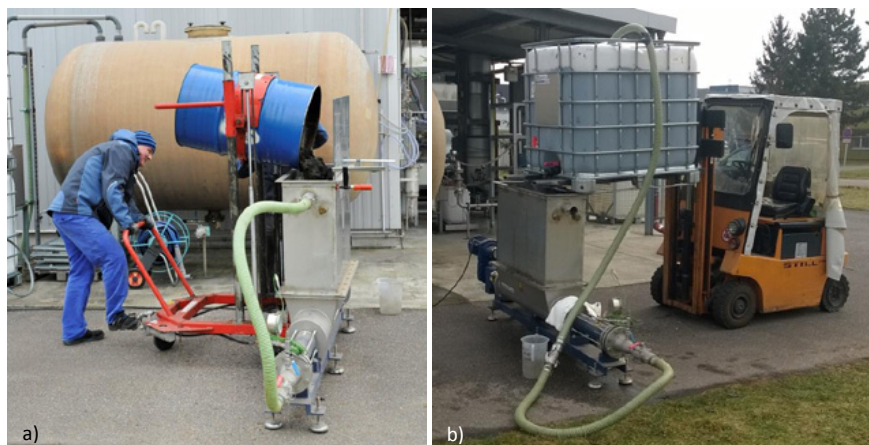
De proeven zijn gestart met slib van Lelystad omdat met dit slib vanwege het lage asgehalte de kans op verstoppingen het laagst werd ingeschat. Voordat het slib in de LENA proeven werd gebruikt heeft KIT het slib versneden en verdund met gedemineraliseerd water totdat het gewenste droge stof gehalte werd bereikt. Bovendien werd kaliumchloride aan het slib toegevoegd, omdat in de ervaring van KIT kalium de omzetting bevordert. Tenzij anders vermeld werd steeds 2500 mg K/l slib aan kaliumchloride toegevoegd.

Voor de LENA proeven is op de locatie het ontwaterde slib bemonsterd (5-10 kg per keer) en dit slib is per express koerier binnen 24 uur bij KIT afgeleverd. Na ontvangst heeft KIT het slib gekoeld bewaard. De bewaartermijnen varieerden tussen 2 en maximaal 26 dagen.

Beide VERENA proeven zijn uitgevoerd met slib van de rwzi Oijen omdat dit slib bij de LENA proeven de beste resultaten lieten zien. Oorspronkelijk was voorzien om de tweede VERENA proef met slib van Lelystad uit te voeren om, maar omdat de eerste proef niet volledig geslaagd was, is besloten de tweede proef ook met slib van Oijen uit te voeren.

Voor de VERENA proeven is een hoeveelheid ontwaterd slib van de rwzi Oijen opgevangen in drums van 200 liter. Aan deze drums is vervolgens ook een centraat toegevoegd zodat een slibconcentratie werd verkregen van ca. 15 %ds voor de eerste proef en 6 %ds voor de tweede proef. Bij ontvangst bij KIT werd het slib gehomogeniseerd door het slib goed te mengen. Bovendien werd het slib nog verder verdund (proef 1) en werd kaliumzout toegevoegd. Bij de eerste proef werd het slib ook versneden met een “micromill”.

AFBEELDING 10 VOORBEHANDELING VAN HET SLIB VOOR DE EERSTE VERENA PROEF



### 3.3.6 CONDITIES LENA TESTEN

Tabel 1 geeft een overzicht van de belangrijkste condities van de LENA testen. Bij de verschillende testen zijn met name de volgende parameters gevarieerd:

- Verblijftijd reactor (en daarmee ook de opwarmingsnelheid);
- Vergassingstemperatuur;
- Temperatuur zoutaf scheiding;
- Droge stof gehalte voeding.

TABEL 1 OVERZICHT CONDITIES LENA TESTEN. ARCERINGEN GEVEN SIGNIFICANTE VERANDERINGEN AAN TEN OPZICHT VAN DE VOORGAANDE TEST

Nr.	Slib	DS Voeding (ds%)	Temperatuur zoutaf scheiding (°C)	Temperatuur vergassing (°C)	Verblijftijd reactor (min)	Opmerkingen
Lelystad						
1		15,4	500	608	5,8	5000 mg/l K toegevoegd i.p.v. 2500 mg/l normaal
2		12,0	450	609	3,8	
3		13,4	450	649	5,4	
4		15,9	450	651	6,2	
5		12,5	450	653	2,7	
7		12,3	480	652	2,8	
8		12,6	480	619	2,8	
9		11,7	480	653	2,8	Minimale zoutaf scheiding
Oijen						
10		12,7	470	649	2,8	
11		12,0	460	655	1,7	
12		12,4	450	652	5,3	
13		8,6	450	653	2,9	
14		12,8	460	654	2,7	Geen K toegevoegd
15		13,4	400	653	2,7	
16		15,0	450	653	2,8	
17		17,4	460	648	5,4	

Alle proeven zijn uitgevoerd bij een constante druk van 280 bar omdat eerdere ervaringen van KIT lieten zien dat de druk geen grote invloed heeft op de vergassing. Bij alle proeven is kaliumzout toegevoegd (2500 mg K/l slib) omdat kalium in de ervaring van KIT de vergassing bevordert. Bij LENA proef 14 werd geen kalium toegevoegd. Deze proef liet echter snel verstoppingen zien zodat bij de verdere proeven de kaliumadditie werd gehandhaafd.

Bij LENA proef 9 is getracht de opstelling te bedienen met geen of minimale zoutafscheiding. Dit leidde echter snel tot verstoppingen zodat de zoutafscheiding toch nodig was om deze verstoppingen te voorkomen. Uiteindelijk werd bij deze proef ongeveer evenveel zout af gescheiden als bij de andere proeven.

### 3.3.7 CONDITIES VERENA TESTEN

Tabel 2 geeft een overzicht van de belangrijkste condities voor de VERENA testen. De condities voor de eerste VERENA test zijn gebaseerd op de resultaten van de LENA testen voor Oijen. Bij beide proeven is 2500 mg K toegevoegd per liter slib.

De tweede proef is uitgevoerd bij een iets lagere druk omdat de eerste proef liet zien dat de druk in het systeem sterk pulseerde door de voedingspomp waardoor de overdruk beveiliging van de pomp af te toe zorgde voor uitschakeling van de voedingspomp.

Bij de eerste proef was het niet mogelijk het slib te voeden zonder aanvullende voeding van verdunningswater. Daarom is er voor gekozen om bij de tweede proef te werken met een lager droge stof gehalte van het slib. Doordat de installatie bij de tweede proef zonder verdunningswater bedreven kon worden werd een iets langere verblijftijd verkregen.

TABEL 2 CONDITIES VERENA TESTEN

No.	Slib	Droge stof voeding (%ds)	Druk (bar)	Temperatuur zoutafscheiding (°C)	Temperatuur reactor (°C)	Verblijftijd reactor	Voeding slib (kg/h)	Voeding water (kg/h)
1	Oijen	11,8	280	470	665	1,8	45,3	11,7
2	Oijen	7,5	270	477	640	2,6	50,0	-

### 3.3.8 CONDITIES LAURA TEST

Tabel 3 geeft de procescondities die gehanteerd zijn tijdens de aanvullende test met de LAURA opstelling. Voor deze test zijn zo goed mogelijk vergelijkbare condities aangehouden als bij proef 13 op de LENA opstelling. Net als bij alle andere proeven is 2500 mg/l aan kalium toegevoegd.

TABEL 3 CONDITIE LAURA TESTEN

Nr.	Slib	DS Voeding (ds%)	Temperatuur zoutafscheiding (°C)	Druk (bar)	Temperatuur vergassing (°C)	Verblijftijd reactor (min)	Voeding (g/h)
LAURA	Oijen	9,1	450	280	655	2-3	440
LENA 13	Oijen	8,6	n.v.t.	280	653	2,9	421

# 4

## RESULTATEN

### 4.1 INLEIDING

Dit hoofdstuk beschrijft de belangrijkste resultaten van het proefprogramma voor superkritisch vergassen van slib. Om de leesbaarheid en interpretatie van de resultaten te bevorderen zijn niet alle gegevens opgenomen. Voor detail resultaten van de verschillende proeven wordt verwezen naar de volledige rapportage van KIT.

### 4.2 SLIBSAMENSTELLINGEN

Tabel 4 geeft een overzicht van de samenstelling van de slibmonsters die voor de proeven zijn gebruikt. Voor de LENA testen zijn verschillende slibmonsters gebruikt. Deze slibmonsters zijn voor de proeven door KIT verdund tot het gewenste droge stof gehalte voor de proef. Voor de VERENA testen is ontwaterd slib van de rwzi Oijen gebruikt en dit slib is vervolgens verdund met het centraat van dezelfde zuivering om te komen tot het gewenste droge stof gehalte voor de proef. Voor de eerste VERENA proef is het slib door KIT nog verder verdund.

### 4.3 LENA EN LAURA BENCHSCALE TESTEN

#### 4.3.1 OPERATIONELE ERVARINGEN

Tabel 5 geeft een overzicht van de operationele ervaringen met de LENA testen. Van de 17 testen verliepen er 9 testen zonder problemen. Bij 8 testen werden verstoppingen geconstateerd die zich uitten door een sterke toename van de drukval in het systeem. Bij de meeste van deze testen met verstoppingen konden toch voldoende gegevens worden verkregen over de invloeden van de procesparameters tijdens de stabiele fase.



TABEL 4 SAMENSTELLING SLIB GEBRUIKT VOOR DE LENA TESTEN

Parameter	LENA								LAURA	VERENA	
	1, 2	3, 4, 5	6, 7	8, 9	10, 11, 12	13, 14	15, 16	17	-	1	2
Test	1, 2	3, 4, 5	6, 7	8, 9	10, 11, 12	13, 14	15, 16	17	-	1	2
Herkomst	Lelystad						Oijen				
	% (voor verdunning)										
Droge stof	17,6	16,7	16,0	17,3	24,7	27,8	27,0	31,6	-	14 <sup>4</sup>	7,5 <sup>4</sup>
Gloeirest	19,9	19,4	20,0	18,4	22,5	20,8	22,5	15,9	23,9	20,2	24,3
	mg/g ds										
TC <sup>5</sup>	418	427	433	434	415	422	402	424	431	424	412
TIC <sup>5</sup>	n.a. <sup>2</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
TOC <sup>5</sup>	418	427	433	434	415	422	402	424	421	424	412
H	60	61	63	64	61	61	61	64	59	80	58
N	63	69	73	73	42	48	47	44	50	37	34
P	28	30	31	32	24	20	22	20	24	19	20
S	7	8	7	11	8	n.a.	9	7	n.a.	6	1
Ca	12	11	13	14	23	19	16	14	17	11	32
K	30 <sup>1</sup>	28 <sup>1</sup>	12	11	4	3	3	3	34 <sup>1</sup>	21 <sup>1</sup>	46 <sup>1</sup>
Mg	6	6	7	7	3	3	3	3	3	2	22
Na	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	4
Si	26	22	22	26	27	41	35	16	6	23	35
Al	6	5	5	6	12	13	12	9	15	10	7
	µg/g ds										
As	8	7	7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cd	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	n.a.
Cu	138	143	153	180	5600	40	590	450	550	317	1100
Pb	35	18	12	n.a.	110	n.a.	111	50	n.a.	54	n.a.
Zn	334	313	325	320	860	900	960	480	940	683	1260
Cr	22	20	18	n.a.	39	150	42	20	n.a.	37	34
Fe	5950	4410	3870	3800	13800	13600	20900	18500	17800	16500	24300
Mo	5	6	6	n.a.	n.a.	n.a.	15	8	n.a.	9	11
Ni	14	13	12	n.a.	n.a.	n.a.	24	14	n.a.	20	17
Cl	584	546	670	572	1910	2020	2830	2110	1350	5170	3780
Hg	0,4	0,5	0,6	0,3	0,3	n.a.	0,6	n.a.	n.a.	0,3	n.a.
	kJ/g ds										
HHV <sup>3</sup>	19,1	19,0	18,6	19,2	17,3	17,4	16,5	18,1	18,5	18,3	17,2

<sup>1</sup> K gehalte na additie van KHCO<sub>3</sub>. Alle andere kalium gehalten zijn voor additie van het kaliumzout.<sup>2</sup> n.a.: niet aangetoond<sup>3</sup> HHV = higher heating value, ofwel de bovenste verbrandingswaarde<sup>4</sup> Het ontwaterde slib is op de rwzi Oijen verdund met centraat tot het weergegeven droge stof gehalte.<sup>5</sup> TOC = TC - TIC. Detectielimiet voor TIC was 1 mg/kg ds.

TABEL 5 OVERZICHT OPERATIONELE ERVARINGEN LENA EN LAURA TESTEN (L= LAURA TEST)

Nr.	Duur stabiele fase (uren)	Verstopping	Total slibvolume (g)	Opmerkingen
Slib Lelystad				
1	2,8	Na 2,8 u	394	Verstopping in zoutafvoer
2	5,5	Geen	1174	
3	3,0	Geen	635	
4	0,4	Na 3,3 u	93	Hoog ds: 15,9. Verstopping in voorverwarmer en zoutafscheider
5	2,5	Na 4,9 u	1069	Verstopping in voorverwarmer
6	-	Na 0,8 u	-	Snelle drukopbouw
7	4,0	Geen	1670	Verstopping in de voorverwarmer en de reactor tijdens naspoelen met water
8	3,0	Geen	1236	
9	5,0	Geen	2115	Doel was de proef te bedrijven zonder zoutaf scheiding. Zonder zoutaf scheiding nam de drukval echter snel toe zodat toch zout afgescheiden moet worden. Met deze maatregel verliep de proef zonder verstopping.
10	3,9	Na 6,5 u	1657	
11	2,8	Geen	1402	
12	2,5	Geen	538	
13	4,0	Geen	1269	
Slib Oijen				
14	2,0	Na 2,3 u	861	Geen K toegevoegd. Na 2 u eerste verstopping. Na herstart redelijk stabiel maar met veel drukpieken en een relatief grote zoutaf scheiding.
15	3,0	Na 6,3 u	1290	Lage temperatuur zoutaf scheiding (400 °C)
16	2,0	Geen	846	Hoog ds: 15
17	2,0	Na 6 u	421	Hoog ds: 17,4. Lichte verstopping in zoutaf scheiding en tussen zoutaf scheiding en reactor.
L*	4	Geen	1760	

Vanwege het snelle optreden van verstoppingen bij hogere droge stof gehalten zijn de meeste proeven uitgevoerd met een droge stof gehalte tussen 11 en 13%. Hogere droge stof gehalten leidden bij Lelystad slib snel tot verstoppingen. Op het eind van de testserie zijn ook met Oijen slib hogere droge stof gehalten getest en daarbij kon bij deze slibsoort wel een stabiele bedrijfsvoering bereikt worden.

Proef 9 had tot doel de installatie zonder zoutaf scheiding te bedrijven, maar dit leidde tot een snelle toename van de drukval over het systeem. Deze drukval kon alleen worden weggenomen door de zoutaf scheiding toch te gebruiken. Uiteindelijk is tijdens deze proef evenveel zoutbrijn afgescheiden als bij andere proeven. Proef 14 werd uitgevoerd zonder kalium additie en bij deze proef werd al snel een verstopping geconstateerd. Na een herstart werd wel enige tijd stabiel gedraaid, hoewel er regelmatig drukpieken werden geconstateerd. De meeste verstoppingen werden aangetroffen in de zoutaf scheider en de voorverwarmer.

Door KIT zijn bij een aantal proeven (1, 4 en 7) de aangetroffen verstoppingen geanalyseerd met een EDX analyse onder een elektronenmicroscop. Deze verstoppingen bestonden vooral uit koolstof en zuurstof, maar bevatten ook elementen als P en S. Deze samenstelling wijst op verkoling van de slibdeeltjes als oorzaak voor de verstoppingen.

Proef 2 verliep zonder verstoppingen. Wel vond men na afloop aangekoekte deeltjes in de voorverwarmer. Deze deeltjes bestonden vooral uit koolstof en zuurstof, met ook elementen als P en S. In deze deeltjes werden echter ook hoge gehalten Ni en Cr aangetroffen, hetgeen wijst op corrosie van de installatie.

#### 4.3.2 CONVERSIE VAN DE ORGANISCHE STOF

Het vergassen van slib in superkritiek water heeft tot doel om de organische stof in het slib om te zetten in een energierijk gas. Een efficiënte omzetting naar gas zorgt voor een gunstige energie balans en maakt bovendien de verwerking van het effluent en het as/zout residu eenvoudiger.

Tabel 6 geeft een overzicht van de belangrijkste kentallen die informatie geven over deze conversie naar gas. Voor beide slibsoorten is ook het gemiddelde weergegeven van de vier testen met de beste omzetting. De getallen zijn gebaseerd op een analyse van de stabiele fase van de proeven. De tabel geeft de volgende parameters:

- **C-balans,  $Y_C$ :** de fractie van de koolstof in de voeding die is teruggevonden in het effluent, het zout en asresidu en het gas.
- **Gasproductie,  $Y_{gas}$ :** de fractie van de koolstof in de voeding die omgezet is naar gas. In het effluent en de zoutbrijn opgelost koolstofdioxide wordt meegeteld in de gasproductie. Carbonaten in het effluent en de zoutbrijn worden niet meegeteld in de gasproductie.
- **TOC conversie:** de fractie van de organische koolstof die afgebroken is in het proces. Voor de berekening van de conversie wordt de vracht aan organische koolstof in het effluent en de zoutbrijn gedeeld door de vracht aan organische koolstof in de voeding.
- **Koud gas efficiency, CGE:** de fractie van de verbrandingsenergie van de droge stof in de voeding die teruggevonden wordt in het gas. De verbrandingsenergie wordt uitgedrukt als de bovenste verbrandingswaarde. Bij de bovenste verbrandingswaarde wordt verondersteld dat de waterdamp die bij de verbranding ontstaat in vloeibare vorm aanwezig is. In de praktijk wordt bij verbrandingsprocessen stoom gevormd en de energie die hier bij vrij komt wordt uitgedrukt als de onderste verbrandingswaarde, ook wel stookwaarde. Het verschil tussen de onderste en bovenste verbrandingswaarde is de condensatiewarmte van het bij de verbranding gevormde water.

Alle vier de parameters zeggen iets over de omzetting, maar de koud-gas efficiency is het belangrijkste. Met vergassing wordt immers beoogd de chemische energie in het slib om te zetten in beter toepasbare chemische energie in gasvorm.

TABEL 6 OVERZICHT CONVERSIE VAN DE ORGANISCHE FRACTIE (STABIELE FASE)

Nr.	C-balans, YC (%)	Gasproductie, Ygas (%)	TOC conversie (%)	Koud gas efficiency, CGE (%)	Opmerkingen
Slib Lelystad					
1	30	28	99	38	verstopping
2	51	38	93	43	
3	66	53	97	62	
4	47	33	91	38	Verstopping, hele korte stabiele fase
5	81	64	95	71	Verstopping
7	78	64	97	72	
8	66	50	93	50	
9	81	68	98	77	
Gem	73	59	96	65	Gemiddelde 3, 7, 8, 9
Slib Oijen					
10	82	71	97	87	Verstopping
11	84	71	95	91	
12	86	76	98	93	
13	87	77	98	95	
14	75	63	95	65	Geen K toegevoegd
15	79	65	96	75	Verstopping
16	82	76	97	83	
17	58	49	97	60	
Gem	85	75	97	91	Gemiddelde 11, 12, 13, 16
LAURA	101	90 *	96	99 *	

\* de gasproductie is waarschijnlijk overschat door een meetfout in de gasmeter

De tabel laat zien dat voor beide slibsoorten een significant percentage van de koolstof in de voeding niet wordt teruggevonden in het gas, het effluent of de zoutbrijn. Deze getallen zijn gebaseerd op de periode dat de proef stabiel draaide. Hierdoor wordt koolstof dat zich ophoopt in de filters bijvoorbeeld niet meegenomen.

Door KIT is ook een balans gemaakt over de gehele proef. De resultaten van deze balans zijn weergegeven in Tabel 7 en vergeleken met de resultaten van alleen de stabiele fase. Deze vergelijking laat zien dat een significant deel van de koolstof (7-10%) in de filters terecht komt. Bovendien is de gasproductie over de gehele proef gezien 4-8% hoger dan wanneer deze alleen op de stabiele fase betrokken wordt. Mogelijk wordt dit veroorzaakt doordat de gasproductie in het begin nog op gang moet komen. Anderzijds kan de totale gasproductie over de totale proef ook overschat worden. De proef wordt namelijk beëindigd door over te gaan van de voeding van slib naar voeding van water. Hierdoor wordt het restant aan slib in de installatie bij lagere droge stof gehalten en waarschijnlijk bij gunstiger condities vergast.

TABEL 7 MASSABALANS VOOR KOOLSTOF VOOR DE STABIELE FASE EN VOOR DE GEHELE PROEF

Nr.	C-balans	Gas	C-balans	Gas	Effluent	Brijn	Filter zout	Filter effl.
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	Alleen stabiele fase				Totale proef			
Slib Lelystad								
1	30	28			geen data			
2	51	38	75	58	9	8	geen data	geen data
3	66	53	70	53	9	4	2	2
4	47	33			geen data			
5	81	64	78	53	19	2	2	3
7	78	64	98	72	12	0	11	4
8	66	50	92	61	14	4	9	3
9	81	68	107	81	16	3	5	1
Gem 3,7,8,9	73	59	92	67	13	3	7	3
Slib Oijen								
10	82	71	106	80	14	1	5	6
11	84	71	111	83	15	2	4	8
12	86	76	104	88	11	1	3	1
13	87	77	97	83	10	1	2	1
14	75	63	91	65	12	1	4	9
15	79	65	93	67	15	2	6	3
16	82	76	86	64	13	2	3	4
17	58	49	95	61	13	9	10	2
Gem 11,12,13, 16	85	75	100	79	12	1	3	4
LAURA	101* (91)	90* (80)	121 *	105 *	11	2	1	2

\* de gasproductie is waarschijnlijk overschat door een meetfout in de gasmeter. Waarde tussen haakjes is een schatting van de werkelijke waarde.

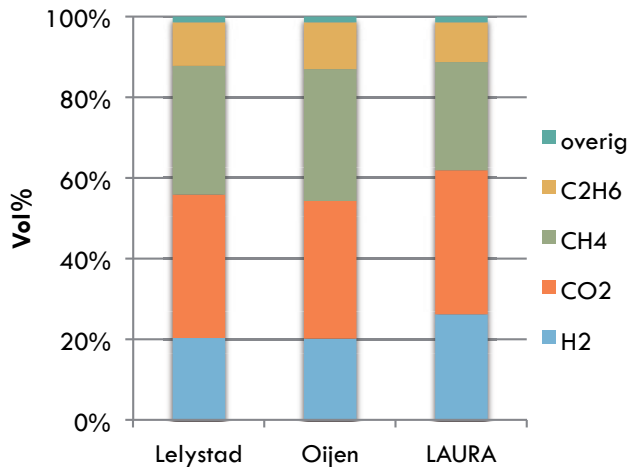
Gemiddeld is de conversie naar gas voor slib van Oijen beter dan voor slib van Lelystad en is de massabalans voor slib van Oijen beter te sluiten. De lagere conversie voor Lelystad slib lijkt deels te verklaren doordat gemiddeld meer koolstof in de zoutfractie (brijn en filter) wordt teruggevonden. Kennelijk heeft de slibaard invloed op de wijze van zoutafscheiding.

De resultaten van de LAURA proef laten een relatief grote gasproductie zien en bovendien wordt er meer koolstof in het gas aangetroffen dan er in de voeding aanwezig was. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een meetfout in de gasmeter van de LAURA opstelling. De LAURA opstelling is minder goed uitgevoerd dan de LENA opstelling waardoor er sterkere pulsaties zijn in de gasproductie. Deze pulsaties beïnvloeden de registratie van de gasmeter zodat deze meer gas aangeeft dan er in werkelijkheid is geproduceerd.

#### 4.3.3 GASPRODUCTIE EN GASSAMENSTELLING

De gegevens over de gasproductie en de gaskwaliteit van de LENA proeven zijn weergegeven in Tabel 8 en De gassamenstelling is relatief constant en bestaat voornamelijk uit waterstof, kooldioxide, methaan en ethaan (Afbeelding 11). Vanwege de relatief kleine gasproducties bij de LENA proeven zijn geen analyses uitgevoerd naar verontreinigingen als waterstofsulfide en ammoniak in het gas.

AFBEELDING 11 GEMIDDELTE GASSAMENSTELLING LENA PROEVEN VOOR SLIB VAN OIJEN EN LELYSTAD (BESTE 4 PROEVEN) EN DE GASSAMENSTELLING VAN DE LAURA PROEF (OIJEN SLIB)



De gevonden gassamenstelling heeft een onderste verbrandingswaarde van 21-23 MJ/Nm<sup>3</sup> en is vergelijkbaar met die van biogas van een slibgisting (STOWA 2011-16). De samenstelling is wel anders, met name door het hoge gehalte aan waterstof. De (bovenste) Wobbe index is bijvoorbeeld hoger: 25-26 MJ/Nm<sup>3</sup> voor dit gas en 20-22 MJ/Nm<sup>3</sup> voor biogas van een slibgisting.

De gasproductie van de proeven met Lelystad slib is lager dan bij de proeven met Oijen slib. Het slib van Lelystad bevat circa 4% meer organisch koolstof (zie ook Tabel 4) zodat dit slib juist meer gas zou moeten kunnen leveren. De hogere gasproductie van het Oijen slib is vooral het gevolg van een hogere conversie van de organische stof naar gas.

Proef 14 laat een afwijkende samenstelling zien: het gehalte waterstof is lager en het gehalte koolmonoxide neemt toe tot 5,6 vol% terwijl bij alle andere proeven juist zeer weinig koolmonoxide wordt gemeten. Dit is de enige proef waarbij geen kalium is toegevoegd en kennelijk heeft dit een grote invloed op de gassamenstelling.

De gassamenstelling van de aanvullende LAURA proef is vergelijkbaar met die van de LENA testen. Wel is hier het waterstof gehalte wat hoger en het methaan gehalte juist wat lager. Mogelijk is deze verschuiving het gevolg van een katalytisch effect van de zouten (bijvoorbeeld kalium) die in de LAURA opstelling niet worden verwijderd voor de vergassing.

TABEL 8 GASPRODUCTIE EN GASSAMENSTELLING VAN DE LENA PROEVEN

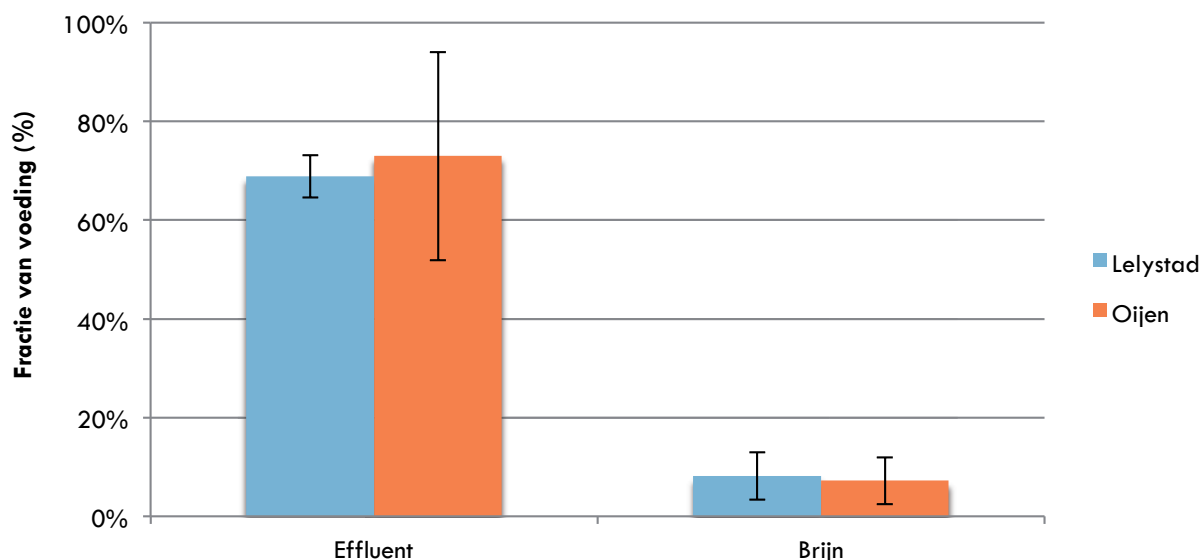
Nr.	Gas productie N l/g d.s.	H2 Vol%	CO Vol%	CO2 Vol%	CH4 Vol%	C2H4 Vol%	C2H6 Vol%	C3H6 Vol%	C3H8 Vol%	Opmerkingen
Slib Lelystad										
1	0,32	41	1,4	21	27	0,1	9	0,03	0,2	verstopping
2	0,32	22	0,2	32	32	0,5	11	0,3	1,4	
3	0,45	19	0,3	31	38	0,3	12	0,03	0,1	
4	0,33	29	0,5	31	31	0,2	8	0,01	0,03	Verstopping, korte stabiele fase
5	0,54	18	0,4	34	35	0,5	11	0,1	0,3	Verstopping
7	0,55	19	0,1	36	33	0,4	12	0,1	0,3	
8	0,45	22	0,5	41	25	0,9	8	0,6	1,5	
9	0,61	22	0,0	34	32	0,4	11	0,1	0,4	
Gem	0,52	20	0,2	36	32	0,5	11	0,2	0,6	Gemiddelde 3, 7, 8, 9
Slib Oijen										
10	0,57	17	0,2	33	35	0,6	13	0,2	0,5	Verstopping
11	0,58	20	0,5	30	34	0,9	12	0,5	1,0	
12	0,62	19	0,3	33	35	0,2	13	0,02	0,1	
13	0,73	27	0,2	33	28	0,3	10	0,1	0,4	
14	0,50	13	5,6	39	32	0,6	10	0,1	0,2	Geen K toegevoegd
15	0,51	16	0,5	37	34	0,5	11	0,1	0,4	Verstopping
16	0,59	14	0,4	41	33	0,5	11	0,1	0,3	
17	0,46	26	0,5	30	36	0,1	8	0,01	0,1	
Gem	0,63	20	0,4	34	33	0,5	12	0,2	0,5	Gemiddelde 11, 12, 13, 16
LAURA	-	26	0,4	36	27	0,3	10	0,2	0,7	

#### 4.3.4 MASSABALANSEN

Tabel 9 geeft de massabalans gegevens voor de proeven waarvoor deze gegevens beschikbaar zijn. Proef 1 heeft onvoldoende lang geduurd om hiervoor goede massabalans gegevens te verkrijgen. Bij proef 2 en 4 is de in de filters opvangen vaste stof niet gemeten.

Afbeelding 12 vergelijkt de resultaten voor de beste vier proeven van slib met respectievelijk Lelystad en Oijen. Tijdens de steady state wordt voor beide slibsoorten ongeveer 70% van voeding als het effluent opgevangen en ongeveer 7-8% in de zoutbrijn. Een deel van de massa (de organische stof) wordt omgezet in gas en een deel van massa (de gloeirest) verzameld zich in de filters.

AFBEELDING 12 GEMIDDELDE MASSABALANS GEGEVENS VOOR DE 4 BESTE PROEVEN MET SLIB VAN LELYSTAD (PROEF 3, 7, 8 & 9) EN OIJEN (PROEF 11, 12, 13, 16). DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARD AFWIJKING VAN DE 4 PROEVEN



TABEL 9 MASSABALANS GEGEVENS VOOR DE VERSCHILLENDE PROEVEN. STEADY STATE DATA, MET UITZONDERING VAN DE MASSA VAN DE RESIDUEN IN HET FILTER

Nr.	Voeding (g)		Uitgaand (g)		Residu in filter (g, droog)		
	Totaal	Droge stof	Gloeirest	Effluent	Brijn	Effluent	Brijn
Lelystad							
2	1174	141	28	566	404	-	-
3	635	85	17	417	96	1	15
4	93	15	3	33	20	-	-
5	1069	134	26	804	88	11	12
7	1670	206	41	1228	62	5	63
8	1236	156	29	801	86	5	65
9	2115	247	45	1512	150	3	36
Oijen							
10	1657	211	47	1119	96	48	33
11	1402	168	38	1081	59	38	76
12	538	67	15	270	64	5	25
13	1269	109	23	1269	28	21	22
14	861	110	23	501	53	47	30
15	1290	175	39	883	154	26	33
16	846	127	28	547	91	32	39
17	421	73	12	147	99	5	33

KIT heeft voor de verschillende elementen ook deelbalansen opgesteld voor de meeste proeven. Voor de detailgegevens wordt verwezen naar de detail rapportage van KIT. Aan de hand van 5 elementen (N, P, K, Fe en Si) zijn de belangrijkste trends te bespreken. Voor de vier beste proeven met slib van Oijen en Lelystad zijn de resultaten van deze massabalansen grafisch weergegeven in Afbeelding 13 tot en met Afbeelding 17. De relatieve verdeling van de elementen kan per proef sterk verschillen en daarom is in de afbeeldingen met foutenbalken de standaard afwijking voor deze 4 proeven weergegeven. Toch zijn er enkele duidelijke trends te zien.



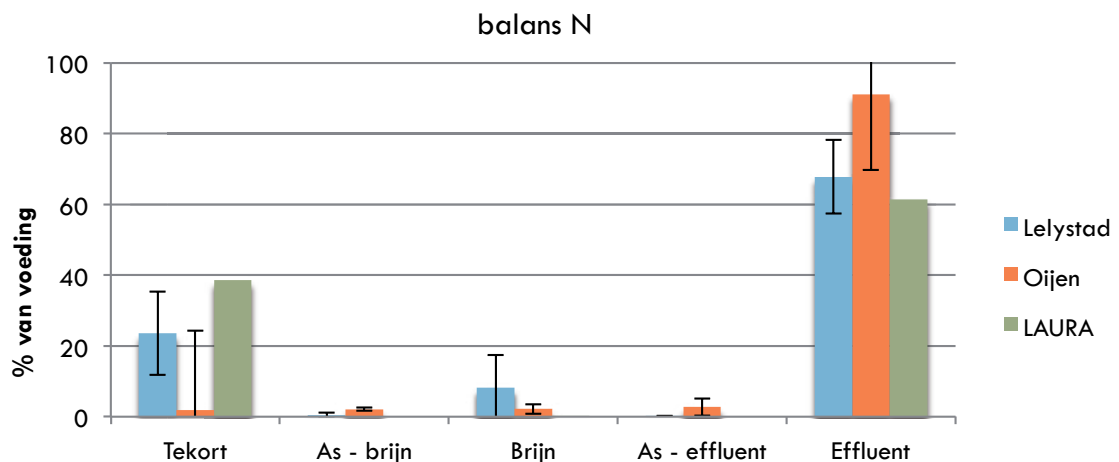
Het **stikstof** in het slib wordt voornamelijk omgezet in ammonium en dit ammonium wordt voornamelijk in het effluent aangetroffen. Bij de proeven met Lelystad slib wordt ook een deel in de zoutbrijn teruggevonden.

Het **fosfor** in het slib komt vooral in de as terecht en maar deels (10-12%) in het effluent. Een groot deel (ca. 30%) van het fosfor wordt niet teruggevonden. Opvallend is dat er bij Oijen slib veel meer fosfor wordt teruggevonden in de asrest die in het effluent filter wordt opgevangen. De verdeling die het element fosfor laat zien is vergelijkbaar voor de elementen **ijzer** en **silicium**. Ook van deze elementen wordt meer in het effluent filter opgevangen. Ook voor andere metalen wordt een vergelijkbare trend gevonden. Kennelijk wordt in de zoutafscheiding minder as afgescheiden bij Oijen slib dan bij slib van Lelystad.

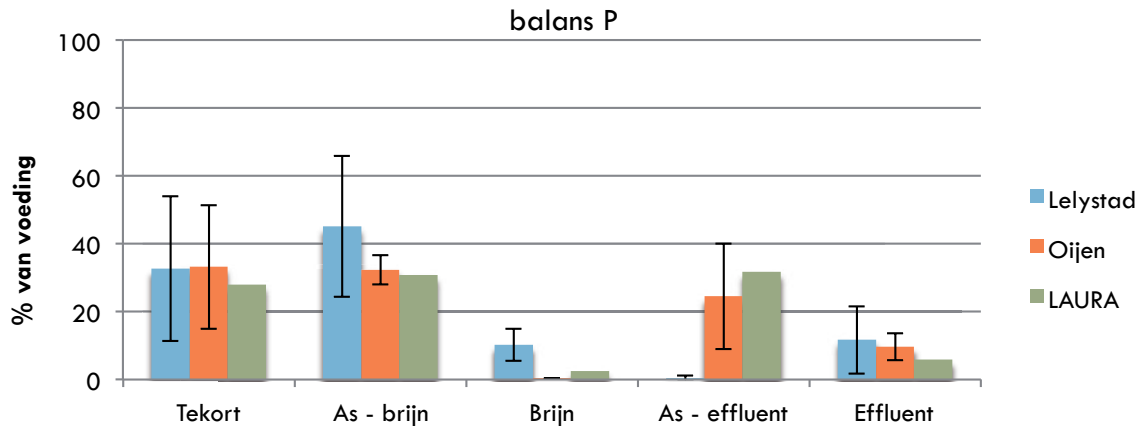
Van het element kalium wordt een groot deel teruggevonden in het effluent, voor Oijen slib gemiddeld iets meer dan bij slib van Lelystad. In de brijn uit de zoutafscheiding wordt bij de proeven met Lelystad slib ook meer kalium teruggevonden. Dit wijst er op dat de zoutafscheiding meer zout afscheidde bij de proeven met slib van Lelystad.

In de afbeeldingen is ook de verdeling voor de LAURA proef met Oijen slib weergegeven. De verdeling van de meeste elementen komt overeen met de verdeling voor de LENA testen met Oijen slib. De verdeling voor Si is niet opgenomen omdat er veel meer Si in de as werd aangetroffen dan in de voeding aanwezig was. De oorzaak hiervan is waarschijnlijk een afwijking in de analyse van het Si gehalte in het slib: het analyseresultaat was veel lager dan bij de andere proeven.

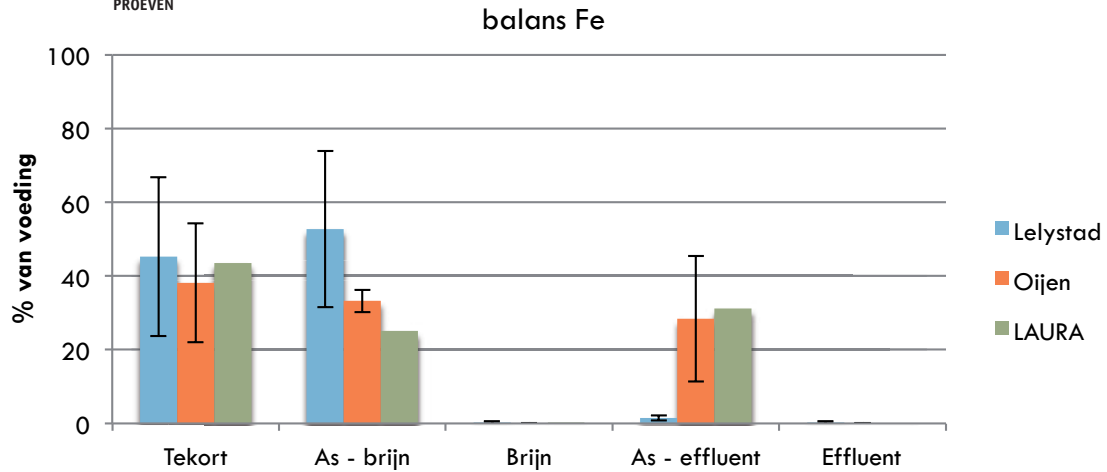
AFBEELDING 13 GEMIDDELDE MASSABALANS GEGEVENS VOOR N VOOR DE 4 BESTE PROEVEN MET SLIB VAN LELYSTAD (PROEF 3, 7, 8 & 9) EN OIJEN (PROEF 11, 12, 13, 16). OOK IS DE MASSABALANS VOOR DE LAURA PROEF OPGENOMEN. DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARD AFWIJKING VAN DE 4 LENA PROEVEN



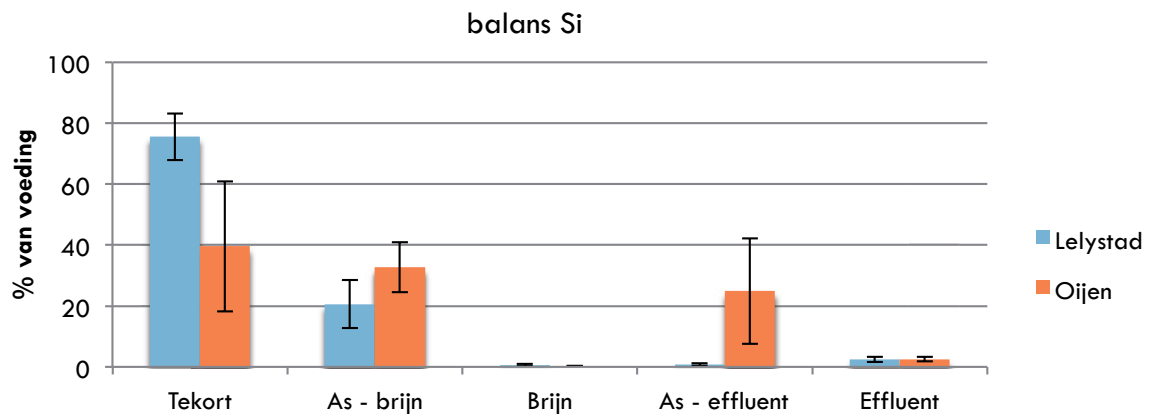
AFBEELDING 14 GEMIDDELDE MASSABALANS GEGEVENS VOOR P VOOR DE 4 BESTE LENA PROEVEN MET SLIB VAN LELYSTAD (PROEF 3, 7, 8 & 9) EN OIJEN (PROEF 11, 12, 13, 16). OOK IS DE MASSABALANS VOOR DE LAURA PROEF OPGENOMEN. DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARD AFWIJING VAN DE 4 LENA PROEVEN



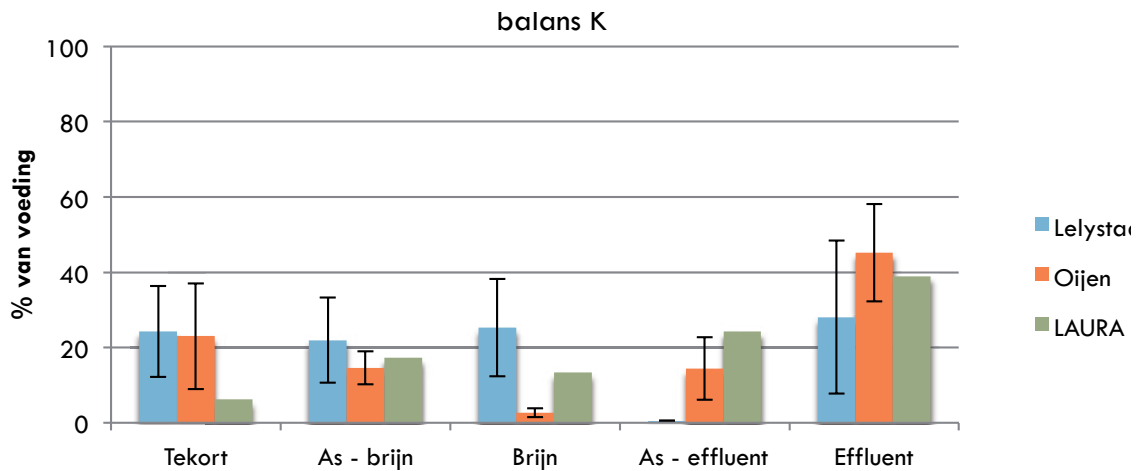
AFBEELDING 15 GEMIDDELDE MASSABALANS GEGEVENS VOOR FE VOOR DE 4 BESTE PROEVEN MET SLIB VAN LELYSTAD (PROEF 3, 7, 8 & 9) EN OIJEN (PROEF 11, 12, 13, 16). OOK IS DE MASSABALANS VOOR DE LAURA PROEF OPGENOMEN. DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARD AFWIJING VAN DE 4 LENA PROEVEN



AFBEELDING 16 GEMIDDELDE MASSABALANS GEGEVENS VOOR SI VOOR DE 4 BESTE PROEVEN MET SLIB VAN LELYSTAD (PROEF 3, 7, 8 & 9) EN OIJEN (PROEF 11, 12, 13, 16). DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARD AFWIJING VAN DE 4 PROEVEN



AFBEELDING 17 GEMIDDELDE MASSABALANS GEGEVENS VOOR K VOOR DE 4 BESTE PROEVEN MET SLIB VAN LELYSTAD (PROEF 3, 7, 8 & 9) EN OIJEN (PROEF 11, 12, 13, 16). DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARD AFWIJKING VAN DE 4 PROEVEN. OOK IS DE MASSABALANS VOOR DE LAURA PROEF OPGENOMEN. DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARD AFWIJKING VAN DE 4 LENA PROEVEN



Voor enkele proeven is getracht massabalansen op te stellen voor de zware metalen in het slib. De door KIT gebruikte analysemethoden hebben echter een hoge detectiegrens voor zware metalen. Bovendien is het vanwege de geringe vrachten erg lastig om een goed sluitende massabalans te maken. Met name voor Cu en Zn zijn voor een paar proeven massabalansen opgesteld. Deze balansen bevestigen het beeld dat de metalen vooral terug gevonden worden in de vaste stof in de filters in de zoutbrijn en het effluent.

#### 4.3.5 EFFLUENT SAMENSTELLING

Tabel 10 en Tabel 11 geven de belangrijkste resultaten voor de samenstelling van het effluent na de vergassing in de LENA installatie. De weergegeven waarden zijn steeds gemiddelden van 3 bemonsteringen tijdens de stabiele fase van de proef. In de meeste gevallen zat er ongeveer een uur tussen de verschillende bemonsteringen.

Voor een aantal proeven zijn door KIT monsters apart gehouden voor extra analyses door Aquon. Deze monsters zijn vooral geanalyseerd met de meetmethoden voor de organische belasting stikstof die gebruikelijker zijn voor waterschappen. De waarden zijn gemiddeld iets lager dan de door KIT geanalyseerde monsters. Dit komt omdat de Aquon monsters, verzamelmonsters over de hele proef zijn, waardoor de monsters wat verdund zijn met water als gevolg van opstart en stoppen van de installatie met water.

De analyses laten zien dat het afvalwater veel stikstof bevat, vooral in de vorm van ammonium. Nitraat en nitriet zijn ook door KIT geanalyseerd maar werden nauwelijks gedetecteerd. Bij een enkele proef werd wat nitraat aangetoond. Opvallend is dat de verschillende meetmethoden voor stikstof (TNb, NH<sub>4</sub>, Kj-N) niet tot eenduidige waarden leiden. Kennelijk worden een of meer van deze meetmethoden gestoord door componenten die in het effluent aanwezig zijn.

De organische stof in het afvalwater is redelijk goed biologisch afbreekbaar met BZV/CZV verhoudingen die rond 0,3 liggen. Op het effluent monster van proef 13 is ook een test uitgevoerd naar eventuele nitrificatie remming. Dit monster bleek sterk nitrificatie remmend: 100% bij een onverdund en 5x verdund monster, 90% bij een 10x verdunding en 80% bij een

50x verdunning. Ook op het effluent van de LAURA test is onderzoek gedaan naar de nitrificatie remming. Bij een verdunning van 10x was er nog sprake van 100% remming. Bij een verdunning van 50% was de remming 90%.

Verder laten de bepalingen voor de Phenolindex en de PAK zien dat het afvalwater aromatische verbindingen bevat. Naftaleen had bij verre de hoogste concentratie van de gevonden PAK-verbindingen. Het effluent monster van proef 13 is ook gescand op organische verbindingen met een GC-MS in het Wetsus laboratorium. Met deze scan werd de aanwezigheid van aceton, benzeen, toluen en aniline aangetoond. Vermoedelijk waren ook aromatische stikstofverbindingen zoals pyridine en pyrol in het monster aanwezig.

In het effluent van proef 14 werd een sterk verhoogde PAK concentratie gemeten. Bij deze proef was geen kalium gedoseerd. Bij alle andere proeven werd juist kalium toegevoegd om de vergassing te bevorderen. Zonder kalium werd er bij deze proef een lagere conversie bereikt en mogelijk leidde deze lagere conversie ook tot meer PAK verbindingen in het effluent. Opvallend is verder dat het effluent van de proeven met Oijen slib gemiddeld meer kalium, natrium en chloride bevat. Dit bevestigt de eerder besproken resultaten van de massabalansen dat de zoutafscheiding bij dit slib minder goed functioneerde dan bij de proeven met Lelystad slib.

**TABEL 10** EFFLUENT SAMENSTELLING VOOR DE PROEVEN MET SLIB VAN LELYSTAD TIJDENS DE STABIELE FASE. PROEF 1 EN 4 GAVEN GEEN STABIELE SAMENSTELLING EN ZIJN DAAROM NIET OPGENOMEN IN DE TABEL

Proef:	2	3	5	7	8	9	Gemiddeld 3,7,8,9	stdev
Droge stof voeding (%)	12,0	13,4	12,5	12,3	12,6	11,7	12,5	0,7
TC (mg/l)	7840	7950	10750	8030	9600	10010	8898	1062
TIC (mg/l)	5280	7800	7340	6300	6530	8060	7173	886
TOC (mg/l)	2570	1870	3420	1730	3070	1950	2155	617
TNb (mg/l)	6700	30700	7000	7200	6600	9300	13450	11558
NH <sub>4</sub> (mg/l)	9200	12700	13100	13000	11800	11700	12300	648
P-PO <sub>4</sub> (mg/l)	43	103	492	221	70	503	224	197
S-SO <sub>4</sub> (mg/l)	23	62	181	52	65	84	66	13
K (mg/l)	264	250	837	545	200	621	404	210
Na (mg/l)	7	7	16	7	4	9	7	2
Cl (mg/l)	22	225	24	28	27	27	27	99
Phenolindex (-)	340	265	501	249	527	337	345	128
Extra analyses uitgevoerd door Aquon (monster integrale proef)								
CZV (mg/l)					7600	4300	-	
BZV5 (mg/l)					2240	1510	-	
BZV/CZV ratio (-)					0,29	0,35	-	
N-Kj (mg/l)						6400	-	
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)					5500	6700	-	
PAK16 (ug/l)						130	-	

TABEL 11 EFFLUENT SAMENSTELLING VOOR DE PROEVEN MET SLIB VAN OIJEN TIJDENS DE STABIELE FASE

Proef	10	11	12	13	14*	15	16	17	LAURA	Gemiddeld 11,12,13, 16	stdev
Droge stof voeding (%)	12,7	12,0	12,4	8,6	12,8	13,6	15,0	17,4	9,1	12,0	2,6
TC (mg/l)	7640	6820	6180	3910	6770	8390	9040	7500	5000	6488	2111
TIC (mg/l)	5490	4460	5030	3060	3950	5770	6310	6700	3460	4715	1348
TOC (mg/l)	2140	2360	1150	840	2820	2620	2390	800	1440	1685	807
TNb (mg/l)	5600	8500	6800	3800	5800	7800	7400	6400	3400	6625	2011
NH <sub>4</sub> (mg/l)	8800	5600	9800	6600	6200	6500	12400	10400	-	8600	3103
P-P04 (mg/l)	304	301	109	188	55	233	217	66	171	204	79
S-S04 (mg/l)	177	82	55	38	135	148	146	23	29	80	47
K (mg/l)	1511	1373	755	1262	138	979	904	384	1417	1074	292
Na (mg/l)	19	24	10	6	25	12	26	5	35	17	10
Cl (mg/l)	56	50	40	50	78	77	107	144	53	62	31
Phenolindex (-)	508	511	235	134	437	520	579	326	328	365	214
Extra analyses uitgevoerd door Aquon (monster integrale proef)											
CZV (mg/l)	5300	8000	2200	2100	5700			3650	3100	4100	3378
BZV5 (mg/l)	1690	2110	670	>760	1880			1345	1350	1390	1018
BZV/CZV (-)	0,32	0,26	0,30	>0,36	0,33			0,37	0,44	0,28	0,03
N-Kj (mg/l)	5300	5300	4600		5000			5300	4000	4950	495
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	5500	4400	4200		4450			4550	3800	4300	141
PAK16 (ug/l)				470	27000	2			40800	-	

bij proef 14 is geen K toegevoegd aan het slib.

#### 4.3.6 AS SAMENSTELLING

De as uit het slib wordt in de LENA installatie afgevangen in de filters in de brijn van de zoutafscheiding en het effluent van de vergasser. Tabel 12 laat zien dat de as in de zoutbrijn bij de proeven met slib van Lelystad een veel hoger koolstof gehalte heeft dan bij de proeven met Oijen slib. Het koolstof gehalte van de as in het effluent van beide proeven is wel vergelijkbaar. Bij de proeven met Oijen slib verschillen de koolstof gehalten van de as en de brijn niet heel veel van elkaar, hoewel het koolstof gehalte in de as in het effluent meestal wel lager is dan de as in de brijn. De proef met de LAURA opstelling geeft een as met een nog veel lager koolstof gehalte.

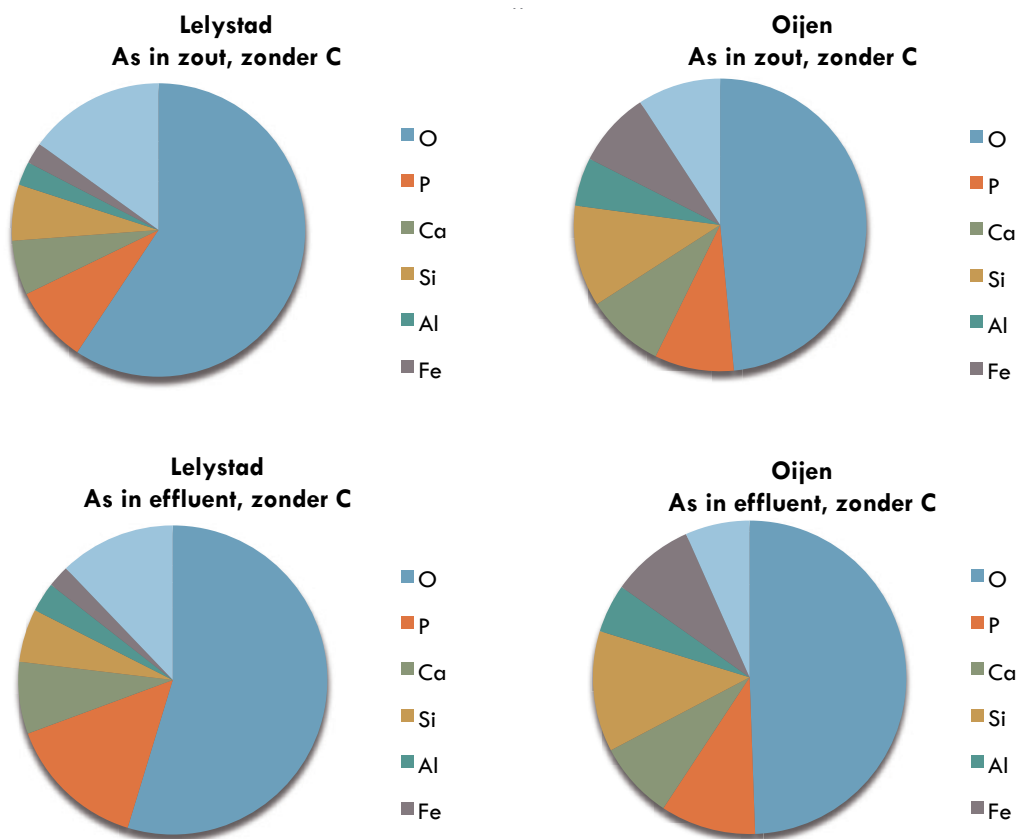
TABEL 12 TOTAAL KOOLSTOF GEHALTE IN DE AS NA SUPERKRITISCHE VERGASSING (LA=LAURA)

Proef:	3	5	7	8	9	Gemiddeld 3,7,8,9	stdev	10	11	12	13	14	15	16	17	La	Gemiddeld 11,12,13,16	stdev	
TC in as (g/kg as)				Lelystad				Oijen											
As in brijn	517	371	751	869	690	707	147	249	349	155	110	332	343	315	358	37	232	117	
As in effluent	132	240	250	252	220	214	56	219	180	137	201	208	248	169	276	80	172	27	

Afbeelding 18 geeft de hoofdsamenstelling van de assen voor de vier beste proeven met slib van Lelystad en Oijen. De samenstelling is weergegeven zonder de koolstof fractie omdat vooral deze fractie grote verschillen liet zien. De afbeelding laat zien dat de verdere hoofdsamenstelling van de assen niet veel van elkaar verschilt. Opvallend is vooral dat de as in het effluent van de proeven met slib van Lelystad gemiddeld meer fosfor bevat dan de as van de brijn. Bij de proeven met Oijen slib wordt juist weinig verschil gevonden in het fosfor gehalte tussen de as van het effluent en de brijn.

Verder valt op dat het zuurstof gehalte in de assen redelijk constant is, ondanks dat er grote verschillen in koolstofgehalte worden gevonden. Dit wijst erop dat het zuurstof vooral is gebonden in de anorganische matrix van de as en niet gebonden is aan de koolstof in de as.

AFBEELDING 18 GEMIDDELDE HOOFDSAMENSTELLING VAN DE ASSEN VAN DE BESTE 4 BESTE PROEVEN MET SLIB VAN LELYSTAD EN OIJEN. VANWEGE GROTE VERSCHILLEN IN KOOLSTOF GEHALTE ZIJN DE SAMENSTELLINGEN WEERGEGEVEN VOOR HET KOOLSTOF VRIJE DEEL VAN DE AS



#### 4.4 VERENA PILOT SCHAAL TESTEN

##### 4.4.1 OPERATIONELE ERVARINGEN

De VERENA testen waren bedoeld om gedurende langere tijd (maximaal 50 uur) continu slib te vergassen. Een dergelijke proef wordt uitgevoerd door KIT met een 3-ploegen dienst om een continue, bewaakte bedrijfsvoering mogelijk te maken.

De bedrijfsvoering van de installatie viel in de praktijk tegen waardoor bij de eerste proef maar 5,4 uur bij de tweede proef 7,7 uur stabiel kon worden vergast. De belangrijkste oorzaak voor het einde van de eerste proef was een hardnekkige verstopping in de verwarmers voor de vergasser. Door deze verstopping liep de druk op zodat uiteindelijk een breekplaat brak en de proef moest worden beëindigd.

De tweede proef moest beëindigd worden door een lekkage in dezelfde verw warmer tussen de zoutafscheider en de vergasser. Door de lekkage viel de druk weg in het systeem en moest de installatie worden afgezet.

De hoofdoorzaak voor het voortijdige einde van beide proeven lag bij beide proeven in de beschreven verw warmer. Deze verw warmer was voor deze proeven nieuw geïnstalleerd door KIT. Voor de vervanging was de vergassingstemperatuur in de VERENA installatie gelimiteerd tot 620 C. Met de nieuwe voorverw warmer kon een temperatuur van 650 C bereikt worden.

Na de eerste proef is de installatie door KIT schoongemaakt met hoge druk reinigers. Bij de opstart van de installatie voor de tweede proef met water werd echter bij het bereiken van de vergassingstemperatuur (650 C) een verstopping geconstateerd, nog voordat slib was gevoed.

Door afkoelen van de installatie tot subkritische omstandigheden kon deze verstopping verholpen worden. In overleg met STOWA is de start van de tweede proef na deze constatering toch uitgesteld. Wel heeft KIT de installatie vervolgens meer dan 24 uur bedreven op vergassingstemperatuur met water en ethanol om de installatie te reinigen. De tweede proef is vervolgens enkele weken later uitgevoerd met deze gereinigde installatie.

Naast de beschreven hoofdproblemen werden bij de testen ook enkele kleinere problemen ondervonden. Het verloop van beide testen is in Tabel 13 en Tabel 14 in meer detail beschreven.

Op hoofdlijnen lieten de VERENA testen de volgende praktische problemen zien.

Er waren problemen met het **voeden van het slib**. Door het rondpompen van het slib, biologische activiteit en wellicht het toevoegen van kaliumcarbonaat vormden zich *bellen* in het slib. Deze bellen maakte voeding van het slib lastig omdat zij de dichtheid verlaagden. Met name bij de tweede proef waren er ook problemen met vezels of haren die een probleem vormden voor de pomp. Bij de eerste proef trad dit probleem niet op, waarschijnlijk omdat dit slib met een micromill vermalen was.

De drukval over het systeem was hoger dan normaal vanwege de **hoge viscositeit van het slib**. Door de hoge viscositeit waren er veel drukpieken in het systeem, waardoor bij de slibvoeding overdrukbeveiligingen snel werden aangesproken.

Door de vorming van **afzettingen** (fouling) nam bij beide proeven de drukval over het systeem zodanig toe dat het nodig was om de slibvoeding te stoppen om te trachten de afzetting met water weg te spoelen. Spoelen met water was enigszins succesvol voor het verlagen van de drukval, maar vergde veel tijd. Bij de eerste VERENA proef concentreerde de drukval zich in de voorverw warmer. In de tweede proef nam de drukval over de hele installatie geleidelijk toe. De **afvoer van zout** van de cycloon en de reactor was problematisch. De zoutafscheiding vindt plaats door gedurende milliseconden een ventiel te openen. Hierdoor wordt de druk van de zoutbrij zeer snel afgelaten waardoor zeer hoge snelheden over het ventiel worden bereikt. Bij eerdere proeven ving KIT vaste delen voor dit ventiel af met een filter om het ventiel te beschermen tegen erosie. Vanwege het hoge asgehalte van slib was dit voor deze proeven niet haalbaar. Hierdoor was er sprake van zeer snelle erosie van de zittingen in het ventiel. Doordat de zoutafscheiding redundant was uitgevoerd kon het ventiel inline vervangen worden.

Voor de tweede proef had KIT de drukverlaging beperkt door het zout op te vangen in een vat onder druk. Dit zorgde voor minder erosie, maar deze was nog steeds significant.

Door **teervorming** in het effluent van de vergasser ontstonden verstoppingen in de afvoer van effluent, met name bij de tweede test. Ook in het productgas werd teer aangetroffen.

Na afloop van de tweede proef is door KIT de voorverwarmer ontmanteld en geïnspecteerd. Deze voorverwarmer was voorafgaand aan de proeven voor STOWA nieuw geïnstalleerd in de VERENA installatie. De inspectie na de proeven liet zien dat de wanddikte gedurende de proeven was afgenomen van 3,2 mm naar 2,1 mm. Volgens KIT is deze sterke afname van de wanddikte de oorzaak van een scheur van 40 mm in de pijp waardoor de tweede VERENA proef voortijdig moest worden afgebroken. Dit deel van de installatie ondervond tijdens de proeven de hoogste temperatuur en vermoedelijk is de corrosie van dit installatiedeel de belangrijkste bron van corrosie producten die in de installatie werden aangetroffen. De voorverwarmer is gemaakt van Incoloy alloy 625 en op basis van deze ervaringen raadt KIT gebruik van deze legering sterk af. Ook andere Mo bevattende legeringen worden afgeraden door KIT.

TABEL 13 VERLOOP VAN DE EERSTE VERENA PROEF

Tijdstip	Activiteit
9/2/15 8:00	Opstart opwarmen installatie (60 C/uur) met 59 kg/h water bij 250 bar
9/2/15 12:00	Verhogen voeding tot 75 kg/h
9/2/15 17:25	Druk opgevoerd tot 280 bar
10/2/15 6:00	Start zoutafscheiding (470 C bij de zout afscheider, 660 C in de vergasser)
10/2/15 9:10	Start voeding slib
10/2/15 9:55	Stop voeding slib vanwege diverse problemen: werking fakkel, lekkage bij de zoutafscheiding,, breuk slang in de slibvoeding. Voeding met water: 70 kg/h
10/2/15 13:00	Start voeding slib (ca. 48 kg/h). Bijmengen met water (10 kg/h) bleef nodig om drukoverschrijdingen in de slibvoeding te voorkomen.
10/2/15 22:00	Tot deze tijd een geleidelijke drukopbouw over het systeem, met name in de voorverwarmer voor de vergasser. Om 22:00 werd besloten de slibvoeding te stoppen om te trachten de verstopping weg te spoelen met water.
10/2/15 23:00	Een drukpiek in het systeem zorgt voor een breuk in een veiligheidsbreekplaat. Dit betekende het einde van de proef.



TABEL 14 VERLOOP TWEEDE VERENA PROEF

Tijdstip	Activiteit
3/5/15 22:00	Start opwarmen (60 C/uur) met 50 kg/h water bij 250 bar
4/5/15 5:10	Start zoutafscheiding
4/5/15 6:55	Verhogen druk naar 275 bar
4/5/15 16:17	Start voeding van slib
4/5/15 17:10	Verstopping in zoutafvoer van de cycloon, voeding slib gestopt. Voeding met water 50 kg/h
4/5/15 17:15	Zoutleiding ontstopt, hervatten voeding slib, maar slibpomp geeft geen slib door haren in de pers en aanzuigkleppen van de pomp
4/5/15 21:35	Slibpomp gerepareerd, maar kan slechts 18 kg/h water voeden. Totale watervoeding 50 kg/h.
4/5/15 22:00	Herstart voeding met slib, maar weer gestopt vanwege een verstopping in de zoutafvoer van de cycloon.
5/5/15 0:37	Herstart voeding met slib, maar voedingsdebiet fluctueerde sterk. Vanwege drukvariaties in het systeem werd de druk verlaagd van 275 bar naar 270 bar.
5/5/15 1:34	Slibpomp geeft bijna geen slib meer. Voeding met water: 50 kg/h. Veel schuim in slibcontainer door recirculatie over de container.
5/5/15 2:45	Slibpomp definitief gestopt. Kleppen in de pomp weer schoongemaakt (perszijde).
5/5/15 3:48	Hernieuwde slibvoeding: 40 kg/h slib, 10 kg/h water
5/5/15 6:10	Weer problemen met de slibvoeding
5/5/15 8:44	Slibvoeding nu met pomp P103 i.p.v. P108. Slibvoeding 50 kg/h, geen water meer.
5/5/15 9:26	Stop slib en watervoeding vanwege problemen met niveau in de gasafscheider in het effluent: verstopping door teevorming.
5/5/15 10:51	Start water voeding en herverwarmen
5/5/15 15:45	Start slibvoeding met bijmenging van water
5/5/15 16:21	100% slibvoeding, 50 kg/h – start steady state
5/5/15 20:05	Zoutafvoer van vergasser verstopt --> geen consequenties voor de bedrijfsvoering
6/5/15 0:07	Vanwege langzaam oplopende drukval over het systeem: slibvoeding verlaagd naar 25 kg/h en bijvoeding met water met 25 kg/h om zo vervuiling weg te spoelen.
6/5/15 1:03	Eind voeding slib, start spoelen met water om drukval te verlagen. Na enige tijd is ook de temperatuur verlaagd tot boven 500 C om oplossen van de verstoppingen te bevorderen.
6/5/15 19:00	Na langdurig spoelen neemt de drukval zodanig af dat besloten wordt om de installatie weer op te warmen ten einde de slibvoeding te herstarten. Bij het bereiken van een temperatuur van 630 C valt de druk in het systeem weg door een lekkage in de verwarmers tussen de cycloon en de vergasser: einde proef.

#### 4.4.2 CONVERSIE VAN DE ORGANISCHE STOF

De conversie van de organische stof in gas tijdens de VERENA testen was lager dan bij vergelijkbare testen met slib van Oijen in de kleinschaligere LENA installatie. Tabel 15 geeft de resultaten voor de stabiele fase en Tabel 16 de massabalans over de gehele proef. De TOC conversie en de fractie koolstof die in het effluent werd aangetroffen was wel vergelijkbaar met de resultaten van de LENA proeven. Gemiddeld werd echter wel meer koolstof teruggevonden in de brijn en de as uit de zoutafscheiding.

TABEL 15 OVERZICHT CONVERSIE VAN DE ORGANISCHE FRACTIE VOOR DE VERENA PROEVEN VOOR DE STABIELE FASE

	C-balans, $Y_c$ (%)	Gasproductie, $Y_{gas}$ (%)	TOC conversie (%)	Koud gas efficiency, CGE (%)
LENA				
Lelystad, gemiddelde proef 3, 7, 8 en 9	73	59	96	65
Oijen, gemiddelde 11, 12, 13, 16	85	75	97	91
VERENA				
Proef 1, Oijen slib	70	54	90	61
Proef 2, Oijen slib	77	57	87	66

TABEL 16 MASSABALANS VOOR KOOLSTOF VOOR DE STABIELE FASE EN VOOR DE GEHELE PROEF

Nr.	C-balans, $Y_c$ (%)	Gasproductie $Y_{gas}$ (%)	Effluent (%)	Brijn zout afscheiding (%)	As in brijn (%)	As effluent (%)	Brijn reactor (%)
LENA							
Lelystad, gemiddelde proef 3, 7, 8 en 9	92	67	13	3	7	3	-
Oijen, gemiddelde 11, 12, 13, 16	100	79	12	1	3	4	-
VERENA							
Proef 1, Oijen slib	75	54	12	5	3	-	1
Proef 2, Oijen slib	76	54	7	8	6	-	1

KIT heeft alleen voor de stabiele fase de TOC conversie berekend. Deze conversie is vrij hoog, maar zal de daadwerkelijke conversie overschatten. In de berekening van de conversie wordt organisch koolstof dat in de filters achter blijft namelijk niet meegenomen.

#### 4.4.3 GASPRODUCTIE EN GASSAMENSTELLING

Bij de VERENA installatie komt er op vier plaatsen in de installatie gas vrij dat apart wordt ingezameld. De belangrijkste gasstroom is het productgas dat ontstaat als de druk wordt afgelaten van het effluent dat uit de vergasser wordt gelaten. Doordat de gas scheiding bij een hogere druk plaatsvindt dan bij de LENA proeven bevat dit product gas minder koolstofdioxide en heeft het een hogere stookwaarde (LHV: 26,5-27,6 MJ/Nm<sup>3</sup>).

Na de eerste gasscheiding wordt de druk in een tweede stap nog verder afgelaten en dan ontstaat een arm gas dat vooral rijk is aan koolstofdioxide (arm gas effluent). Dit gas heeft een stookwaarde (LHV) van ca. 7 MJ/Nm<sup>3</sup>. Ook bij het afdrukken van de druk van de zoutafscheiding voor de vergassing komt gas vrij (arm gas zoutafscheiding). Ook dit gas heeft een arme samenstelling (LHV ca. 8-11 MJ/Nm<sup>3</sup>) en bevat vooral koolstofdioxide. Tenslotte wordt in de VERENA installatie zout en as afgelaten uit de vergassingsreactor (arm gas reactor aflat). Dit gas vertoont meer overeenkomsten met het product gas en heeft een redelijk hoge stookwaarde (21-22 MJ/Nm<sup>3</sup>), hoewel het wel meer koolstofdioxide bevat. De arme gasstromen vertegenwoordigen een groot deel van de massa, maar niettemin bevat het productgas voor beide VERENA proeven ongeveer 85% van de totale verbrandingswaarde van het geproduceerde gas.

De gewogen gemiddelde gassamenstelling van alle gasstromen samen komt overeen met de gassamenstelling van de LENA proeven (Tabel 17). Ook nu bestond het gas voornamelijk uit waterstof, methaan, koolstofdioxide en ethaan. Het gas van de tweede VERENA proef wijkt iets af: het bevat minder methaan en ethaan en juist meer waterstof en koolstofdioxide.

Tijdens de stabiele fase was de totale specifieke gasproductie respectievelijk 0,45 (proef 1) en 0,50 NI/g droge stof (proef 2). Deze gasproductie is lager dan de gasproductie van de LENA proeven (0,52 NI/g voor Lelystad slib en 0,63 NI/g voor Oijen slib).

TABEL 17 GASSAMENSTELLING VAN DE VERENA PROEVEN (TOTALE PROEF)

Nr.	H <sub>2</sub> Vol%	CO Vol%	CO <sub>2</sub> Vol%	CH <sub>4</sub> Vol%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Vol%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Vol%	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Vol%	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Vol%	Aandeel in totale gasproductie (massa%)
LENA proeven									
Lelystad, gemiddelde proef 3, 7, 8, 9	20	0,2	36	32	0,5	11	0,2	0,6	
Oijen, gemiddelde 11, 12, 13, 16	20	0,4	34	33	0,5	12	0,2	0,5	
VERENA proeven									
Proef 1, Oijen slib									
Product gas	19	2	24	40	1	14	0,1	0,2	66%
Arm gas effluent	11	0,3	65	11	0,3	2	0,0	0,0	22%
Arm gas reactor aflat	17	1	35	33	0,2	11	0,0	0,1	9%
Arm gas zoutafscheiding	13	8	68	6	1	2	2	1	4%
<b>Gemiddeld</b>	<b>17</b>	<b>2</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>0,5</b>	<b>11</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	
Proef 2, Oijen slib									
Product gas	30	2	18	34	1	14	1	1	51%
Arm gas effluent	14	0,0	73	11	0,3	2	0,1	0,1	41%
Arm gas reactor aflat	27	2	31	28	1	11	0,2	1	2%
Arm gas zoutafscheiding	38	2	44	11	1	2	1	0	2%
CO <sub>2</sub> in TEGDME	-	-	100	-	-	-	-	-	4%
<b>Gemiddeld</b>	<b>24</b>	<b>1</b>	<b>37</b>	<b>26</b>	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>0,4</b>	<b>1</b>	

Omdat bij de VERENA proef meer gas geproduceerd werd dan bij de LENA proeven zijn ook aanvullende analyses uitgevoerd naar eventuele verontreinigingen van het gas (Tabel 18). Deze meetresultaten zijn slechts indicatief omdat ook bij de VERENA proef de schaalgrootte beperkt is. Door ophoping of adsorptie in de installaties kunnen concentraties van verontreinigingen lager uitvallen. Met name voor Hg is dit een groot risico. De meetresultaten geven in ieder geval aan dat rekening moet worden gehouden met de aanwezigheid van aromatische teerverbindingen en waterstofsulfide in het gas. Naast de weergegeven verbindingen zijn er ook indicaties gevonden voor de aanwezigheid van andere aromatische verbindingen als xylenen, ethylbenzeen, styreen en indeen. Verder zal ook rekening gehouden moeten worden met de aanwezigheid van Hg in het gas.

TABEL 18 OVERZICHT VAN AANVULLENDE ANALYSES VAN HET PRODUCT GAS

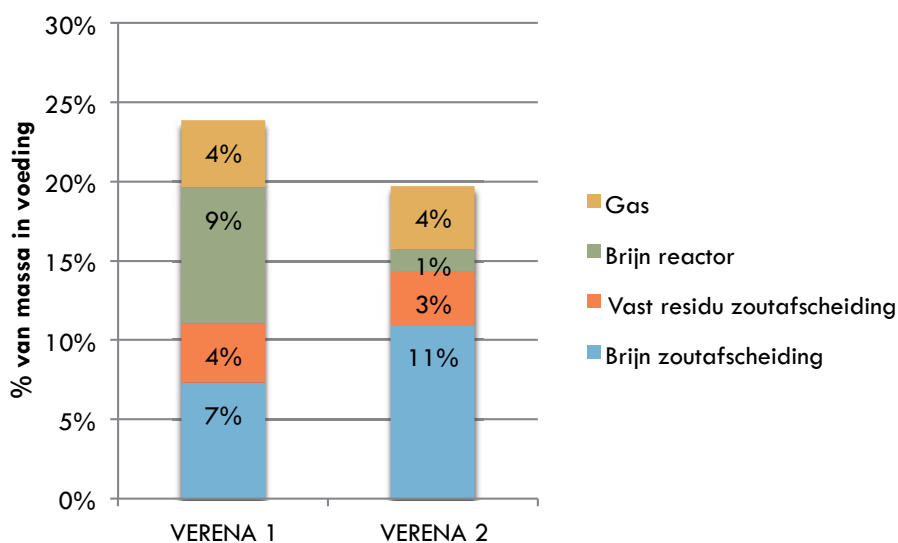
Nr.	Eenheid	Proef 1		Proef 2			
		Meting 1	Meting 2	Meting 1	Meting 2	Meting 3	Meting 4
Teer analyse							
Benzeen	mg/Nm <sup>3</sup>	1538	3223	3774	2540	-	-
Tolueen		744	2305	835	664	-	-
Naftaleen		0,9	2,3	258	268	-	-
Overige componenten							
H <sub>2</sub> S	ppm	1000	-	22	43	16	44
NH <sub>3</sub>	ppm	< 1	-	< 1	-	-	-
Hg	µg/Nm <sup>3</sup>	6	2	3	-	-	-

#### 4.4.4 MASSABALANSEN

Afbeelding 19 vergelijkt de relatieve massa's van de belangrijkste uitgaande stromen met de massa die gevoed is aan de VERENA installatie. Voor de eerste proef werd slib gevoed met een droge stof gehalte van 9,4% (inclusief verdunningswater) en bij de tweede proef werd slib gevoed met een droge stof gehalte van 7,5%. Het hogere droge stof gehalte uit zich in een grotere productie van brijn en vast residu. De afbeelding laat verder zien dat er bij de tweede proef nauwelijks brijn uit de reactor werd afgevoerd. Dit werd veroorzaakt door problemen met de afsluiters voor het afvoeren van deze brijn. Daarentegen werd wel meer brijn afgevoerd via de zoutafscheiding voor de vergasser.

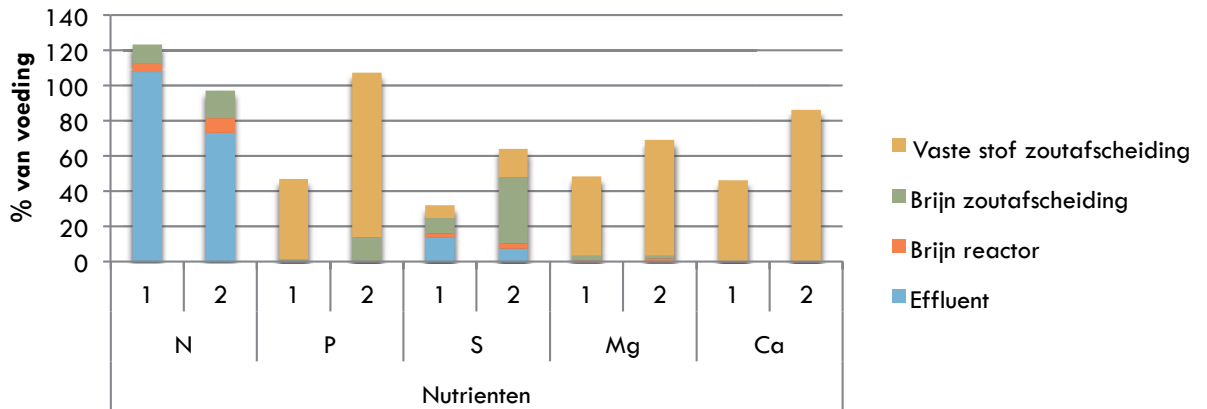
De totale massa aan vast residu die in de zoutbrijn werd teruggevonden bedroeg respectievelijk 155% (proef 1) en 185% (proef 2) van de massa gloeirest in het gevoede slib. Dit vaste residu bevatte echter ook nog water en kool. Asbepalingen door KIT lieten zien dat dit vaste residu respectievelijk 43 en 76% van de gloeirest in de voeding bevatte. Een groot deel van de as werd dus niet teruggevonden.

AFBEELDING 19 OVERALL MASSABALANS VOOR DE VERENA PROEVEN. WEERGEGEVEN IS DE BALANS VOOR DE STABIELE FASE VAN DE PROEF. DE EFFLUENT PRODUCTIE IS NIET WEERGEGEVEN OMDAT DEZE NIET IS GEMETEN

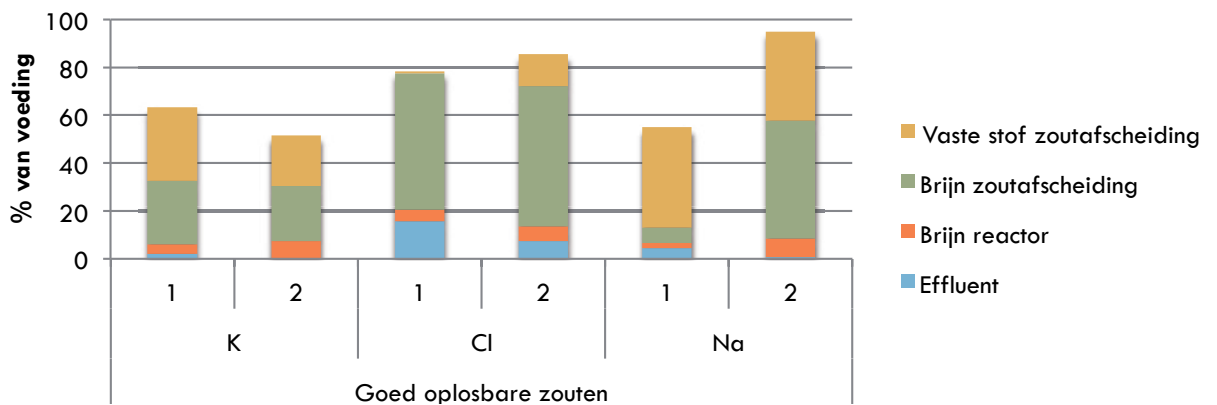


Afbeelding 20 tot en met Afbeelding 23 geven een beeld van de verdeling van enkele belangrijke elementen over de verschillende uitgaande stromen uit de VERENA installatie. De afbeeldingen laten zien dat stikstof net als bij de LENA proeven niet wordt omgezet en voornamelijk in het effluent wordt aangetroffen. Elementen zoals fosfor, magnesium, calcium en metalen die makkelijk slecht oplosbare verbindingen vormen worden bij de VERENA proef voornamelijk in de vaste stof van de zoutaf scheiding terugvonden. In vergelijking met de LENA proeven werd er nauwelijks vaste stof in het effluent of in de reactor teruggevonden. Dit wijst erop dat de zout en asaf scheiding in de VERENA installatie effectiever was dan bij de LENA testen. Dit blijkt ook uit de massabalans voor de goed oplosbare elementen (kalium, natrium en chloor). Bij de LENA proeven met Oijen slib werd bijvoorbeeld gemiddeld meer dan 40% van het kalium teruggevonden in het effluent en bovendien werd bij Oijen slib meer kalium aangetroffen dan bij de proeven met Lelystad slib. Bij de VERENA proeven wordt juist nauwelijks kalium in het effluent aangetroffen. Bij beide proeven werd verhoudingsgewijs zeer veel Cr, Ni en Mo in de uitgaande stromen aangetroffen, met name bij de tweede VERENA proef. Dit wijst op sterke corrosie van de metalen delen in de installatie.

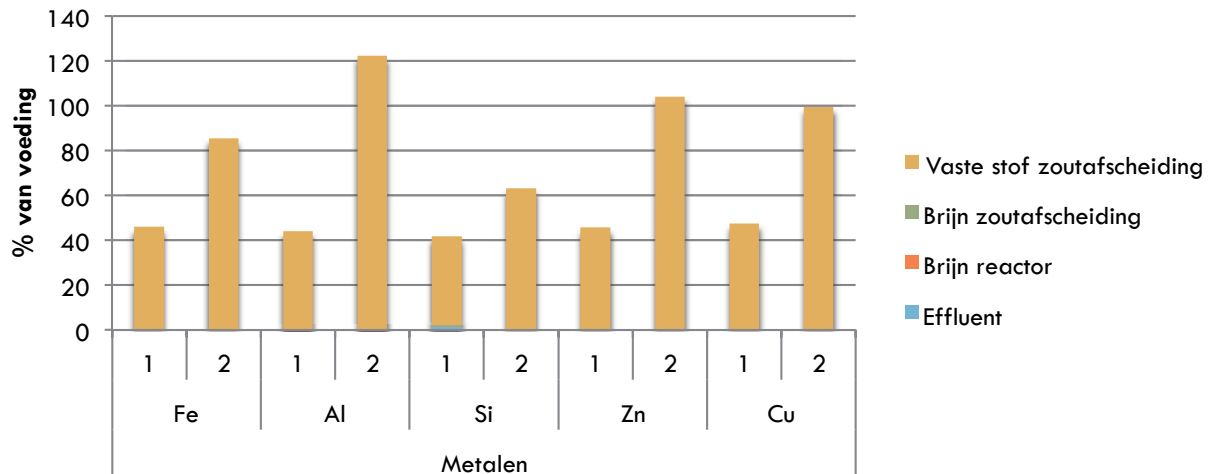
AFBEELDING 20 VERDELING VAN DE MASSA VOOR DE NUTRIËNTEN N, P, S, CA EN MG. K IS OPGENOMEN IN EEN APARTE FIGUUR MET OPLOSBARE ZOUTEN (1 = EERSTE VERENA PROEF, 2 = TWEEDE VERENA PROEF)



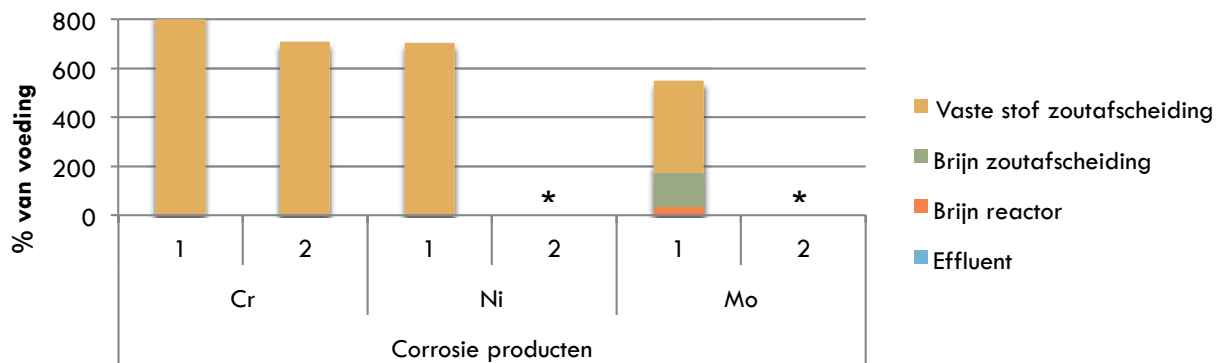
AFBEELDING 21 VERDELING VAN DE MASSA VOOR GOED OPLOSBARE ELEMENTEN (1 = EERSTE VERENA PROEF, 2 = TWEEDE VERENA PROEF)



AFBEELDING 22 VERDELING VAN DE MASSA VOOR ENKELE BELANGRIJKE METALEN (1 = EERSTE VERENA PROEF, 2 = TWEEDE VERENA PROEF)



AFBEELDING 23 VERDELING VAN DE MASSA VOOR ENKELE CORROSIE PRODUCTEN (1 = EERSTE VERENA PROEF, 2 = TWEEDE VERENA PROEF). \* BIJ DE TWEEDE PROEF WERDEN ZEER HOGE NI EN MO GEHALTES AANGETROFFEN (NI: 23000% VASTE STOF ZOUTAFSCHEIDER, 1500% BRIJN REACTOR; MO: 3400% VASTE STOF ZOUTAFSCHEIDER, 5600% BRIJN ZOUTAFSCHEIDER, 42000% BRIJN REACTOR)



#### 4.4.5 EFFLUENT SAMENSTELLING

De concentratie aan organische stof en stikstof in het effluent van de twee VERENA testen vertoont veel overeenkomsten met de samenstelling van het effluent van de LENA testen (Tabel 19) rekening houdend met de verschillen in concentratie van de voeding.

Opvallend is met name de lagere concentratie aan fosfor en kalium in het effluent. Dit wijst op een betere zout en asaf scheiding bij de VERENA proeven, zoals ook besproken is bij de resultaten van de massabalansen in paragraaf 0.

Door Aquon zijn aanvullende analyses uitgevoerd op effluent monsters die door KIT ter beschikking zijn gesteld aan STOWA. De biologische afbreekbaarheid van deze monsters is vergelijkbaar met de LENA testen. Opvallend zijn wel de lagere concentraties aan CZV en BZV in het monster van de tweede VERENA test. Deze lagere concentraties passen niet bij de TOC waarden die door KIT zelf zijn bepaald en suggereren daarom dat dit monster sterker verdund is dan de monsters die door KIT zijn geanalyseerd.

Met name bij de eerste VERENA test zijn hele hoge PAK concentraties aangetroffen in het effluent. Bij de tweede test was de concentratie lager en meer in lijn met de resultaten van de LENA testen. Toch is de concentratie nog steeds wel hoog. De phenolindex van het effluent van de VERENA proeven is wel vergelijkbaar met de LENA testen. Het effluent van de VERENA

is verder net als bij LENA test 13 sterk nitrificatieremmend: 100% bij een verdunning van 50x bij de eerste proef en 20% bij een verdunning van 10x bij de tweede proef. De analyse resultaten voor PAK en nitrificatieremming laten een groot verschil zien tussen de eerste en de tweede VERENA test. In de voorgaande paragraaf is beschreven dat het effluent monster van de tweede proef voor analyses door Aquon mogelijk sterker verdund was. Ook wanneer rekening gehouden wordt met een dergelijke verdunning zijn de resultaten voor de eerste VERENA proef slechter dan bij de tweede VERENA proef. Er is geen goede verklaring te geven voor deze verschillen. Beide proeven zijn op een andere manier beëindigd en wellicht heeft dit invloed gehad op de resultaten.

Tenslotte is het gehalte van de meeste zware metalen in het effluent aan de lage kant. De totale vracht aan metalen is echter laag zodat het niet zeker is dat er een stabiele situatie was. Door accumulatie van metalen in de installatie kunnen de effluentconcentraties laag uitvallen.

Opvallend zijn de hoge concentraties Ni, Mo en Cd in het effluent van de tweede proef. De hoge concentraties Ni en Mo wijzen op corrosie of erosie van de installatie. Ook bij de eerste proef worden deze metalen gemeten, maar in lagere concentraties. Deze concentraties zijn nog wel hoger zijn dan te verwachten is op basis van de samenstelling van het gevoede slib. Voor de hoge Cd concentratie is geen duidelijke verklaring.

**TABEL 19** OVERZICHT ANALYSERESULTATEN EFFLUENT SAMENSTELLING VERENA PROEVEN EN VERGELIJKING MET DE BESTE RESULTATEN VAN DE LENA PROEVEN

	Eenheid	LENA				VERENA			
		Lelystad		Oijen		Proef 1		Proef 2	
		(proef 3,7,8,9)		(proef 11, 12, 13,16)		gemiddeld	stdev	gemiddeld	stdev
		gemiddeld	stdev	gemiddeld	stdev	gemiddeld	stdev	gemiddeld	stdev
Droge stof voeding	%	12,5	1	12,0	3	9,4		7,5	
TC	mg/l	8898	1062	6488	2111	5541	695	3623	98
TIC	mg/l	7173	886	4715	1348	3023	451	2425	102
TOC	mg/l	2155	617	1685	807	2517	383	1227	49
TNb	mg N/l	13450	11558	6625	2011	3872	356	2749	62
NH4	mg N/l	12300	648	8600	3103	5377	792	3340	267
P-PO4	mg P/l	224	197	204	79	1	2	0	0,1
S-SO4	mg S/l	66	13	80	47	58	18	2	1
K	mg/l	404	210	1074	292	49	14	10	4
Na	mg/l	7	2	17	10	4	0,4	10	6
Cl	mg/l	27	99	62	31	83	4	-	
Phenolindex	-	345	128	365	214	309	31	247	23
Aquon analyses									
CZV	mg/l			4100	3378	5320		710	
BZV5	mg/l			1390	1018	1550		260	
BZV/CZV ratio				0,28	0,03	0,29		0,37	
N-Kj	mg N/l			4950	495	4700		-	
NH4-N	mg N/l			4300	141	3600		500	
PAK16	ug/l					87100		1031	
Cr	ug/l					<50		1200	
Ni	ug/l					1300		83000	
Cu	ug/l					120		92	
Zn	ug/l					120		<50	
As	ug/l					<25		<25	
Mo	ug/l					27		1650000	
Cd	ug/l					<5		2100	
Sb	ug/l					<5		<5	
Pb	ug/l					<10		<25	
Hg	ug/l					2,1		<0,2	

#### 4.4.6 ASSAMENSTELLING

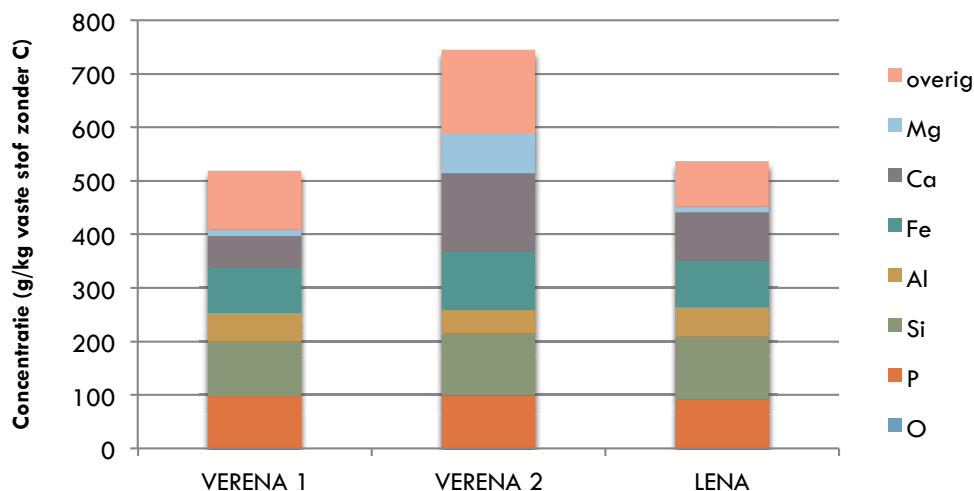
Het koolstof gehalte in de as van de VERENA proeven was vergelijkbaar met de as van de LENA proeven die met Oijen slib zijn uitgevoerd. Het gehalte was zelfs iets lager. In tegenstelling tot de LENA proeven werd bij de VERENA proeven nauwelijks vaste stof in het effluent of in de afvoer van de reactor gemeten.

TABEL 20 KOOLSTOF IN DE AS VAN DE VERENA PROEVEN VERGELEKEN MET RESULTATEN VAN DE LENA PROEVEN

Proef	TOC in as in brijn (g/kg vaste stof)	TOC in as in effluent (g/kg vaste stof)
LENA proeven		
Lelystad, gemiddelde 3,7,8,9	707	214
Oijen, gemiddelde 11,12,13,16	232	172
VERENA proeven		
Proef 1, Oijen	137	Geen as gevonden
Proef 2, Oijen	118	Geen as gevonden

Bij de eerste VERENA proef was de samenstelling van de koolstofvrije fractie van de as goed vergelijkbaar met de as die bij de LENA proeven in de zoutbrijn werd gevonden. De as van de tweede proef bevatte opvallend hogere gehalten aan Ca en Mg. De overige hoofdcomponenten (Al, P, Si) hadden wel een vergelijkbare concentratie.

AFBEELDING 24 SAMENSTELLING VAN DE AS IN DE ZOUTBRIJN UIT DE ZOUTAFSCHEIDING (VOOR OIJEN SLIB). DE MEETWAARDEN ZIJN UITGEDRUKT PER KG VASTE STOF ZONDER KOOLSTOF



#### 4.4.7 WARMTEWISSELING

Bij de VERENA proef wordt voor de opwarming van het slib in een warmtewisselaar warmte uitgewisseld met het effluent dat de vergasser verlaat. Hierdoor kon met deze test ook een indruk gekregen worden van de haalbaarheid van een goede warmtewisseling. Een goede warmtewisseling is niet alleen van belang voor een energie-efficiënte bedrijfsvoering, maar heeft ook invloed op de opwarmnelheden en daarmee op eventuele koolvorming tijdens de vergassing.



Tabel 21 vat de procesgegevens samen die informatie geven over de mate van warmtewisseling tijdens de VERENA proef. Volgens KIT bedroeg het warmtewisselend oppervlak  $0,99 \text{ m}^2$  aan de binnenkant zijde van de voeding en  $1,8 \text{ m}^2$  aan de zijde van het effluent. Het verschil in oppervlakte wordt veroorzaakt door de wanddikte en de straal van de pijp.

TABEL 21 GEGEVENS VAN DE WARMTEWISSELING BIJ DE TWEE VERENA PROEVEN

Voeding	Ingaand				Uitgaand			
	Debiet (kg/h)	Temp. in (°C)	Temp. uit (°C)	Warmte overdracht (kW)	Debiet (kg/h)	Temp. in (°C)	Temp. uit (°C)	Warmte overdracht (kW)
Water	75	13	433	56	63	611	28	59
Slib, proef 1	57	14	397	42	46	611	54	43
Slib, proef 2	50	30	398	37	43	608	61	40

Door KIT is op basis van deze gegevens een inschatting gemaakt van de gemiddelde warmteoverdracht coëfficiënt in deze warmtewisselaar. Deze berekening is relatief complex doordat de warmtecapaciteit van de stromen in de warmtewisselaar niet constant is waardoor de normale berekeningen op basis van een logaritmisch temperatuurverschil niet opgaan. Voor de condities met water berekent KIT een gemiddelde warmteoverdracht coëfficiënt van  $860 \text{ W/m}^2/\text{K}$ . Voor de twee proeven met slib was de warmteoverdracht significant lager, respectievelijk  $330 \text{ W/m}^2/\text{K}$  en  $320 \text{ W/m}^2/\text{K}$ . Dit kan komen door vervuiling van de warmtewisselaar, maar ook door verschillen in viscositeit tussen slib en water waardoor het stromingsprofiel anders is en daardoor ook de warmteoverdracht.

## 5

## EVALUATIE

## 5.1 INVLOED SLIBSOORT

De keuze van de slibsoort blijkt een belangrijke invloed te hebben op de resultaten van de proeven in de LENA installatie. Tabel 22 vat de belangrijkste verschillen in de eindresultaten samen. De proeven met slib van Lelystad laten een duidelijk lagere conversie naar gas zien. Bovendien blijkt het moeilijk om de massabalans voor koolstof te sluiten. Dit kan erop wijzen dat meer koolstof in de installatie is achtergebleven. Verder valt op dat de zout en asafscheiding bij Lelystad slib beter functioneert dan bij proeven met Oijen slib. Bij proeven met Oijen slib wordt er significant meer as en goed oplosbare zouten (zoals K) in het effluent aangetroffen.

TABEL 22

BELANGRIJKSTE VERSCHILLEN TUSSEN SLIB VAN LELYSTAD EN OIJEN BIJ DE LENA PROEVEN

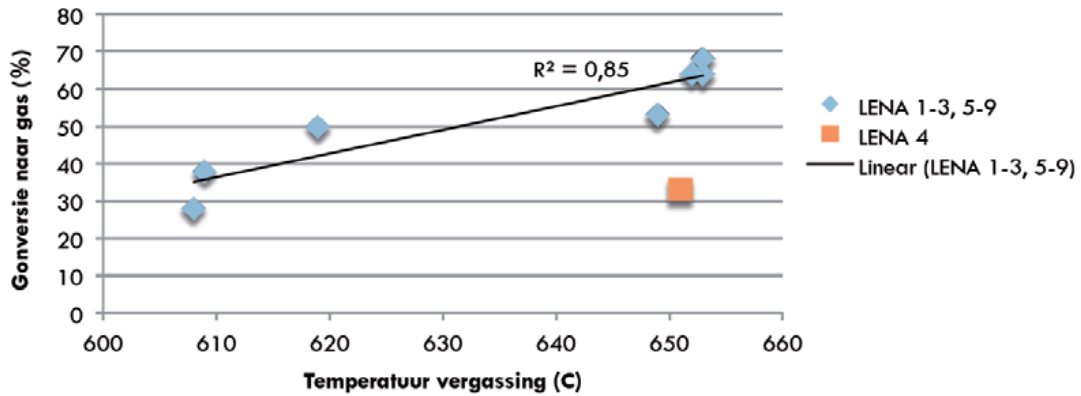
Parameter	Lelystad (proef 3,7,8,9)	Oijen (proef 11, 12, 13,16)
Conversie		
Conversie naar gas (% van totaal C)	59%	85%
Koud gas efficiency (% van HHV)	65%	91%
Sluiten C-balans (% van C)	73%	85%
Gasproductie (l/g droge stof)	0,52	0,63
Zoutafscheiding		
K in effluent (mg/l)	404	1074
Fractie K in brijn zoutafscheiding (%)	25	3
Assamenstelling		
Koolstof in de as van zoutafscheiding (g C/kg vast)	707	232
As in effluent (% van gloeirest in de voeding)	11	85

## 5.2 INVLOED PROCESPARAMETERS

Tijdens de LENA proeven zijn procesparameters als vergassingstemperatuur, verblijftijd en temperatuur van de zoutafscheiding gevarieerd. Dit biedt inzicht in de invloed van deze parameters op met name de conversie van de vergassing.

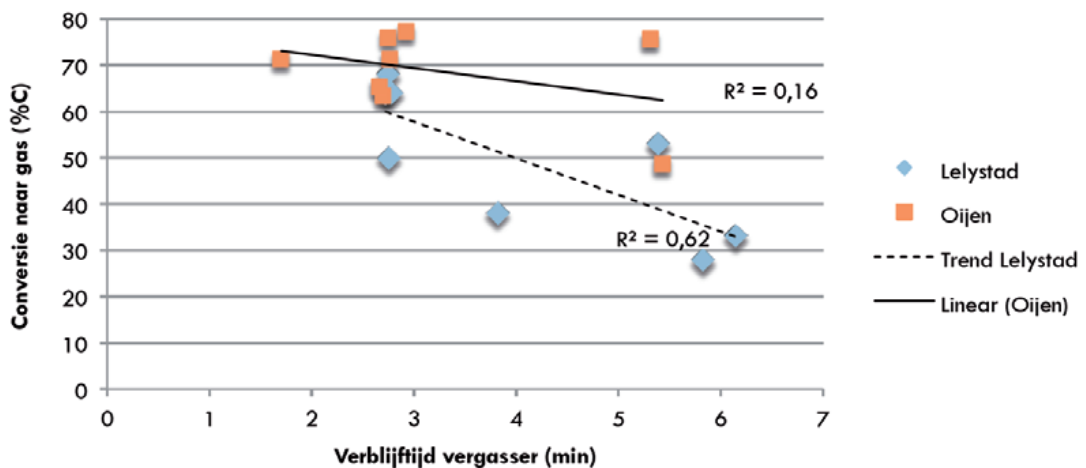
De invloed van de vergassingstemperatuur is vooral onderzocht bij de eerste proeven met Lelystad slib (Afbeelding 25). De resultaten laten een correlatie zien tussen de vergassingstemperatuur en de omzetting die overeenkomt met de verwachtingen. Alleen proef 4 liet een duidelijk afwijkende conversie zien. Deze proef was uitgevoerd met een hoog droge stof gehalte in de voeding (15,9%) en een lange verblijftijd (6,2 min). Door de hoge concentratie in de voeding waren er snel problemen met verstoppingen en moest deze proef na 3,3 uur gestopt worden. Op basis van deze resultaten is voor de proeven met Oijen slib besloten om steeds met hoge vergassingstemperatuur van 650 °C te werken.

AFBEELDING 25 INVLOED VERGASSINGSTEMPERAATUUR OP DE OMZETTING NAAR GAS. ALLEEN PROEVEN MET LELYSTAD SLIB



De verblijftijd in de reactor is een andere belangrijke parameter. Bij de LENA proeven werd er echter geen eenduidige correlatie gevonden tussen de verblijftijd en de conversie (Afbeelding 26). Bij de proeven met het slib van Lelystad werd opvallend genoeg een negatieve correlatie gevonden tussen de verblijftijd en de conversie. Bij de proeven met Oijen slib werd geen correlatie gevonden. Normaal zou een langere verblijftijd in de vergasser moeten leiden tot een hogere conversie. Een langere verblijftijd bij de LENA proef betekent echter ook een lager voedingsdebiet en dit lagere voedingsdebiet betekent weer dat de opwarmingssnelheid van het slib afneemt. Uit de literatuur is bekend dat ook deze opwarmingssnelheid een belangrijke invloed heeft op de conversie. Mogelijk speelde dit effect bij slib van Lelystad een belangrijkere rol dan bij het slib van Oijen.

AFBEELDING 26 VERBAND TUSSEN VERBLIJFTIJD EN CONVERSIE VOOR DE LENA PROEVEN



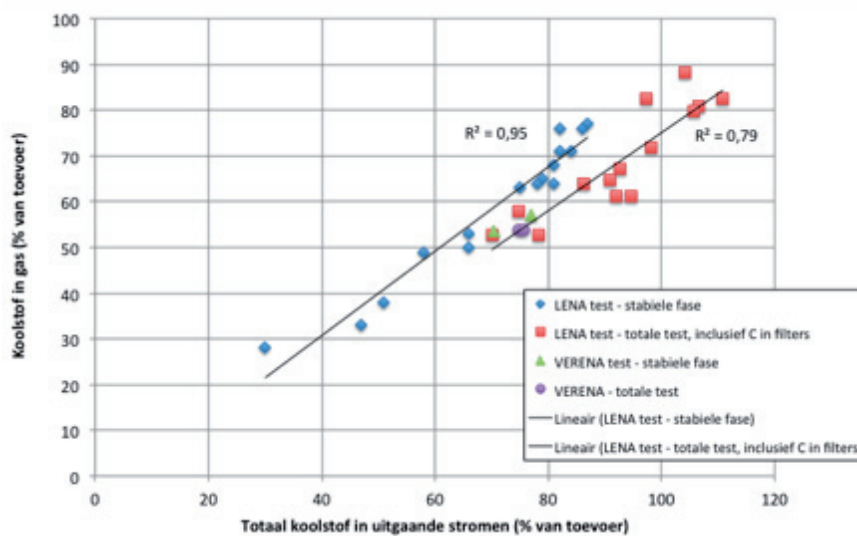
De proeven zijn ook uitgevoerd met verschillende temperaturen voor de zoutaf scheiding. Deze temperatuur varieerde tussen 400 en 500 °C. Een andere instelling van deze temperatuur heeft invloed op de opwarmingssnelheid van het slib en de wijze van zoutaf scheiding. De meeste proeven zijn uitgevoerd bij een temperatuur van de zoutaf scheiding van 450-460 °C. Bij de proeven met een afwijkende temperatuur (veel hoger of lager) werd geen duidelijke invloed gevonden op de resultaten van de proef.

In het onderzoek is de druk van de installatie steeds constant gehouden omdat eerdere ervaringen van KIT laten zien dat de druk geen grote invloed heeft op de conversie.

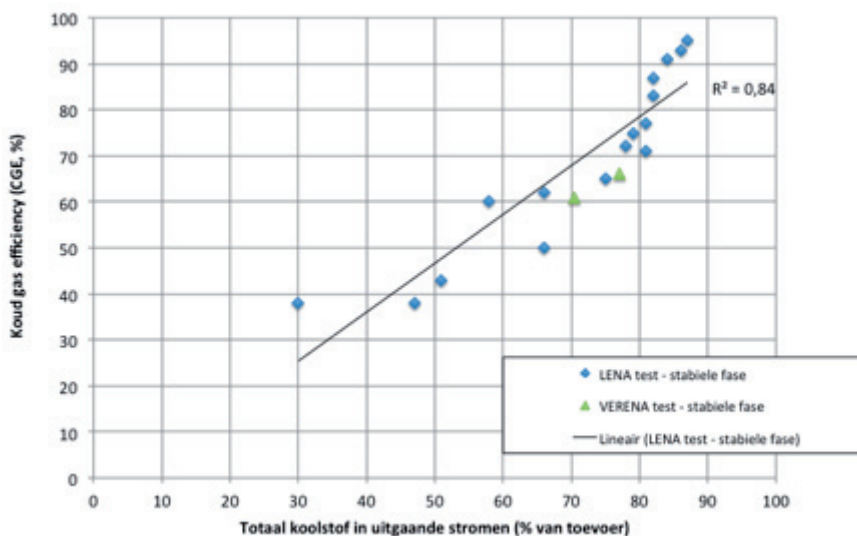
### 5.3 INVLOED KOOLVORMING

Zowel bij de LENA proeven als bij de VERENA proeven bleek het niet goed mogelijk om de koolstof balans te sluiten. Dit kan er op wijzen dat een deel van de koolstof zich ophoopt in de installatie. Afbeelding 27 laat zien dat er duidelijke correlatie is tussen het ontbreken van koolstof in de uitgaande stromen en de gasproductie. In de figuur zijn de resultaten van de stationaire fase en de totale proef (dus met de koolstof in de filters) weergegeven. Hoe minder goed de koolstofbalans goed gesloten kan worden, des te lager is de gevonden gasproductie. Zeer waarschijnlijk is de ontbrekende koolstof in de installatie achtergebleven en niet omgezet in gas. De correlatie is dezelfde voor slib van Oijen en Lelystad. Een vergelijkbare correlatie is te vinden voor de koud gas efficiency, hoewel deze iets minder sterk is (Afbeelding 28). De resultaten van de VERENA proeven passen redelijk goed in deze trend. Bij de VERENA proeven wordt een significante fractie van de koolstof niet teruggevonden en de lagere gasproductie voor de VERENA testen past goed in de correlatie die bij de LENA proeven werd gevonden (Afbeelding 27).

AFBEELDING 27 VERBAND TUSSEN HET ONTBREKEN VAN KOOLSTOF IN DE UITGAANDE STROMEN EN DE GASPRODUCTIE. RESULTATEN ZIJN WEERGEGEVEN VOOR ZOWEL DE STABIELE FASE VAN DE TEST, ALS VOOR DE MASSABALANS OVER DE TOTALE PROEF



AFBEELDING 28 VERBAND TUSSEN HET ONTBREKEN VAN KOOLSTOF IN DE UITGAANDE STROMEN EN DE KOUD GAS EFFICIENCY



Na de VERENA testen is nog een aanvullende test in de LAURA installatie gedaan zonder zoutafscheiding. Ook het resultaat van deze test past in de gevonden correlatie. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat de gasproductie bij deze test waarschijnlijk overschat is door een meetfout in de gasmeter.

De opwarmingsnelheid van het slib kan invloed hebben op de omzetting van de organische stof. Verschillen in conversie tussen de LENA en de VERENA proeven zouden daardoor ook kunnen zijn veroorzaakt door verschillen in opwarmingsnelheden. In de LENA installatie wordt het slib volledig elektrisch verwarmd en er was ongeveer 30-50 seconden nodig om het slib te verwarmen van 25°C tot 450°C. Dit komt overeen met een gemiddelde opwarmingsnelheid van 9-14 °C/s.

In de VERENA installatie vindt de opwarming eerst plaats door warmtewisseling met het effluent van de vergasser. Op deze manier werd het slib in ongeveer 93 seconden verwarmt tot 410°C. Dit komt overeen met een gemiddelde opwarmingsnelheid van 4 °C/s. Na deze warmtewisseling wordt het slib verder verwarmd door (indirect) warmtewisseling met heet gas. Voor het verhogen van de temperatuur van 410°C tot 470°C was ongeveer 10 seconden nodig en dit komt overeen met 6 °C/s. Tenslotte wordt het slib nog verder verwarmd tot de vergassingstemperatuur van 680°C in ongeveer 10 sec, dus met een snelheid van 21 °C/s.

De snelheid van warmteoverdracht kan lokaal sterk verschillen door verschillen in het temperatuurverschil die zorgt voor de warmteoverdracht. Met name rond het kritisch punt is bekend dat de warmtecapaciteit van water sterk toeneemt. Hierdoor kunnen lokaal de temperatuurverschillen klein zijn, waardoor de snelheid van opwarming op die punten laag is. Gemiddeld was de opwarmingsnelheid in de VERENA installatie dus ongeveer twee tot drie keer lager dan in de LENA installatie en mogelijk is deze lagere opwarmingsnelheid de oorzaak van de lagere conversie. Onderzoek naar het vergassen van glucose en een groente slurry (kool) liet zien dat de conversie toenam als de opwarmingsnelheid toenam van 10 naar 30 °C/s (Matsumura 2006). In vergelijking met dit onderzoek waren de opwarmingsnelheden bij de LENA en de VERENA proeven aan de lage kant. Tijdens de VERENA proeven werd teer gevonden in het geproduceerde gas en was de concentratie PAK's in het effluent vrij hoog. Wellicht kan een hogere opwarmingsnelheid de conversie vergroten en deze teervorming verminderen.

#### 5.4 INVLOED CONCENTRATIE VOEDING

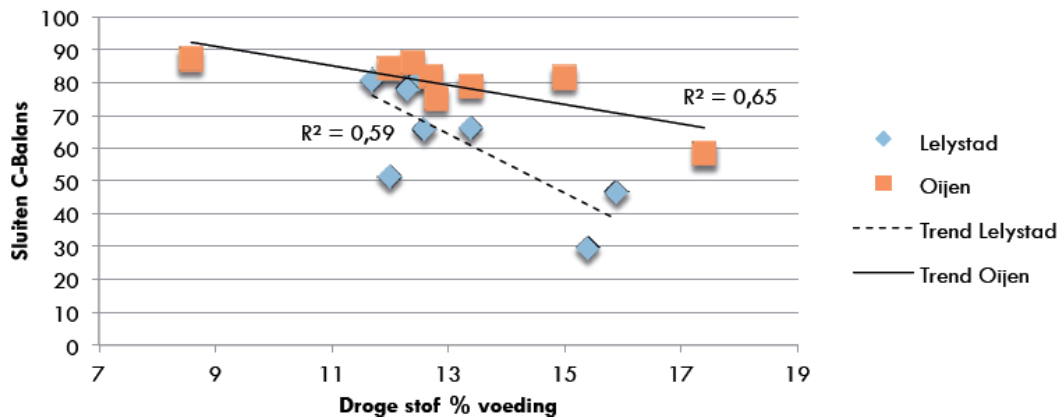
De droge stof concentratie van de voeding is een belangrijke parameter omdat deze variabele een grote invloed kan hebben op de economische haalbaarheid van het proces. Als het slib met een hoge concentratie kan worden vergast zorgt dit voor een kleinere installatie en een betere warmtehuishouding. Aan de andere kant kan een hoge concentratie de kans op verstoppingen vergroten. Bovendien kan een hogere concentratie ook zorgen voor een lagere omzetting naar gas.

Bij de proeven met slib van Lelystad is eerst begonnen met een vrij hoog droge stof gehalte van 15%. Deze proef leidde echter al snel tot verstoppingen. Vanwege deze ervaring is besloten de volgende proeven met een lagere droge stof gehalte van 12-13% uit te voeren. Bij deze concentratie kon de LENA installatie goed worden bedreven. Bij de vierde proef is nog een keer een hoog droge stof concentratie van 15,9% geprobeerd. Deze proef liep wel beter dan de eerste proef, maar leidde nog steeds snel tot zodanige verstoppingen dat de proef na 3 uur moest worden afgebroken.

Op basis van de ervaringen met slib van Lelystad zijn de meeste proeven met het slib van Oijen ook uitgevoerd met een droge stof gehalte van 12-13%. Om de invloed van het droge stof gehalte bij dit slib te controleren is ook een proef uitgevoerd met een laag droge stof gehalte en met hogere droge stof gehalten (15,0% en 17,4%). Met dit slib waren er minder problemen met verstoppingen en daardoor bleek het goed mogelijk om succesvolle proeven te doen met hogere droge stof gehalten.

Afbeelding 29 laat zien dat er een (zwakke) correlatie is tussen de droge stof concentratie in de voeding en de mate waarin de koolstof balans kan worden gesloten. Hoe hoger de concentratie in de voeding, hoe slechter de koolstofbalans kon worden gesloten. Dit wijst er op dat er bij hogere concentraties meer koolstof in de installatie achterblijft en dit heeft weer een negatieve consequentie op de conversie naar gas, zoals besproken in paragraaf 5.3. Opvallend is dat deze correlatie voor slib van Lelystad sterker negatief is dan voor slib van Oijen. Dit past bij het beeld dat bij het slib van Lelystad sneller verstoppingen optreden dan bij slib van Oijen.

AFBEELDING 29 VERBAND TUSSEN DE CONCENTRATIE DROGE STOF IN DE VOEDING EN DE MATE WAARIN DE C-BALANS GESLOTEN KON WORDEN



## 5.5 INVLOED KALIUM

Door KIT werd aan de voeding steeds een hoeveelheid kaliumcarbonaat toegevoegd. De gedachte hierachter is dat de toevoeging van kalium de koolvorming tijdens het opwarmen beperkt en daardoor een betere conversie en bedrijfsvoering geeft.

Bij elke proef werd 2500 mg kalium per liter slib toegevoegd. Bij een droge stof gehalte van 12% droge stof komt dit overeen met een additie van 21 g/kg droge stof. Het slib van Lelystad en Oijen bevatte respectievelijk 11-12 g K/kg ds en 3-4 g K/kg ds. De additie van het kalium zorgde derhalve voor een significante verhoging van het kalium gehalte in het slib.

Om de noodzaak van de kalium toevoeging tot onderzoeken werd proef 14 uitgevoerd zonder kalium additie. Voor deze proef werd slib van Oijen gebruikt met een droge stof gehalte van 12,8%. Bij deze proef werd al na 2 uur een verstopping gekregen. Na herstart kon de proef in totaal 10 uur worden volgehouden, maar wel met regelmatig grote drukvallen in de installatie. Bovendien moest meer zout en as worden afgescheiden dan bij andere proeven. De gasconversie van deze proef was met 63,4% lager dan bij andere proeven met Oijen slib. Opvallend bij deze proef was ook dat er iets minder waterstof en juist veel koolstofmonoxide (5,6%) in het productgas werd aangetroffen.

Bij alle andere proeven werd nauwelijks koolstofmonoxide aangetoond. Voor kalium wordt in de literatuur gerapporteerd dat het de water shift reactie beïnvloed waarbij koolmonoxide omgezet wordt in methaan en waterstof. Deze resultaten lijken de ervaring van KIT te bevestigen dat kalium additie een positieve invloed heeft op de conversie tijdens de proeven (Jesus 2006, Madenoglu 2011). Bij deze testen was het kaliumgehalte ca. 10 g K/kg ds en dus twee tot drie keer lager dan bij de huidige proeven. Onderzoek met zetmeel door KIT liet zien dat hogere gehalten dan 10 g K/kg ds niet tot betere omzettingen leidden. Dit wijst erop dat er potentieel is voor het verlagen van de kalium additie.

Opvallend is verder dat het goed oplosbare kalium (en ook de andere goed oplosbare zouten) een ander gedrag vertoont bij Oijen slib dan bij Lelystad slib. In het effluent van de proeven met Oijen slib werden hogere kalium concentraties gevonden, terwijl het aandeel kalium in de zoutbrijn kleiner was. Mogelijk vormen zich onder superkritische condities andere kaliumverbindingen met verschillen in oplosbaarheid of wellicht is de rheologie van het slib zodanig anders dat de zoutafscheiding anders functioneert.

## 5.6 VERENA PROEVEN

Hoofdstuk 4.4 beschrijft de resultaten van de VERENA proeven en vergelijkt deze steeds met de resultaten van de LENA proeven. Tabel 23 vat de belangrijkste verschillen tussen de LENA proeven en de VERENA proeven samen.

TABEL 23 BELANGRIJKSTE VERSCHILLEN TUSSEN DE LENA EN VERENA PROEVEN (OIJEN SLIB)

Parameter	LENA (proef 11, 12, 13,16)	VERENA 1	VERENA 2
Conversie			
Conversie naar gas (% van totaal C)	85%	54%	57%
Koud gas efficiency (% van HHV)	91%	61%	66%
Sluiten C-balans (% van C)	85%	70%	77%
Gasproductie (l/g droge stof)	0,63	0,45	0,50
Zoutafscheiding			
K in effluent (mg/l)	1074	49	10
Fractie K in brijn zoutafscheiding (%)	3%	27%	23%
Assamenstelling			
Koolstof in de as van zoutafscheiding (g C/kg vast)	232	137	118
Fe in effluent (incl. zoutafscheiding reactor bij VERENA, % van voeding)	28%	0%	0%
Si in effluent (incl. zoutafscheiding reactor bij VERENA, % van voeding)	27%	2%	0%
C in brijn zoutafscheiding (vloeistof, % van voeding)	1%	5%	8%
C in brijn zoutafscheiding (vaste stof, % van voeding)	3%	3%	6%

Het belangrijkste verschil tussen de VERENA proeven en de LENA proeven is de lage conversie naar gas. Voor Oijen slib werden bij de LENA proeven goede omzettingen bereikt (75% conversie naar gas, 91% koud gas efficiency). De omzetting bij VERENA proeven was duidelijk lager (54 & 57% conversie naar gas, 61 en 66% koud gas efficiency).

Afbeelding 27 in paragraaf 5.3 laat zien dat er voor de LENA proeven een sterke correlatie werd gevonden tussen de mate waarin de koolstof balans te sluiten was en de gas conversie. Met andere woorden: hoe meer het slib de neiging heeft om zich op te hopen in de installatie, dus te minder wordt dit slib omgezet in gas.

De resultaten van de VERENA proeven passen goed in deze correlatie (Afbeelding 27). Bij de VERENA proeven kon een groot deel van de koolstof niet worden terug gevonden. Deze koolstof heeft zich waarschijnlijk opgehoopt in de installatie en werd niet omgezet in gas. De opwarmsnelheid was in de VERENA installatie twee tot drie keer lager dan in de LENA installatie (zie ook paragraaf 5.3). Lagere opwarmsnelheden bevorderen teer en koolvorming en dit kan een verklaring zijn voor de lagere conversie bij de VERENA proeven.

Een ander belangrijk verschil tussen de resultaten van de VERENA proeven en de LENA proeven is de werking van de zoutafscheiding. Bij de LENA proeven vindt de zoutafscheiding plaats in een T-stuk terwijl de VERENA installatie beschikt over een cycloon voor de afscheiding van de zouten en assen. Het verschil in werking van de zoutafscheiding blijkt duidelijk uit de resultaten. In het effluent van de VERENA installatie werden veel minder goed oplosbare zouten (kalium, maar ook bv. chloride en fosfaat) en as (bijvoorbeeld ijzer en silicium) aangetroffen.

De betere zoutafscheiding bij de VERENA proeven zorgde ook voor meer verlies van koolstof via de brijn van de zoutafscheiding en bovendien bevond een groter deel van deze koolstof zich in de vloeistof fase. Dit verlies aan koolstof via de zoutafscheiding kan samen met de eerder beschreven ophoping van koolstof in de installatie de lagere conversie naar gas bij de VERENA proeven verklaren.

## 5.7 TECHNISCHE CONCLUSIES

Het uitgevoerde onderzoek heeft waardevolle inzichten gegeven in de techniek van superkritisch vergassen. Niet eerder zijn op deze schaal proeven uitgevoerd met het vergassen van zuiveringsslib onder superkritische omstandigheden.

Op basis van dit onderzoek kunnen de onderstaande technische conclusies worden getrokken ten aanzien van deze techniek. Benadrukt moet worden dat de resultaten afhankelijk kunnen zijn van de gekozen uitvoering en opstelling voor superkritisch vergassen. Andere concepten kunnen leiden tot andere resultaten.

- 1 De proeven laten zien dat het mogelijk is om slib onder superkritische omstandigheden te vergassen waarbij meer dan 90% van de verbrandingswaarde van de organische stof in het slib wordt teruggevonden in het productgas. Dit product gas bestaat voornamelijk uit waterstof, methaan, ethaan en koolstofdioxide en heeft een hoge stookwaarde.
- 2 Er zijn echter nog praktische problemen om deze goede conversie te bereiken. Het onderzoek laat zien dat er **ophoping en aankoeking van slib** in de vergasser plaatsvindt en naarmate deze ophoping toeneemt, neemt ook de praktische conversie af. Bovendien zorgt dit voor verstoppingen in de installatie. De mate van ophoping en aankoeking van slib wordt beïnvloed door het droge stof gehalte in de voeding, de slibsoort en vermoedelijk ook door de wijze van zoutafscheiding voor de vergasser.
- 3 De proeven hebben laten zien dat een toename van het **droge stof gehalte** in de voeding snel leidt tot verstoppingen en tot meer ophoping van slib. De huidige proeven zijn uitgevoerd bij een vrij laag droge stof gehalte van 12-13%. De mogelijkheid voor verwerking van volledig ontwaterd slib is vooralsnog niet aangetoond.
- 4 De **wijze van zoutafscheiding** lijkt een belangrijke invloed te hebben op de procesvoering en de conversie. Het afscheiden van zout voor de vergasser heeft voordelen omdat hierdoor verstoppingen in de verwarmers voorkomen worden en corrosie in de vergasser door chloride zouten beperkt wordt. Daarentegen lieten de proeven met een goede zoutafscheiding juist



een lage conversie zien. Bij de LENA proeven met slib van Lelystad functioneerde de zoutafscheiding beter dan bij de proeven met slib van Oijen en was de conversie lager. Bij de VERENA installatie functioneerde de zoutafscheiding beter met Oijen slib dan bij de LENA proeven en waren ook hier de conversies lager.

- 5 De samenstelling van de **as** van superkritisch vergassen verschilt niet wezenlijk van de samenstelling die verkregen wordt bij de verbranding van slib in een monoverbrandingsinstallatie. Alle metalen, silicium en fosfaat concentreren zich in de as. Een belangrijk verschil is wel dat de as van superkritisch vergassen nog een groot aandeel koolstof bevat (minimaal 10-13%) en bovendien moet worden afgescheiden van de zoutbrijn die gelijk met de as ontstaat.
- 6 Bij de thermische verwerking van slib is **kwik** een belangrijk aandachtspunt. Er werd geen kwik in het productgas aangetroffen, maar de schaal van de huidige proeven was te klein om de massabalansen te sluiten en zo een goede voorspelling te geven van het gedrag van kwik bij superkritische vergassing.
- 7 Voor de verwerking van het geproduceerde **gas** moet in ieder geval rekening gehouden worden met een gasbehandeling die teer en H<sub>2</sub>S verbindingen verwijderd. Vanwege de onzekerheid over het gedrag van kwik moet ook rekening gehouden worden met een verwijdering van kwik.
- 8 Het **effluent** van een superkritische vergasser bevat nog significante concentraties organische verbindingen en vooral stikstof. Het stikstof in het slib wordt in de vergasser niet afgebroken en wordt vrijwel volledig in het effluent teruggevonden. De organische stof in het effluent is biologisch redelijk goed afbreekbaar, maar heeft wel sterke nitrificatie remmende eigenschappen, zelfs bij grote verdunningen. Verder werden in het effluent aromatische verbindingen als fenolen, PAK's en pyridine aangetroffen. Dergelijke verbindingen vormen een aandachtspunt bij de verdere verwerking van het effluent.
- 9 De huidige proeven werden uitgevoerd met de additie van **kalium**, terwijl de huidige Nederlandse initiatiefnemers voor superkritisch vergassen voornemens zijn om te vergassen zonder kalium. De resultaten van dit onderzoeksprogramma suggereren dat het weglaten van de kalium additie negatieve consequenties kan hebben op de conversie.
- 10 De proeven laten zien dat zelfs bij de geringe duur van de proeven en het gebruik van hoogwaardige metalen (Incoloy) toch al significante **corrosie** optreedt, getuige de aanwezigheid van hoge concentraties Mo en Ni in het effluent van de VERENA vergasser. Op basis van deze proeven raadt KIT het gebruik van Inconel Alloy 625 ten zeerste af, evenals andere Mo bevattende legeringen.
- 11 Tenslotte laat het onderzoek zien dat er **praktische problemen** zijn bij de uitvoering van de proeven. **Erosie** van kleppen bij de zoutafscheiding, het voorkomen van of omgaan met verstoppingen en de voeding van slib (haren, viscositeit) zijn belangrijke aandachtspunten.

# 6

## PERSPECTIEF VOOR SUPERKRITISCH VERGASSEN

### 6.1 VOORSTUDIE SUPERKRITISCH VERGASSEN

Voorafgaand aan dit onderzoek is in opdracht van Waterschap Aa en Maas door PROCEDE een voorstudie uitgevoerd naar het perspectief voor superkritisch vergassen (PROCEDE 2011). Deze studie vormde het startpunt voor het huidige onderzoek en daarom vat deze paragraaf de belangrijkste uitgangspunten en resultaten van deze studie samen.

In deze studie zijn twee typen zuiveringen met een capaciteit van 100.000 i.e. beschouwd. Eén zuivering bestond uit een conventioneel actief slib systeem en de andere bestond uit een AB-systeem met maximale slibproductie. Voor deze twee zuiveringen is onderzocht welk voordeel er ontstaat als de slibgisting wordt vervangen door een installatie voor superkritisch vergassen. Daarbij zijn voor het superkritisch vergassen van het slib twee scenario's bekeken. In een eerste scenario is er van uitgegaan dat het slib alleen ingediktd wordt tot 6% ds om daarna vergast te worden. Dit bespaart kosten voor de slibontwatering maar vergt wel een grotere vergasser en meer energie voor het opwarmen van het slib in de vergasser. In het tweede scenario is er van uitgegaan dat ontwaterd slib met een droge stof gehalte van 24% ds wordt vergast.

Deze studie liet zien dat het voordeliger was ontwaterd slib te vergassen: alleen in die situatie ontstaat er een energievoordeel ten opzichte van het vergisten van slib (Tabel 24). Bovendien valt de investering voor de vergasser hierdoor twee keer lager uit doordat de installatie kleiner gebouwd kan worden. Bij het vergassen van alleen ingediktd slib (6% ds) is evenveel energie nodig voor het opwarmen van het slib als opgewekt kan worden uit het geproduceerde gas.

TABEL 24

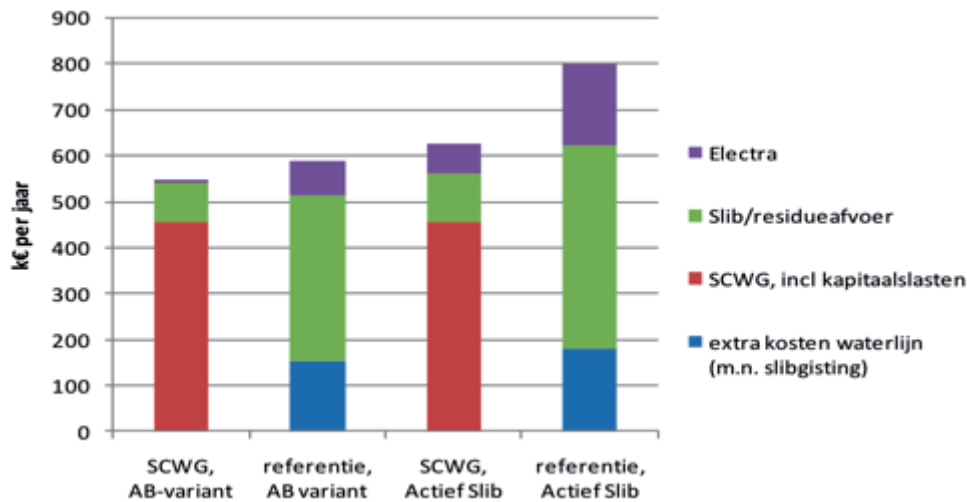
VERGELIJKING INVESTERING EN ENERGIE OPBRENGST VOOR EEN SLIBGISTING EN INSTALLATIES VOOR SUPERKRITISCH VERGASSEN MET VERSCHILLENDE DROGE STOF GEHALTES. SCENARIO'S VOOR EEN CONVENTIONEEL ACTIEF SLIB SYSTEEM, O.B.V. (PROCEDE, 2011)

	Superkritisch vergassen		
	Slibgisting	24% ds	6% ds
Capaciteit (m <sup>3</sup> /h)	3,8	1,0	3,8
Investering (euro)	1.800.000	2.900.000	6.400.000
Output gasmotor (kW)	119	304	304
40% elektrisch rendement			
Energiegebruik SVG (kW)			
Pomp		-19	-76
CO <sub>2</sub> -scrubber		-15	-15
Elektrische verwarming		-55	-222
Netto E-productie	119	215	-8
Energieverbruik zuivering	-282	-274	-253
Netto	-163	-59	-262

In het geval van de vergassing van ontwaterd slib (24% ds) is de business case voor superkritisch vergassen positief (Afbeelding 30). Voor een conventioneel actief slib systeem ontstaat er dan een jaarlijks netto voordeel van 172 keuro/jaar en voor een AB systeem een voordeel van 42 keuro/jaar.

Voor deze berekeningen is uitgegaan van een koud gas efficiency van 97% en een conversie van 97% van het CZV in het slib. Bovendien is aangenomen dat het ammonium in het effluent van de vergasser kostenneutraal kan worden teruggewonnen uit het effluent van de vergasser. Kosteneffectieve terugwinning van het ammonium is wellicht mogelijk vanwege de relatief hoge concentraties aan ammonium en de hoge effluent temperatuur waardoor de kosten voor stripping van het ammonium mogelijk lager zijn dan normaal en opwegen tegen de inkomsten van ammoniumsulfaat. In de voorstudie is berekend dat als het ammonium moet worden afgebroken in een Demon installatie dat de exploitatiekosten dan met ca. 293 keuro/jaar toenemen en in die situatie valt de business case negatief uit.

AFBEELDING 30 RESULTATEN VOORSTUDIE PROCEDURE: JAARLIJKSE KOSTEN VAN SLIBVERWERKING BIJ EEN ZUIVERING VAN 100.000 VE UITGERUST MET SUPERKRITISCHE VERGASSING, IN VERGELIJKING MET EEN ZUIVERING MET EEN GISTING. KOSTEN ZOWEL VOOR EEN AB SYSTEEM ALS EEN CONVENTIONEEL ACTIEF SLIB SYSTEEM



De huidige proeven bij KIT laten zien dat een hoge conversie van organische stof naar gas in principe mogelijk is. Bij de proeven met Oijen slib was het mogelijk om een koud-gas efficiency van meer dan 90% te bereiken en in een enkele proef werd zelfs 95% gehaald. Hiermee kon nog niet het uitgangspunt van de voorstudie worden bereikt, maar verdere optimalisatie lijkt mogelijk. Zo laten de proeven zien dat de zoutafscheiding invloed heeft op de conversie. Bovendien lijkt er soms organische stof achter te blijven in de installatie waardoor de conversie in negatieve zin beïnvloed wordt. Verdere ontwikkelingen van het proces zouden dan ook moeten kunnen leiden tot conversies die in de orde van 95-97% liggen.

De grootste uitdaging lijkt vooral te liggen in het droge stof gehalte dat aan de vergasser kan worden gevoed. Bij de huidige proeven kon niet meer dan 12-13% droge stof worden gevoed. Hogere gehalten leidden snel tot verstoppingen. Deze gehalten liggen wel wezenlijk boven de 6% ds die in de voorstudie niet economisch bleek, maar nog wel duidelijk lager dan het droge stof gehalte van de ontwaterde slibkoek.

## 6.2 ENERGIE BALANS

De belangrijkste belofte van superkritisch vergassen van slib is de energie productie uit nat zuiveringsslib. De voorstudie (paragraaf 6.1) liet zien dat de energieproductie en de business case erg afhangt van het droge stof gehalte in de voeding. Daarnaast is de energieproductie afhankelijk van de mate van warmte terugwinning en de noodzaak van zoutafscheiding voor de vergassing.

De huidige proeven geven meer inzicht in de prestatie van de techniek en laten zien dat de oorspronkelijke uitgangspunten nog niet volledig gehaald kunnen worden. Deze paragraaf onderzoekt daarom de gevoeligheid van de energiebalans voor verschillende uitgangspunten voor de uitvoering van superkritisch vergassen.

Voor deze analyse is een vereenvoudigde energiebalans opgesteld voor een installatie met een capaciteit van 1 m<sup>3</sup>/h. Dit is de beoogde capaciteit voor een demonstratie installatie op de rwzi Oijen. Uitgangspunt voor deze balans is het processchema van de VERENA installatie. Een belangrijk verschil is dat voor deze berekening uitgegaan wordt van een elektrische verwarming van de vergasser, terwijl de VERENA installatie met heet gas verwarmd wordt. Dit uitgangspunt komt overeen met het uitgangspunt van het SUPERSLUDGE concept. Elektriciteit is een energiedrager met een hoge kwaliteit, maar bij gebruik van bijvoorbeeld aardgas voor de verwarming is er sprake van relatief veel energieverlies doordat de energietoevoer op een hoog temperatuurniveau (> 450 °C) moet plaatsvinden. Hierdoor kan een groot deel van de energie in het aardgas in de praktijk niet benut worden, zodat gebruik van elektriciteit voordelig kan zijn.

De energiebalans van de individuele proces stappen is vrij gecompliceerd maar wanneer de systeemgrens om de gehele installatie wordt gelegd is de energie balans relatief eenvoudig op te stellen (Afbeelding 31). De warmtebehoefte voor de verwarming wordt vooral bepaald door het verschil in enthalpie tussen de voeding en de enthalpie van het effluent (5) het gas (6), de zout en asbrijn uit de reactor (4) en het algehele warmte verlies van de installatie (7). In de balans is het elektriciteitsverbruik voor de drukverhoging (2) meegenomen. Het elektriciteitsverbruik van randapparatuur is niet meegenomen.

Omdat superkritisch vergassen gezien wordt als een alternatief voor zowel vergisting als eindverwerking is in de berekening uitgegaan van ongegist slib met een relatief hoog gehalte organische stof. Andere belangrijke aannames en uitgangspunten voor deze vereenvoudigde energiebalans zijn opgenomen in Tabel 25. Een voorbeeld berekening is opgenomen in Bijlage I.

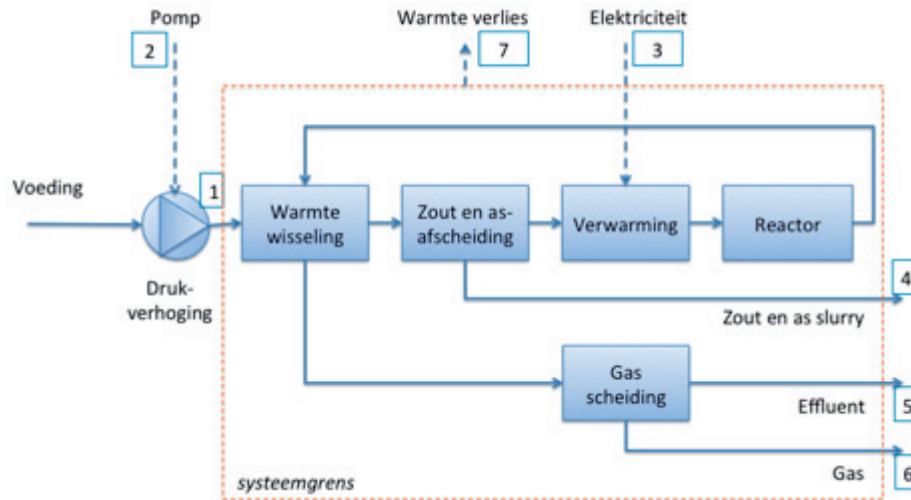
TABEL 25

BELANGRIJKSTE AANNAMES VOOR DE VEREENVOUDIGDE ENERGIE BALANS

Parameter	Waarde
Bovenste verbrandingswaarde organische stof in slib (MJ/kg)	22
Gehalte organische stof van de droge stof (% van ds)	80%
Koud gas efficiency van de vergassing (% van HHV in de voeding)	95%
Verhouding onderste en bovenste verbrandingswaarde van het gas (%)	93%
Elektrisch rendement omzetting gas naar elektriciteit (% van LHV gas)	40%
Druk vergassing (bar)	280
Temperatuur zoutafscheiding (°C)	450
Efficiency voedingspomp voor drukverhoging (%)	50%
Specifieke warmtecapaciteit droge stof, as en gas (kJ/K/kg)	2
Warmte verlies (kW)	23

De resultaten van deze energiebalans zijn vergeleken met een Aspen simulatie uitgevoerd door KIT en deze resultaten kwamen goed overeen. Het warmteverlies is gebaseerd op een inschatting van KIT. Het model komt ook overeen met de berekeningen in de voorstudie van Procede.

AFBEELDING 31 SYSTEEMGRENZ VOOR DE ENERGIEBALANS VOOR SUPERKRITISCH VERGASSEN



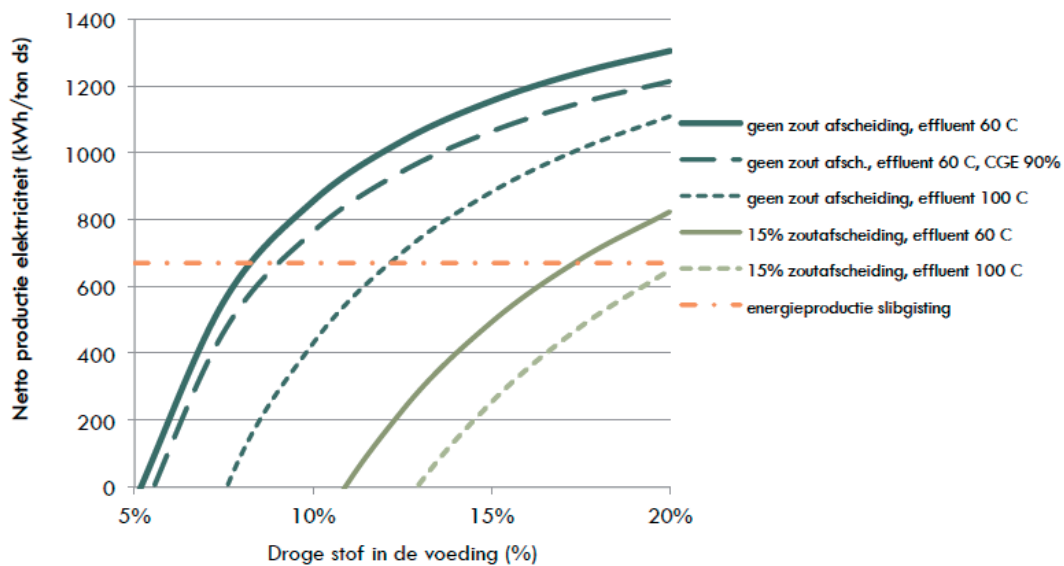
Afbeelding 32 vat de resultaten samen van de berekeningen aan de energiebalans. De berekeningen laten zien dat de energiebalans het gevoeligst is voor variaties in het droge stof gehalte van de voeding. Daarnaast heeft ook de zoutaf scheiding voor de reactor een grote, negatieve invloed. Hierbij is aangenomen dat de zoutaf scheiding er voor zorgt dat 15% van de voeding via de zoutaf scheiding het systeem op hoge temperatuur (450 °C) verlaat. Deze mate van zoutaf scheiding komt overeen met de mate van zoutaf scheiding die tijdens de tweede VER-ENA proef werd gehanteerd. Bij de LENA proeven was de mate van zoutaf scheiding geringer, ca. 7-8% van de voeding. De aanname van 15% zoutaf scheiding is conservatief en door optimalisatie van de bedrijfsvoering kan dit waarschijnlijk nog verder verlaagd worden.

Bij een droge stof gehalte van 10% in de voeding is alleen een positieve energiebalans mogelijk als er geen of nauwelijks zoutaf scheiding nodig is. Bij een voeding met een droge stofgehalte van 20% is de energiebalans over de gehele linie veel gunstiger, ook als zoutaf scheiding nodig is. In het huidige onderzoek zijn droge stof gehalten in de voeding bereikt van ca. 12-13 % ds. De energiebalans laat zien dat bij dergelijke droge stof gehalten een positieve energiebalans mogelijk is, zeker als geen zoutaf scheiding nodig is.

In de voorstudie is er van uitgegaan dat de warmtewisseling efficiënt kan plaatsvinden en dat de effluent temperatuur slechts 50 °C warmer is dan de temperatuur van de voeding. De energiebalans laat zien dat als de warmtewisseling minder goed is de warmtebehoefte van de installatie snel toeneemt. De VERENA proeven laten zien dat een efficiënte warmtewisseling in principe mogelijk is, maar dat fouling van de warmtewisselaar kan leiden tot lagere warmte overdracht coëfficiënten. Daarom zal nog aangetoond moeten worden dat een dergelijke goede warmtewisseling ook op langere termijn haalbaar is.

Een lagere conversie naar gas heeft ook invloed op de warmte balans, maar is niet de belangrijkste gevoeligheid in de energiebalans.

AFBEELDING 32 INVLOED VAN HET DROGE STOF GEHALTE IN DE VOEDING OP DE ENERGIEPRODUCTIE VOOR SCENARIO'S MET WEL EN GEEN ZOUTAFSCHEIDING EN BIJ VERSCHILLENDE MATE VAN WARMTE TERUGWINNING. CGE 90% IS EEN SCENARIO MET EEN LAGERE CONVERSIE (CGE= KOUD GAS EFFICIENCY).



In de huidige opzet is steeds gekozen voor het vergassen van onvergist slib omdat hierdoor de energieproductie van de vergasser wordt gemaximaliseerd. Wel is het dan belangrijk dat de vergasser meer elektriciteit levert dan een vergisting zou hebben gedaan.

Bij vergelijkbare uitgangspunten zou een vergisting ongeveer 670 kWh/ton ds leveren<sup>2</sup>. Als een belangrijke mate van zoutafschrijving nodig is, kan een superkritische vergasser nauwelijks meer energie leveren. Als zoutafschrijving niet of beperkt nodig is, is de balans voor vergassing veel gunstiger en kan een vergasser meer energie leveren dan een vergisting. Een vergasser zet wel vrijwel alle organische stof om zodat een additionele eindverwerking mogelijk niet meer nodig is.

Superkritisch vergassen kan ook ingezet worden voor het vergassen van vergist slib. Een deel van de chemische energie van de organische stof van het slib is dan al omgezet in biogas. De superkritische vergasser moet dan het resterende deel van de organische stof omzetten in gas. Afbeelding 33 vergelijkt de energie productie van slib met een organische stof gehalte van 80% met de verwerking van slib met een gemiddelde samenstelling zoals die nu door waterschappen wordt afgevoerd. Dit is een mengsel van vergist en onvergist slib en heeft een organisch stof gehalte van 68% (CBS 2015). De netto energie productie per ton droge stof neemt dan af. Bij verwerking van volledig uitgegist slib kan het organische stof gehalte nog lager zijn en is de netto energie productie nog lager.

Voor een goede interpretatie van Afbeelding 33 is een vergelijking met de energieproductie van andere eindverwerkingsmethoden van belang. Een klassieke mono-verbrandingsinstallatie zonder eigen elektriciteitsproductie verbruikt ca. 300 kWh/ton ds, Optimalisatie van de stoomcyclus zoals bijvoorbeeld recent bij SNB is gebeurd leidt tot een energieneutrale of zelfs energiepositieve slibverwerking. In theorie is bij slib met een organische stof gehalte van 68% en 25% ds (gemiddelde NL slib, CBS 2015) een netto energieproductie van 150-210 kWh/ton ds mogelijk<sup>3</sup>. Uitgangspunt is dan dat stoom van 60 bar wordt geproduceerd en in een

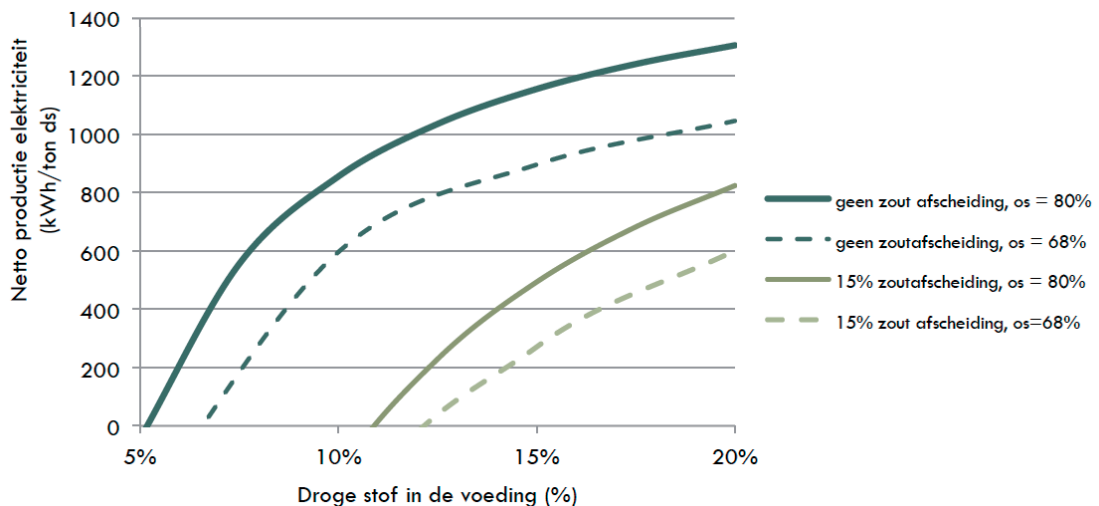
<sup>2</sup> Uitgangspunten: 0,9 Nm<sup>3</sup> biogas/kg omgezet organische stof, 40% afbraak van de organische stof.

<sup>3</sup> Berekend met het excel spreadsheet model behorende bij het STOWA onderzoek Slibketen I, STOWA 2005-26. Zie ook bijlage III voor het berekeningsresultaat.

tegendruk turbine geëxpandeerd tot 3 bar (netto opbrengst 150 kWh/ton ds). De lage druk stoom wordt dan gebruikt voor de slibdroging. Afhankelijk van de droogtegraad van het slib blijft er dan nog 3 bar stoom over dat eventueel in een condenserende turbine 60 kWh/ton ds extra kan genereren. Verdere verbeteringen zijn wellicht nog mogelijk door verbeteringen in het ketelrendement (bv. verbranden droger slib) of de energiehuishouding slibdroging (bv. via damprecompressie).

De energiebalans laat kortom zien dat superkritische vergassing ook bij lagere droge stof gehalten tot een positieve energiebalans kan leiden. Deze energie balans is het gunstigst als de zoutaf scheiding achterwege kan blijven, of minimaal is. De energiebalans wordt verder sterk beïnvloed door de calorische waarde van het slib dat verwerkt wordt. Bij ongegist slib is eenvoudiger een positieve energiebalans te bereiken. De netto energie productie moet dan afgewogen worden tegen de netto energieproductie die een vergisting in combinatie met een alternatieve slibeindverwerking kan leveren. Als gegist slib of een mengsel van gegist en ongegist slib verwerkt wordt is de netto energieproductie geringer, maar kan in principe nog steeds positief zijn. Wel moet de vergasser dan bedreven worden met minimale zoutaf scheiding en een voldoende hoog droge stof gehalte in de voeding.

AFBEELDING 33 NETTO ENERGIEPRODUCTIE BIJ SUPERKRITISCH VERGASSEN VOOR SLIB MET VERSCHILLENDE GEHALTES ORGANISCHE STOF (OS) EN BIJ WEL EN



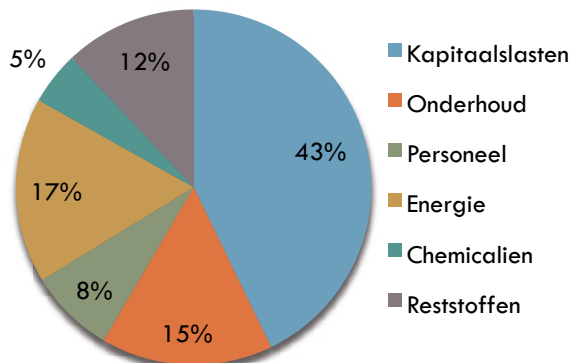
### 6.3 AFWEGING SUPERKRITISCH VERGASSEN

Superkritisch vergassen biedt in potentie een alternatief voor de huidige wijze van slibverwerking. Ten opzichte van de huidige methoden van slibverwerking moet superkritisch vergassen duidelijke voordelen bieden om door te kunnen breken. Bij voorkeur moeten deze voordelen leiden tot een goedkopere techniek en een duurzamere procesvoering. Deze paragraaf geeft een beschouwing van de mogelijke voordelen van superkritisch vergassen.

De kosten van slibverwerking zijn sterk bepalend voor de kansen van de introductie van een nieuwe techniek. Omdat de techniek voor superkritisch vergassen nog sterk in ontwikkeling is, is het in dit stadium moeilijk om een goede kwantitatieve onderbouwing te geven van de kosten. Wel kan in kwalitatieve zin de mogelijke voordelen van superkritisch vergassen vergeleken worden met de kosten van monoverbranding van slib.

Tabel 26 geeft hiervoor een overzicht die hieronder verder wordt toegelicht. De tabel geeft daarnaast ook een overzicht van potentiële duurzaamheidsvoordelen van superkritisch vergassen. Er is voor gekozen om superkritisch vergassen te vergelijken met monoverbranding omdat het meeste slib in Nederland op deze wijze wordt verwerkt. Bovendien is monoverbranding qua uitvoering en opzet van de techniek het meest vergelijkbaar met superkritisch vergassen. De techniek voor superkritisch vergassen biedt waarschijnlijk het meeste perspectief voor onvergist slib. Daarom moet superkritisch vergassen vergeleken worden met een combinatie van slibgisting gevolgd door monoverbranding van slib.

AFBEELDING 34 OVERZICHT VERDELING KOSTEN VOOR MONOVERBRANDING VAN SLIB, GEBASEERD OP STOWA 2010-34



Afbeelding 34 geeft de kostenopbouw voor monoverbranding van slib. De afbeelding laat zien dat de grootste kostenpost de **kapitaalslasten** zijn. Superkritisch vergassen van slib heeft als voordeel dat geen slibdroging nodig is en dat geen uitgebreide rookgasreiniging nodig is. Daarentegen stellen de hoge drukken en temperaturen hoge eisen aan de apparatuur en de materiaalkeuze. De specifieke investeringskosten voor monoverbranding zijn ca. 1580 euro voor verwerking van 1 ton droge stof/jaar (o.b.v. STOWA 2010-34, capaciteit 92.000 ton/jaar). In de voorstudie van PROCEDE wordt de investering voor superkritisch vergassen geraamd op 2,9 Meuro voor verwerking van 2000 ton ds/jaar bij een droge stof gehalte van 24%. De specifieke investeringskosten zijn dan 1450 euro/t ds/jaar. Dit is wel wat lager dan de investering voor monoverbranding, maar binnen de nauwkeurigheid van de raming is de benodigde investering dus niet wezenlijk anders. Bovendien is nog niet aangetoond dat slib met een dergelijk hoog droge stof gehalte ook daadwerkelijk vergast kan worden. Bij lagere droge stof gehalten neemt de investering per ton droge stof sterk toe.

Wel is er sprake van een groot schaal verschil. Door opschaling kunnen de kosten voor superkritisch vergassen nog verder dalen. Een beperking is dan wel dat de hoge drukken de schaal-effecten beperken doordat grotere volumes ook leiden tot grotere eisen aan het ontwerp van de drukvaten. Gensos geeft aan dat zij hun systeem zodanig hebben ontworpen dat de investering fors lager uitvalt dan in de voorstudie van PROCEDE is aangenomen. Gensos heeft echter nog geen bedragen vrij gegeven over de investering voor hun concept.

**Onderhoud** is een andere belangrijke kostenpost en wordt vaak geraamd als een percentage van de investering. Omdat de investeringshoogte niet veel verschilt zal ook de raming voor de onderhoudskosten niet wezenlijk anders zijn. Beide technieken betreffen complexe installaties waarbij corrosie een aandachtspunt is. Het is daarom niet te verwachten dat de onderhoudskosten voor een superkritische vergasser lager liggen dan bij monoverbranding. Verder zijn de **personeelskosten** een belangrijk onderdeel van de vaste kosten. Omdat een superkritische vergasser op de schaal van een rwzi wordt bedacht, speelt hier een belangrijk schaal-



nadeel. Door de grootte van een installatie voor monoverbranding kan volstaan worden met ca. 0,5 fte/1000 ton ds/jaar. Om hier mee te kunnen concurreren moet een superkritische vergasser met een schaalgrootte van 2000 ton ds/jaar dus volstaan met 1 fte. Dit betekent dat de installatie in feite onbemand draait en dat één persoon in dagdienst alle onderhoud uitvoert. Dit kan alleen bij een uitontwikkelde techniek die zeer vergaand is geautomatiseerd. De personeelskosten zullen derhalve niet lager zijn voor superkritisch vergassen en mogelijk zelfs belangrijker hoger.

Voor superkritisch vergassen van slib zijn weinig **hulpstoffen** nodig. Waarschijnlijk zal kalium carbonaat moeten worden toegevoegd. Verder is mogelijk actief kool nodig voor verwijdering van kwik uit het gas of het effluent. In vergelijking met verbranding is de hoeveelheid benodigde adsorbent geringer als het kwik uit het gas kan worden afgevangen. Het volume van het gas is namelijk enkele malen lager dan het volume van het rookgas na verbranding. Bij monoverbranding van slib zijn verder natronloog en zoutzuur nodig voor de rookgasreiniging. De kosten voor hulpstoffen zullen daarom mogelijk iets lager zijn dan voor monoverbranding. Op de totale verwerkingskosten vormen deze kosten echter slechts 5% van de totale kosten zodat een eventueel voordeel niet veel verschil zal maken.

Onder **reststoffen** wordt de verwerking van de asrest, reststromen uit de rookgasreiniging en afvalwaterverwerking verstaan. De verwerking van de asrest van superkritisch vergassen zal naar verwachting moeilijker zijn dan de verwerking van de asrest van monoverbranding. Dit komt doordat de as van superkritisch vergassen niet droog is en goed oplosbare zouten bevat. Bovendien bevat de as nog koolresten. Voor de as van monoverbranding is er een goed perspectief voor de terugwinning van fosfaat uit de as. Of dit voor de as van superkritisch vergassen mogelijk is, zal nog bezien moeten worden. SNB, HVC en Ecophos wijzen er op dat de koolresten in de as de verwerking kunnen bemoeilijken. Recent onderzoek (op labschaal in een autoclaaf) door de Universiteit Twente (Acelas 2014) laat zien dat de fosfaat in de as na superkritisch vergassen ongeveer even goed is vrij te maken uit de as door een zure extractie met zwavelzuur.

Een belangrijk aandachtspunt bij slibverbranding is de verwijdering van kwik uit de rookgasen. Afhankelijk van de gekozen reiniging genereert deze verwijdering een bepaalde hoeveelheid beladen adsorbens en filterkoek of indampzout. Het uitgevoerde onderzoek gaf nog geen inzicht in het gedrag van kwik bij superkritisch vergassen. In het gunstigste geval komt het kwik in het geproduceerde gas en kan het door adsorptie aan kool worden verwijderd. Omdat in vergelijking met rookgas het gas niet verdund is met lucht zijn de concentraties kwik hoger en kan de verwijdering in theorie efficiënter en met minder afvalstoffen plaatsvinden. Als het kwik in de brijn of het effluent terecht komt is verwijdering mogelijk complexer.

De reststoffenproductie bij verbranding wordt sterk bepaald door het zoutzuur en zwavel-dioxide in de rookgasen. Dicht bij zee kunnen deze zouten na metalenverwijdering soms geloosd worden, maar dit is vaak niet mogelijk en dan wordt een zout rookgasreinigingsresidu geproduceerd. In het geval van superkritisch vergassen komen deze zouten waarschijnlijk voornamelijk in de zoutbrijn terecht. De zoutvracht zal min of meer gelijk zijn.

Het belangrijkste voordeel van superkritisch vergassen is het perspectief dat deze techniek biedt voor een netto productie van **energie**. Afbeelding 30 laat zien dat energie een belangrijke kostenpost is in het geval van een klassieke monoverbranding. Recent heeft SNB twee van vier verbrandingslijnen gemoderniseerd en voorzien van hoge druk ketels waardoor de installatie netto geen elektriciteit meer hoeft in te kopen. Een toekomstige superkritische vergasser zal moeten concurreren met een dergelijke moderne uitvoering van monoverbranding. Bovendien verwerken de huidige eindverwerkers een mengsel van vergist en onvergist slib. In de huidige inzichten vervangt een superkritische vergasser de vergister en de eindverwerking. De energieproductie van de vergister moet derhalve ook meegenomen worden in de vergelijking.

De beschouwing van de energiebalans in paragraaf 6.2 laat zien dat de netto energieproductie van een superkritische vergasser sterk afhankelijk is van de mate van zoutafscheiding, de warmte-integratie en het droge stof gehalte van de voeding. Bij 15% ds in de voeding, 15% zoutafscheiding en een goede warmte uitwisseling is de netto elektriciteitsproductie ca. 500 kWh/ton ds. Onder deze condities heeft een superkritische vergasser geen energie voordeel ten opzichte van een combinatie van slibgisting (ca. 670 kWh/ton) en een energie neutrale eindverwerking.

Als geen zoutafscheiding nodig blijkt en het slib gevoed kan worden met een droge stof gehalte van 20% kan 1300 kWh/ton ds worden geproduceerd. Deze energieproductie moet vergeleken worden met een combinatie van slibgisting (ca. 670 kWh/ton ds) en de energieproductie van de eindverwerking. Door een recente modernisatie is de verwerking door SNB ongeveer energieneutraal. Theoretisch zou in een optimale situatie ongeveer 150-210 kWh/ton ds geproduceerd kunnen worden (zie paragraaf 6.2). Het energievoordeel van een gunstige uitvoering van superkritisch vergassen bedraagt dus ca. 400-600 kWh/ton ds.

Bij een elektriciteitsprijs van 0,10 euro/kWh komt een dergelijke elektriciteitsproductie overeen met een voordeel voor het verwerkingstarief van 40-60 euro/ton droge stof. Dit is een significant voordeel: de huidige verwerkingstarieven voor slib bedragen circa 250-300 euro/ton droge stof. Het voordeel kan verder oplopen indien subsidies beschikbaar zijn voor productie van groene elektriciteit.

**TABEL 26** SAMENVATTING MOGELIJKE VOOR- EN NADELEN SUPERKRITISCH VERGASSEN IN VERGELIJKING MET VERGISTING GEVOLGD DOOR MONOVERBRANDING VAN SLIB

Aspect	Inschatting	Toelichting
Energie	++?	In potentie kan meer elektrische energie worden opgewekt per kg droge stof maar is sterk afhankelijk van de condities waaronder de vergasser in de praktijk kan worden bedreven.
Transport	+	Minder transport bewegingen als de installatie op een rwzi kan worden gerealiseerd
Afvalproductie	?	De as en zoutbrijn is waarschijnlijk moeilijker te verwerken dan de as die nu overblijft bij thermische verwerking van slib. Er nog zijn onzekerheden over de kwikafscheiding.
Hulpstoffen	+?	Er is kalium zout nodig als hulpstof. Daarnaast zijn mogelijk hulpstoffen nodig voor adsorptie van kwik. De inschatting is dat de milieu-impact van de hulpstoffen lager is dan bij monoverbranding.
Emissies	?	Superkritische vergassing van slib zal niet leiden tot wezenlijk lagere emissies van stoffen. De aanwezigheid van PAK's in het effluent en nitrificatieremmende stoffen is nog wel een aandachtspunt.
Ruimtebeslag	+	Als de installatie een vergisting kan vervangen
Flexibiliteit	+	Superkritische vergassing is waarschijnlijk op een kleinere schaal mogelijk dan monoverbranding. Hierdoor is er minder afhankelijkheid van een grote installatie waardoor sneller ingespeeld kan worden op maatschappelijke ontwikkelingen.
Kringloopsluiting		
Fosfaat	0/-	Tot nu toe is er geen aanwijzing dat fosfaat eenvoudiger is terug te winnen uit de as en zoutbrijn. Kool in de as kan terugwinning bemoeilijken.
Stikstof	+?	Het effluent van de vergasser bevat een hoge concentratie ammonium bij een hoge temperatuur. Dit biedt perspectief voor terugwinning van de stikstof.
Kosten	+	Met name door netto energie productie.
Kapitaal	?	Door onzekerheden in de techniek is een goede raming van de investering voor superkritisch vergassen lastig. Het is niet te verwachten dat hier een belangrijk voordeel ontstaat. Geen significante voordelen te verwachten
Onderhoud	0	Door kleine schaalgrootte meer kosten
Personeel	-	Mogelijk minder kosten in vergelijking met monoverbranding
Hulpstoffen	+?	De as- en zoutbrijn is moeilijker af te zetten. Anderzijds ontstaat er minder rookgas reinigingsresidu. De kosten voor verwerking van het effluent van de vergasser worden ingeschat als vergelijkbaar met de kosten voor condensaat verwerking van de slibdroging.
Reststoffen	0	
Energie	++?	Voor superkritisch vergassen is er onder bepaalde condities perspectief op een netto energieproductie die groter is dan de huidige verwerkingstechnieken.

De bovenstaande beschouwing leert dat er nog veel onzekerheden zijn rondom de potentiële voordelen voor superkritisch vergassen omdat nog veel informatie niet beschikbaar is. Het belangrijkste perspectief voor superkritisch vergassen ligt in de netto energie productie. Andere voordelen zijn beperkt van omvang en er zijn ook aspecten die nadelig zijn voor superkritisch vergassen. Voor de verdere ontwikkeling van superkritisch vergassen is het dan ook belangrijk dat het voordeel van een netto energie productie ook daadwerkelijk wordt bereikt.

#### 6.4 STAND VAN DE ONTWIKKELING

De proeven die in het kader van dit STOWA onderzoek zijn uitgevoerd hebben als doel de ontwikkeling van de techniek voor superkritisch vergassen te bevorderen. Voor dit onderzoek zijn voor het eerst benchscale en pilotschaal proeven gedaan met het superkritisch vergassen van slib. Hoewel niet alle doelen zijn bereikt is wel veel waardevolle informatie verkregen. Uiteindelijk is het doel te komen tot een demonstratie installatie met een capaciteit van 1 m<sup>3</sup>/h. Een dergelijke demonstratie installatie moet aantonen dat deze techniek op commerciële schaal functioneert. Deze installatie vergt een grote investering en daarom is het nodig om nu af te wegen of er met de huidige resultaten en kennis voldoende informatie beschikbaar is om deze stap te maken.

Tabel 27 geeft een overzicht van de huidige stand van de ontwikkeling en kennis van superkritisch vergassen van slib en vergelijkt deze met de oorspronkelijke verwachtingen voorafgaand aan het onderzoek. Het onderzoek laat zien dat er nog belangrijke vragen openstaan die beter eerst op pilotschaal beantwoord kunnen worden voordat de stap naar een demonstratie installatie wordt genomen. De tabel geeft een overzicht van de vragen die met dit onderzoek zijn beantwoord en de vragen die nog beantwoord moeten worden voordat de stap naar een demonstratie schaal aan te bevelen is. Bovendien zijn aanbevelingen opgenomen voor realistische uitgangspunten voor de evaluatie van de business case.

De belangrijkste resterende vragen zijn de volgende:

- 1 Mogelijkheden om ophoping van koolstof te voorkomen. Op labschaal werden hoge conversies behaald, maar in de VERENA pilot was de koud gas efficiency maximaal 57%. Er blijkt een sterk verband tussen de ophoping van koolstof in het systeem en de conversie naar gas. Een hogere opwarmingssnelheid kan de resultaten vermoedelijk verbeteren.
- 2 Invloed zoutaf scheiding. Het onderzoek wijst uit dat het weglaten van de zoutaf scheiding gunstig kan zijn voor de conversie, het voorkomen van koolafzettingen en de kwaliteit van de as. Bovendien wordt hierdoor de energie balans veel gunstiger. Voorafgaand aan het onderzoek werd gekozen voor zoutaf scheiding om corrosie van de reactor te beperken en verstoppingen door neerslag van zouten te voorkomen.
- 3 Corrosie. Het onderzoek wijst er op dat sterke corrosie optreedt ondanks het gebruik van hoog gelegeerde staalsoorten. Voordat de stap naar een demonstratie schaal genomen wordt is het sterk aan te bevelen meer inzicht te hebben in mogelijke oplossingen voor dit probleem.
- 4 Continue bedrijfsvoering. Door diverse oorzaken is het niet mogelijk gebleken om langer dan 8 uur continu slib te vergassen. Op zich is hiermee al een grote stap genomen vanuit een situatie waarbij nog helemaal geen ervaring was met slib. Toch is het wenselijk dat op pilotschaal eerst wordt aangetoond dat gedurende langere tijd, bijvoorbeeld 50 uur, het slib continu kan worden vergast.
- 5 Maximaal droge stof gehalte. In dit onderzoek kon slib met maximaal 12-13% droge stof gevoed worden. Hogere gehalten leidden op deze schaal snel tot verstoppingen. Dit kan te maken hebben met deze schaalgrootte waarbij relatief kleine pijpdiameters (8 mm) gebruikt worden. Verdere opschaling van het proces maakt het wellicht mogelijk om hogere droge stof gehalten te voeren. Bij deze lagere droge stof gehalten is er desondanks uitzicht op een positieve energie balans. Daarom wordt aanbevolen om de business case vooralsnog te baseren op een maximaal droge stof gehalte van 15%.
- 6 Voor een positieve energiebalans is een goede warmtewisseling essentieel. Dat een goede warmtewisseling in principe mogelijk is, is aangetoond met de VERENA proeven. Of een dergelijke warmtewisseling ook gedurende langere tijd haalbaar is zal nog bewezen moeten worden. Bovendien kan een goede warmtewisseling strijdig zijn met de wens om snel op te warmen om koolvorming te voorkomen (zie ook punt 1).
- 7 De proeven laten zien dat het effluent van de superkritische vergasser significante gehalten aan PAK bestanddelen bevat en bovendien ook nitrificatie remmende stoffen bevat. Verder kon op deze schaal geen uitspraak gedaan worden over het gedrag van kwik in de installatie. Ontwerpen die teer en koolvorming in de installatie tegen gaan, hebben mogelijk ook een positief effect op het voorkomen van PAK in het effluent (zie ook punt 1).

De verschillende ontwikkelende partijen in Nederland beschikken inmiddels over een eigen pilot installatie of werken aan de realisatie daarvan. De opzet van deze pilot installaties verschillen van de opzet van de installaties bij KIT. Zo gebruikt Gensos bijvoorbeeld een wervelbed techniek waardoor de opwarmingssnelheden groter zijn en zouten zich kunnen afzetten op

het bedmateriaal zodat verstoppingen voorkomen kunnen worden. Zoutafscheiding vindt tijdens de vergassing plaats. Ook het Supersludge consortium heeft de ervaringen van dit onderzoek gebruikt om het ontwerp van haar pilot installatie te verbeteren en kan ook de zoutafscheiding na de reactor laten plaatsvinden. Sparqle scheidt voor de vergassing geen zouten af en geeft aan dat zij een systeem hebben om ophopingen van zout te verwijderen.

Met deze pilot installaties kan informatie vergaard worden die deze resterende vragen kunnen beantwoorden. Andere concepten kunnen bovendien leiden tot nieuwe inzichten. Deze nieuwe inzichten zullen dan mede bepalen of een stap naar demonstratieschaal zinvol is.

TABEL 27 OVERZICHT STAND VAN DE ONTWIKKELING VAN SUPERKRITISCH VERGASSEN VAN SLIB EN NOG TE BEHALLEN MIJLPALLEN VOOR EEN STAP NAAR DEMONSTRATIESCHAAL

Onderwerp	Verwachting vooraf	Huidige kennis	Mijlpaal voor stap naar Demo schaal	Demo schaal
Schaal grootte	Vrijwel geen ervaring met slib. Met andere biomassa stromen ervaring tot maximaal 100 kg/h	Continue proeven uitgevoerd met slib, schaal 200 g/h en 50 kg/h	Stap naar demo alleen uitvoeren als onderstaande mijlpalen op pilot schaal (minimaal 50 kg/h) aangetoond zijn.	Continue bedrijfsvoering bij een schaal van 1 m <sup>3</sup> /h
Proces				
Koud gas efficiency (CGE, conversie)	Een CGE van 97% is haalbaar	Een CGE van meer dan 90% is aangetoond op schaal van 200 g/h. Perspectief voor CGE van ca. 95%. Op schaal van 50 kg/h was CGE slechts 57%. Achterblijven organische stof in installatie beïnvloedt conversie. Mogelijk een relatie met zoutafscheiding	Op pilotschaal aantonen dat een CGE >90% haalbaar is. Business case baseren op maximaal 95% conversie.	Aantonen dat ophoping van organische stof in de installatie voorkomen kan worden
Gassamenstelling (hoofdcomponenten)	Er wordt een hoogcalorisch gas verkregen dat vooral bestaat uit H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> en CO <sub>2</sub> . Teer en H <sub>2</sub> S in gas geen probleem	Er wordt een hoogcalorisch gas gekregen met 20-24 vol% H <sub>2</sub> , 26-33 vol% CH <sub>4</sub> en 34-37% CO <sub>2</sub> . Teer en H <sub>2</sub> S in gas aangetoond.	þ In business case rekening houden met gasreiniging voor teer en H <sub>2</sub> S	Gasreiniging voorzien voor teer en H <sub>2</sub> S
Invloed zoutafscheiding	Afscheiding van belang geacht om corrosie en verstopping te voorkomen	Zoutafscheiding is mogelijk en aangetoond. Lijkt echter een negatieve invloed te hebben op de conversie en de energiebalans	Onderzoeken of bedrijfsvoering zonder zoutafscheiding vooraf mogelijk is.	Voorkeur voor bedrijfsvoering zonder zoutafscheiding.
Gedrag microverontreinigingen (Hg, dioxines, etc.)	Onzekerheid over gedrag Hg. Metalen gaan naar de as. Organische microverontreinigingen breken af.	Metalen concentreren in de as, maar massabalans heeft nog een groot gat. Schaal te klein om uitspraak over Hg of afbraak organische microverontreinigingen te doen. Vorming PAK's is een aandachtspunt.	þ binnen mogelijkheden van de schaalgrootte is voldoende info verzameld. Rekening houden met PAK's in effluent en Hg in gas en/ of effluent.	Aantonen massabalansen voor metalen en organische micro- verontreinigingen. Gasreiniging voorbereiden op Hg in gas.
Effluent samenstelling	Goede omzetting COD (>97%), COD biologisch afbreekbaar, veel NH <sub>4</sub> in effluent,	Goede omzetting COD (>98%) aangetoond. Biologische afbreekbaarheid is goed. Stikstof breekt niet af en blijft als NH <sub>4</sub> in effluent. Nitrificatieremming van effluent is aandachtspunt.	Mogelijkheden voor verlaging van of omgang met nitrificatieremming van het effluent duidelijk maken.	

Onderwerp	Verwachting vooraf	Huidige kennis	Mijlpaal voor stap naar Demo schaal	Demo schaal
Droge stof gehalte voeding	Voor een goede energiebalans dient het droge stof gehalte zo hoog mogelijk te zijn. Bij voorkeur wordt ontwaterd slib gevoed.	Voeding met 12-13% droge stof is aangetoond. Bij deze voeding is nog steeds een positieve energiebalans mogelijk.	þ binnen mogelijkheden van de schaalgrootte is voldoende info verzameld. Business case baseren op maximaal 15% ds in voeding.	Aantonen dat op grotere schaal hogere droge stof gehalten in de voeding mogelijk zijn.
Additie van kalium	Onzeker of kalium additie nodig is. Verwachting van niet.	Weglaten van kalium additie leidt op benchscale tot snelle verstopping en meer CO in het gas.	þ In business case rekening houden met K-additie tenzij extra proeven aantonen dat K niet nodig is.	Rekening houden met K-additie
Fosfaat	Fosfaat is terug te winnen uit de as	Niet onderzocht door KIT. De anorganische samenstelling is vergelijkbaar met monoverbranding. De as bevat veel kool en dit kan terugwinning bemoeilijken. Afzien van zoutafscheiding verlaagt koolgehalte	Mogelijkheden voor terugwinning van fosfaat onderbouwen. Verlaging van het koolgehalte bevordert kansen voor terugwinning.	Aantonen dat fosfaat terugwinning mogelijk is.
Warmtewisseling	Een goede warmteterugwinning is mogelijk: een temperatuur van 50 °C tussen de voeding en effluent is hierdoor haalbaar	In de VERENA proef was het temperatuurverschil tussen voeding en effluent 40°C (test 1) en 31,6°C (test 2). Wel was er sprake van fouling en de opwarmnelheden waren lager dan bij de LENA testen.	Aantonen dat gedurende langere tijd (168 uur) een goede warmtewisseling mogelijk is.	Aantonen dat gedurende continue bedrijfsvoering een goede warmtewisseling mogelijk is en fouling effectief kan worden bestreden.
Bedrijfszekerheid				
Continue bedrijfsvoering	Een continue bedrijfsvoering met minimale operator aandacht is haalbaar. Doel is 50 uur continue bedrijfsvoering op pilotschaal	Op pilotschaal (50 kg/h) is maximaal 8 uur continu slib vergast.	Continue bedrijfsvoering aantonen op pilotschaal gedurende minimaal 1 week (168 uur).	Aantonen dat continue bedrijfsvoering (8000 uur/jaar) mogelijk is.
Verstoppingen	Mogelijk knelpunt	Verstoppingen treden op. Oorzaak waarschijnlijk koolvorming of ophoping as of zout. Pijpdiameter is 8 mm en geeft daardoor snel verstoppingen.	Continue bedrijfsvoering aantonen op pilotschaal gedurende minimaal 1 week (168 uur).	Aantonen dat grotere pijpdiameters minder verstoppingen geven.
Corrosie	Bij goede materiaalkeuze beheersbaar	Sterke corrosie van Incoloy 625 aangetoond.	Voorkeur voor legeringen zonder Mo. Materiaalkeuze Demo vereist goede onderbouwing. Bij voorkeur aantonen met aanvullende proeven.	Aantonen dat corrosie beheersbaar is door juiste materiaalkeuze.
Voeding slib	Voeding slib met conventionele hoge druk pompen is mogelijk	Voeding van slib met conventionele pompen is aangetoond. Haren in het slib zijn een aandachtspunt.	þ Versnijding van het slib wordt aanbevolen.	In ontwerp rekening houden met vreemde delen en haren in het slib.

# 7

## CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN

Het huidige onderzoek heeft veel nieuwe informatie opgeleverd over superkritische vergassen van slib. Niet eerder zijn er op deze schaal proeven gedaan met zuiveringsslib en deze techniek. De technische conclusies van het onderzoek zijn opgenomen in paragraaf 5.7.

Op hoofdlijnen bevestigt het onderzoek dat de chemische energie in zuiveringsslib met deze techniek met een hoog rendement kan worden omgezet in een hoog calorisch gas zonder dat droging van het slib nodig is. Tegelijk laat het onderzoek zien dat enkele van de oorspronkelijke uitgangspunten aangepast moeten worden en dat er nog zaken zijn die op pilot schaal verder onderzocht moeten worden voordat de stap naar een demonstratieschaal kan worden gemaakt. Belangrijke aandachtspunten zijn (zie ook paragraaf 6.4):

- 1 de conversie in relatie tot ophoping van koolstof,
- 2 de omgang met zouten in het proces,
- 3 het maximaal haalbare droge stof gehalte in de voeding,
- 4 corrosie,
- 5 het voorkomen van verstoppingen,
- 6 het realiseren van een goede warmte integratie,
- 7 het beperken van PAK's en nitrificatieremmende stoffen in het effluent.

Hoewel de stap naar een demonstratie installatie op dit moment nog niet aanbevolen wordt, is er wel voldoende perspectief voor deze techniek en verder onderzoek op pilot schaal is dan ook gerechtvaardigd. De belangrijkste toegevoegde waarde van superkritisch vergassen is het feit dat een positieve energie balans haalbaar is. Deze positieve energiebalans is echter sterk afhankelijk van het droge stof gehalte in de voeding, de wijze van zoutafscheiding en een goede warmtewisseling.

Sinds kort beschikken Gensos en Sparqle over een eigen pilot installatie. Ook het Supersludge consortium heeft het voornemen een pilot installatie te realiseren. Op basis van dit onderzoek en eigen ervaringen en inzichten hebben deze installaties andere configuraties gekregen dan de opstellingen bij KIT die nu voor dit onderzoek zijn gebruikt. Deze installaties kunnen daardoor leiden tot nieuwe inzichten en kunnen gebruikt worden om de resterende vraagstukken te beantwoorden. Het huidige onderzoek laat zien wat de belangrijkste aandachtspunten en te bereiken mijlpalen zijn bij nieuwe proeven met zuiveringsslib in deze proefinstallaties (Tabel 27 in paragraaf 6.4).

## 8

## REFERENTIES

Acelas, Nancy Y, Diana P López, D W F Wim Brilman, Sascha R A Kersten, and A Maarten J Kootstra. "Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge: Gas Production and Phosphorus Recovery." *Bioresource Technology* 174 (2014): 167–75. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.003.

Boukis, N.A., Herbig, S., Hauer, E., "Gasification of Dutch sewage sludge in supercritical water", Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) van het Karlsruher Institut für Technologie (KIT), openbare rapportage van 21/1/2016. DOI: 10.5445/IR/1000051638

Boukis, N.A., Herbig, S., Hauer, E., "Gasification of Dutch sewage sludge in supercritical water", Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) van het Karlsruher Institut für Technologie (KIT), confidentiele rapportage van 21/1/2016.

Boukis, N.A., Herbig, S., Hauer, E., "Gasification of Dutch sewage sludge in supercritical water – Report on additional lab scale test executed from KIT with sludge from Oijen", Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) van het Karlsruher Institut für Technologie (KIT), rapportage van 13/10/2015.

CBS, "Zuivering van stedelijk afvalwater; afzet van zuiveringslib 2013", <http://statline.cbs.nl/>, geraadpleegd december 2015.

D'Jesús, Pedro, Nikolaos Boukis, Bettina Kraushaar-Czarnetzki, and Eckhard Dinjus. "Gasification of Corn and Clover Grass in Supercritical Water." *Fuel* 85, no. 7–8 (2006): 1032–38. doi:10.1016/j.fuel.2005.10.022.

De Energiefabriek. *Werkrapport "De Energiefabriek" 2009.*

Güngören Madenoglu, Tülay, Nikolaos Boukis, Mehmet Saglam, and Mithat Yüksel. "Supercritical Water Gasification of Real Biomass Feedstocks in Continuous Flow System." *International Journal of Hydrogen Energy* 36, no. 22 (2011): 14408–15. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.047.

Koppejan Asbroek, N.A.M. ten, Zeevalkink, J.A., J. "Voorstudie Superkritieke Vergassing van RWZI Slib," no. Projectnummer PB201002 (2011).

Matsumura, Yukihiro, Masaki Harada, Kyoko Nagata, and Yoshihiro Kikuchi. "Effect of Heating Rate of Biomass Feedstock on Carbon Gasification Efficiency in Supercritical Water Gasification." *Chemical Engineering Communications* 193, no. 5 (May 2006): 649–59. doi:10.1080/00986440500440157.

Peterson, Andrew a., Frédéric Vogel, Russell P. Lachance, Morgan Fröling, Michael J. Antal, Jr., and Jefferson W. Tester. "Thermochemical Biofuel Production in Hydrothermal Media: A Review of Sub- and Supercritical Water Technologies." *Energy & Environmental Science* 1, no. 1 (2008): 32. doi:10.1039/b810100k.

Reitsma, Berend, Joost van den Bulk, Mariken van der Giessen, and Melvin Elizen. *Economische Haalbaarheid van Vergassing van Zuiveringslib Voor de Nederlandse Situatie*, STOWA 2013-15, 2013, ISBN 978.90.5773.602.5.

Rulkens, W., and J. Wentink. *Kan Superkritische Oxidatie van Zuiveringslib Een Alternatief Zijn Voor Superkritische Vergassing*, 2013. STOWA 2013-W02, ISBN 978.90.5773.598.1.

Wiegant, W.M., D. Knezevic, and W.F. Koopmans. *Slibketenstudie II*, STOWA 2010–33, 2010, ISBN 978.90.5773.507.3





BIJLAGE I

# ENERGIEBALANSEN BEREKENING SUPERKRITISCH VERGASSEN (4 CASES)

**CASE 1: HOOG GEHALTE ORGANISCHE STOF – DROGE STOF 20%, GEEN ZOUTAFSCHEIDING**

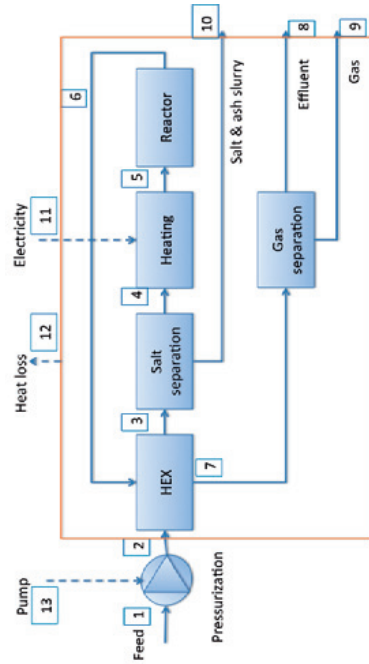
**SIMPLIFIED MASS & ENERGY BALANCE SUPERCRITICAL GASIFICATION**

CASE: organic matter 80%, dry matter 20%, no salt separation

Calculation of Electricity requirement:

Electricity requirement: 11 = sensible heat in (8 + 9 + 10) - sensible heat in 2 + Heat loss 12

SUMMARY	
<b>Energy input</b>	
Electrical heating	69 kW
Pump	16 kW
<b>Total</b>	<b>85 kW</b>
<b>Energy production</b>	
HHV gas	929 kW
LHV/HHV fraction	93%
Conversion to electricity	40%
Electricity production	346 kW
<b>Net electricity production</b>	<b>261 kW</b>
	130.4 kWh/ton dm



**STREAMS**

2. Feed	
<b>Total mass</b>	<b>1000 kg/h</b>
Water	800 kg/h
Dry matter	200 kg/h
Ash	40 kg/h
Organic	160 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.28 kg/s</b>
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.06 kg/s
Ash	0.01 kg/s
Organic	0.04 kg/s
Dry matter content	20% dm%
Ash content dry matter	20% ash%
Density	1000 kg/m <sup>3</sup>
Temperature	135 C
Pressure	200 bara
	28 MPa
Flow	1 m <sup>3</sup> /h
Hydraulic pump power	0.00028 m <sup>3</sup> /s
Efficiency	77.5 kW
<b>Power pump</b>	<b>0.5</b>
	<b>15.5 kW</b>
Sensible heat	19.0 kW
Water	

8. Effluent	
<b>Total mass</b>	<b>848 kg/h</b>
Water	800 kg/h
Dry matter	40 kg/h
Ash	40 kg/h
Organic	8 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.24 kg/s</b>
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.01 kg/s
Ash	0.01 kg/s
Organic	0.00 kg/s
Conversion organics	95%
Cold gas efficiency	95%
Temperature	60 C
Sensible heat	61.0 kW
Water	

10. Salt	
<b>Total mass</b>	<b>0 kg/h</b>
Water	0 kg/h
Dry matter	0 kg/h
Ash	0 kg/h
Organic	0 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.00 kg/s</b>
Water	0.00 kg/s
Dry matter	0.00 kg/s
Ash	0.00 kg/s
Organic	0.00 kg/s
Fraction of feed	0%
Ash fraction to salt	0%
Organics in ash	200 g/Ag ash
Temperature	450 C
Sensible heat	0.0 kW
Water	

9. Gas	
<b>Total mass</b>	<b>152 kg/h</b>
"Dry matter"	152 kg/h
"Organic"	152 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.04 kg/s</b>
Dry matter	0.04 kg/s
Organic	0.04 kg/s
Temperature	60 C
Sensible heat	0.0 kW
Water	

Total out	
<b>Total mass</b>	<b>1000 kg/h</b>
Water	800 kg/h
Dry matter	200 kg/h
Ash	40 kg/h
Organic	160 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.28 kg/s</b>
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.06 kg/s
Ash	0.01 kg/s
Organic	0.04 kg/s
Sensible heat	61.0 kW
Water	

12 Heat loss	
Heat loss	23 kW

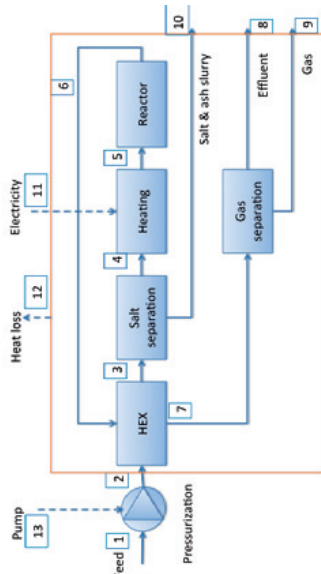
CASE 2: HOOG GEHALTE ORGANISCHE STOF – DROGE STOF 20%, 15% ZOUTAFSCHEIDING

SIMPLIFIED MASS & ENERGY BALANCE SUPERCRITICAL GASIFICATION

C&C: organic matter 80%, dry matter 20%, no salt separation

Calculation of Electricity requirement:

Electricity requirement 11 = sensible heat in (8 + 9 + 10) + heat loss 12



SUMMARY	
Energy input	69 MWe
Electrical heating	16 MWe
Pump	
Total	85 MWe
Energy production	929 kW
HHV <sub>gas</sub>	93%
LHV/HHV In-fuel	40%
Conversion to electricity	346 MWe
Electricity production	263 MWe
Net electricity production	1304 MWh/ton d.m.

STREAMS

2. Feed	
Total mass	1.000 kg/h
Water	800 kg/h
Dry matter	200 kg/h
Organic	160 kg/h
Total mass	0.28 kg/s
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.06 kg/s
Organic	0.04 kg/s
Dry matter content	20% d.m.s
Air content dry matter	20% d.m.s
Density	1.000 kg/m <sup>3</sup>
Temperature	15 C
Pressure	280 bara
	28 MPa
Flow	1 m <sup>3</sup> /h
	0.00028 m <sup>3</sup> /s
Hydraulic pump power	7.75 kW
Efficiency	0.75
Power pump	10.33 kW
Sensible heat	
Water	19.9 kW
Dry matter	1.7 kW
Total	21.6 kW
Specific enthalpy water	89.4 kJ/kg
Heat capacity dry matter	2 kJ/kg C
Heating value	978 kW
Organic matter	22 MJ/kg om

8. Effluent	
Total mass	848 kg/h
Water	800 kg/h
Dry matter	48 kg/h
Organic	8 kg/h
Total mass	0.24 kg/s
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.01 kg/s
Organic	0.00 kg/s
Conversion organics	93%
CO <sub>2</sub> gas efficiency	93%
Temperature	60 C
Sensible heat	
Water	61.0 kW
Dry matter	0.8 kW
Total	61.8 kW
Specific enthalpy water	274.6 kJ/kg
Heat capacity dry matter	2 kJ/kg C
Heating value	49 kW
Organic matter	22 MJ/kg om

10. Salt	
Total mass	0 kg/h
Water	0 kg/h
Dry matter	0 kg/h
Organic	0 kg/h
Total mass	0.00 kg/s
Water	0.00 kg/s
Dry matter	0.00 kg/s
Organic	0.00 kg/s
Fraction of feed	0%
Air fraction to salt	0%
Organics in ash	200 g/kg ash
Temperature	450 C
Sensible heat	
Water	0.0 kW
Dry matter	0.0 kW
Total	0.0 kW
Specific enthalpy water	297.5 kJ/kg
Heat capacity dry matter	2 kJ/kg C
Heating value	0 kW
Organic matter	22 MJ/kg om

9. Gas	
Total mass	152 kg/h
"Dry matter"	152 kg/h
"Organic"	152 kg/h
Total mass	0.04 kg/s
Dry matter	0.04 kg/s
Organic	0.04 kg/s
Temperature	60 C
Sensible heat	
Water	0.0 kW
Dry matter	5.1 kW
Total	5.1 kW
Specific enthalpy water	274.6 kJ/kg
Heat capacity dry matter	2 kJ/kg C
Heating value	929 kW
Gas	22 MJ/kg om

Total out	
Total mass	1000 kg/h
Water	800 kg/h
Dry matter	200 kg/h
Organic	160 kg/h
Total mass	0.28 kg/s
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.06 kg/s
Organic	0.04 kg/s
Sensible heat	
Water	61.0 kW
Dry matter	1.7 kW
Total	62.7 kW
Heating value	977.8 kW
Organic matter	

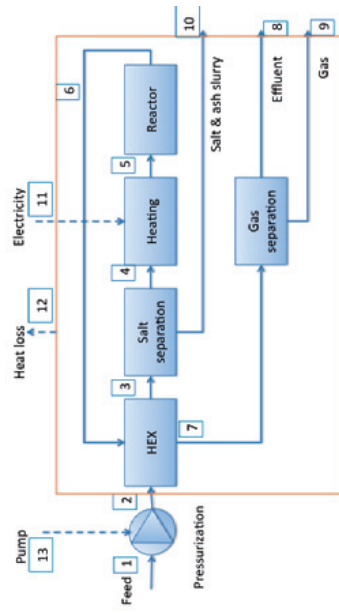
12 Heat loss	
Heat loss	23 kW

CASE 3: GEMIDDELD GEHALTE ORGANISCHE STOF – DROGE STOF 20%, GEEN ZOUTAFSCHEIDING

SIMPLIFIED MASS & ENERGY BALANCE SUPERCritical GASIFICATION

CASE: organic matter 68%, dry matter 20%, 1% salt separation

Calculation of Electricity requirement:  
Electricity requirement 11 = sensible heat in 8 + 9 + 10 - sensible heat in 2 + Heat loss 12



SUMMARY	
<b>Energy input</b>	158 Mwe
Electrical heating	30 Mwe
Pump	174 Mwe
<b>Total</b>	
<b>Energy production</b>	790 kW
HHV gas	95%
Low HHV gas	95%
Low HHV gas	294 Mwe
Net electricity production	120 Mwe
	601 kWh/ton dm

STEAMS

<b>2. Feed</b>	<b>Total mass</b>	1000 kg/h
	Water	800 kg/h
	Dry matter	200 kg/h
	Ash	64 kg/h
	Organic	136 kg/h
	<b>Total mass</b>	0.28 kg/s
	Water	0.22 kg/s
	Dry matter	0.06 kg/s
	Ash	0.02 kg/s
	Organic	0.04 kg/s
	Dry matter content	20% dm%
	Ash content dry matter	32% ash%
	Density	1000 kg/m <sup>3</sup>
	Temperature	280 bar
	Pressure	28 MPa
	Flow	1 m <sup>3</sup> /h
	Hydraulic pump power	0.00028 m <sup>3</sup> /s
	Efficiency	7.95 kW
	<b>Power pump</b>	15.5 kW
	Sensible heat	39.9 kW
	Water	3.7 kW
	Dry matter	21.5 kW
	<b>Total</b>	80.4 kJ/kg
	Specific enthalpy water	2 kJ/kg/C
	Heat capacity dry matter	811 kW
	Heating value	21 MJ/kg om
	Organic matter	

<b>8. Effluent</b>	<b>Total mass</b>	720.8 kg/h
	Water	688.4 kg/h
	Dry matter	32.4 kg/h
	Ash	32 kg/h
	Organic	0.4 kg/h
	<b>Total mass</b>	0.20 kg/s
	Water	0.19 kg/s
	Dry matter	0.01 kg/s
	Ash	0.01 kg/s
	Organic	0.00 kg/s
	Conversion organics	95%
	Cold gas efficiency	95%
	Temperature	60 C
	Sensible heat	52.5 kW
	Water	1.1 kW
	Dry matter	53.6 kW
	<b>Total</b>	274.6 kJ/kg
	Specific enthalpy water	2 kJ/kg/C
	Heat capacity dry matter	2 kW
	Heating value	21 MJ/kg om
	Organic matter	

<b>10. Salt</b>	<b>Total mass</b>	150 kg/h
	Water	111.6 kg/h
	Dry matter	38.4 kg/h
	Ash	32 kg/h
	Organic	6.4 kg/h
	<b>Total mass</b>	0.04 kg/s
	Water	0.03 kg/s
	Dry matter	0.01 kg/s
	Ash	0.01 kg/s
	Organic	0.00 kg/s
	Fraction of feed	15%
	Ash fraction to salt	50%
	Organics in ash	200 g/kg ash
	Temperature	450 C
	Sensible heat	89.1 kW
	Water	9.6 kW
	Dry matter	96.7 kW
	<b>Total</b>	2875 kJ/kg
	Specific enthalpy water	2 kJ/kg/C
	Heat capacity dry matter	39 kW
	Heating value	21 MJ/kg om
	Organic matter	

<b>9. Gas</b>	<b>Total mass</b>	129.2 kg/h
	"Dry matter"	129.2 kg/h
	"Organic"	129.2 kg/h
	<b>Total mass</b>	0.04 kg/s
	Dry matter	0.04 kg/s
	Organic	0.04 kg/s
	Temperature	60 C
	Sensible heat	0.0 kW
	Water	4.3 kW
	Dry matter	4.3 kW
	<b>Total</b>	274.6 kJ/kg
	Specific enthalpy water	2 kJ/kg/C
	Heat capacity dry matter	790 kW
	Heating value	21 MJ/kg om
	Gas	

<b>Total out</b>	<b>Total mass</b>	1000 kg/h
	Water	800 kg/h
	Dry matter	200 kg/h
	Ash	64 kg/h
	Organic	136 kg/h
	<b>Total mass</b>	0.28 kg/s
	Water	0.22 kg/s
	Dry matter	0.06 kg/s
	Ash	0.02 kg/s
	Organic	0.04 kg/s
	Sensible heat	141.6 kW
	Water	15.0 kW
	Dry matter	156.6 kW
	<b>Total</b>	811.1 kW
	Heating value	
	Organic matter	

<b>12 Heat loss</b>	Heat loss	23 kW
---------------------	-----------	-------

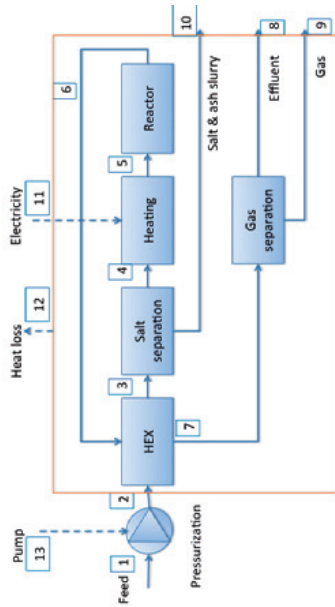
CASE 4: GEMIDDELD GEHALTE ORGANISCHE STOF – DROGE STOF 20%, 15% ZOUTAFSCHEIDING

SIMPLIFIED MASS & ENERGY BALANCE SUPERCRITICAL GASIFICATION

CASE: organic matter 68%, dry matter 20%, no salt separation

Calculation of electricity requirement:

Electricity requirement 1.1 = Sensible heat in (8 + 9 + 10) - sensible heat in 2 + Heat loss 12



SUMMARY	
<b>Energy input</b>	69 kWe
Electrical heating	16 kWe
Pump	85 kWe
<b>Total</b>	<b>85 kWe</b>
<b>Energy production</b>	790 kW
HHV gas	93%
LHV/HHV fraction	40%
Conversion to electricity	294 kWe
Electricity production	309 kWe
Net electricity production	1045 kWh/ton dm

STREAMS

2. Feed	
<b>Total mass</b>	<b>1000 kg/h</b>
Water	800 kg/h
Dry matter	200 kg/h
Ash	64 kg/h
Organic	136 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.20 kg/s</b>
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.06 kg/s
Ash	0.02 kg/s
Organic	0.04 kg/s
Dry matter content	20% dm/kg
Ash content dry matter	32% ash/kg
Density	1000 kg/m <sup>3</sup>
Temperature	15 C
Pressure	280 bara
	28 MPa
Flow	1 m <sup>3</sup> /h
Hydraulic pump power	0.00028 m <sup>3</sup> /s
Efficiency	7.75 kW
<b>Power pump</b>	<b>15.5 kW</b>
<b>Sensible heat</b>	<b>19.9 kW</b>
Water	1.7 kW
Dry matter	2.15 kW
<b>Total</b>	<b>80.4 kJ/kg</b>
Specific enthalpy water	2 kJ/kgC
Heat capacity dry matter	831 kW
Heating value	22 MJ/kg om
Organic matter	

8. Effluent	
<b>Total mass</b>	<b>870.8 kg/h</b>
Water	800 kg/h
Dry matter	70.8 kg/h
Ash	64 kg/h
Organic	6.8 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.24 kg/s</b>
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.02 kg/s
Ash	0.02 kg/s
Organic	0.00 kg/s
Conversion organics	95%
Cold gas efficiency	95%
Temperature	60 C
<b>Sensible heat</b>	<b>61.0 kW</b>
Water	2.4 kW
Dry matter	63.4 kW
<b>Total</b>	<b>274.5 kJ/kg</b>
Specific enthalpy water	2 kJ/kgC
Heat capacity dry matter	42 kW
Heating value	22 MJ/kg om
Organic matter	

10. Salt	
<b>Total mass</b>	<b>0 kg/h</b>
Water	0 kg/h
Dry matter	0 kg/h
Ash	0 kg/h
Organic	0 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.00 kg/s</b>
Water	0.00 kg/s
Dry matter	0.00 kg/s
Ash	0.00 kg/s
Organic	0.00 kg/s
Fraction of feed	0%
Organics in salt	0%
Organics in ash	200 g/kg ash
Temperature	450 C
<b>Sensible heat</b>	<b>0.0 kW</b>
Water	0.0 kW
Dry matter	0.0 kW
<b>Total</b>	<b>2875 kJ/kg</b>
Specific enthalpy water	2 kJ/kgC
Heat capacity dry matter	0 kW
Heating value	22 MJ/kg om
Organic matter	

9. Gas	
<b>Total mass</b>	<b>129.2 kg/h</b>
"Dry matter"	129.2 kg/h
Organic	129.2 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.04 kg/s</b>
Water	0.04 kg/s
Dry matter	0.04 kg/s
Organic	0.04 kg/s
Temperature	60 C
<b>Sensible heat</b>	<b>0.0 kW</b>
Water	4.3 kW
Dry matter	4.3 kW
<b>Total</b>	<b>274.6 kJ/kg</b>
Specific enthalpy water	2 kJ/kgC
Heat capacity dry matter	790 kW
Heating value	22 MJ/kg om
Gas	

Total out	
<b>Total mass</b>	<b>1000 kg/h</b>
Water	800 kg/h
Dry matter	200 kg/h
Ash	64 kg/h
Organic	136 kg/h
<b>Total mass</b>	<b>0.20 kg/s</b>
Water	0.22 kg/s
Dry matter	0.06 kg/s
Ash	0.02 kg/s
Organic	0.04 kg/s
<b>Sensible heat</b>	<b>61.0 kW</b>
Water	6.7 kW
Dry matter	67.7 kW
<b>Total</b>	<b>831.1 kW</b>
Heating value	
Organic matter	

12 Heat loss	
Heat loss	23 kW



## BIJLAGE II

# ACHTERGROND INFORMATIE SPARQLE

*Informatie ontvangen van SPARQLE december 2015*

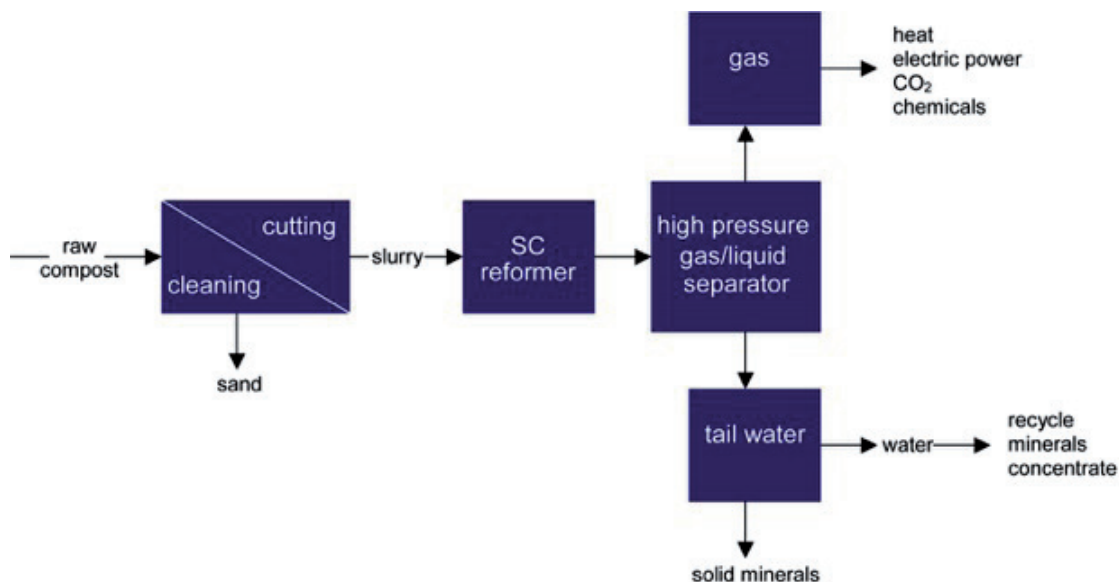
## INLEIDING

Biovergisting van mest en mais produceert een koolzuurhoudend brandbaar gas met een methaangehalte van ca 50 tot 60 %. Omdat de anaerobe vergisting geen volledige conversie oplevert resteert een waterhoudende reststroom met een droge stof gehalte van ca. 10 gew. %. Dit z.g. digistaat kan middels behandeling bij superkritieke temperatuur en druk verder worden omgezet in gas waarbij minerale bestanddelen vrijkomen. Er is onderzoek uitgevoerd met digistaat en een aantal waterhoudende reststromen, waaronder waterreinigingsslib, mest en vuil water van wasserijen.

Ter illustratie van de technologie wordt hier test 19.2015 met digistaat nader beschreven.

## DE YELLOW GASMACHINE

Deze test werd uitgevoerd met de Yellow Gasmachine (YGM). Dit is een pilot plant voor het demonstreren van superkritieke reformen (vergassen) van natte organische reststromen. De technologie is ontworpen door Johannes Penninger van SPARQLE International ([www.sparqle.com](http://www.sparqle.com)), de constructie is uitgevoerd door Berend-Jan Horstman van Artifex Innovatie en de pilot unit is opgesteld bij Fa. JansenWijhe Energie te Raalte. De installatie is ontworpen voor een druk van 300 bar en een maximale temperatuur aan de uitgang van de reactor van 650 C.



## REFORMEN VAN DIGISTAAT

Digistaat wordt voorbehandeld door versnijding tot een homogene slurrie. Deze wordt met een hydraulische pomp, die speciaal voor dat doel is geconstrueerd, door een warmte wisselaar gepompt en opgewarmd tot ca 500 C. Deze stroom wordt in de buisreactor ("reformer") verder opgewarmd tot een uittree temperatuur van ca 600 C. Hierbij worden de organische bestanddelen omgezet in gas en worden de minerale bestanddelen vrijgemaakt. Het uittredende reformer product wordt afgekoeld bij een druk van 250 bar door



warmtewisseling met voedingsslurrie. Hierbij vormt zich condensaat onder afscheiding van gas. Dit condensaat ("tailwater") bevat de minerale zouten, deels opgelost en deels als mineralen neerslag vermengd met een gering aandeel coke (niet-vergaste organica), zg. zwarte koek. Het tailwater wordt ontspannen en door filtratie gescheiden in zwarte koek en filtraat. Uit analyses blijkt dat fosfaat zich grotendeels in de zwarte koek bevindt en slechts voor een klein deel als opgeloste ionen in het filtraat. Alle andere ionen, zoals nitraat, ammonium, alkalies, etc. zijn nagenoeg volledig opgelost in het filtraat.



#### **REFORMER KONDITIES**

Digistaat slurrie werd bereid met 1.475 wt% DS. Het DS gehalte is laag gehouden om eventuele verstopping in warmtewisselaar en/of reformer te voorkomen. DS bevat 35 wt% as (mineralen) en 65 % organics. Vervolgonderzoek is mede gericht op verhoging van het DS gehalte. Druk tijdens run van 129 minuten gemiddeld 253 bar.

Feedrate slurrie = 165,3 kg/hr

Temperatuur reformer IN : 449.3 C, UIT : 595.2 C

De uitgang van de reformer is verbonden met een lege buis om de verblijftijd van het reagerende SK mengsel te vergroten. Deze verlengde buis is alleen geïsoleerd en niet extra verwarmd. De temperatuur aan uitgang van verlengde buis koelt daardoor af tot van 595 C tot 551 C.

#### **WARMTE WISSELAAR HEX 38**

Opwarmen van voeding: COLDIN 13.7 C, COLDOUT 409.9 C

Afkoelen van reformer stroom: HOTIN 551 C, HOTOUT 191 C. Deze stroom wordt verder afgekoeld tot kamertemperatuur met koelwater

Conversie van organics: 89.1 %

Gasproductie: 703.4 L gas / kg DS = 1082 L gas / kg organische bestanddelen

**GASSAMENSTELLING (MOL %)**

H2 40.79

N2 2.66 ( is het gevolg van lucht in de monstername)

CH4 0.06

CO 7.53

CO2 43.61

C2H4 1.33

C2H6 1.39

H2O 0.66

C3H6 0.88

C3H8 0.27

i-C4H10 0.01

H2S 0.77

Totaal 100.01 %

De stookwaarde (LHV) van het gas is berekent als 7.51 MJ / m<sup>3</sup>; op CO<sub>2</sub>-vrije basis : 13.3 MJ / m<sup>3</sup>**TERUGWINNING VAN MINERALEN**

De minerale bestanddelen van digistaat worden na reformen teruggevonden in het tailwater, zoals gezegd deels als neerslag en deels als opgeloste ionen.

Balans berekeningen van mineralen, gemeten als asgehaltenes van voeding en tailwater, geven het volgende beeld:

AS IN met voeding 1751 gram

AS UIT met tailwater 1312 gram

Het verschil van 439 gram is na de vergassingsrun in eerste instantie achtergebleven in de installatie. Met een speciale techniek werd hiervan alsnog 351 gram terug gewonnen. Dan is totaal 95 % van As IN teruggewonnen, met 78.9 % als opgeloste zouten. De resterende 24 % vormen onoplosbare minerale zouten die nagenoeg alle fosfaat bevatten. Deze stromen worden bewerkt voor gebruik als kunstmest vervangers.

**CORROSIEGEDRAG VAN CONSTRUCTIE STAAL**

Het materiaal van de pilot unit is RVS 316 Ti. De shell van HEX 38 vertoonde geringe lekkage in de overgangszone van sub - naar superkritische temperatuur. Materiaal onderzoek toont aan dat dit het gevolg is van chloride spannings corrosie. Door de shell stroomt het hete reformer product; dit bevat lage concentraties opgeloste kationen en anionen, waaronder chloride.

Anderszijds is er geen lekkage gevonden in de reformerbuis waarin de temperatuur opliep tot ca 550 C. Ook in de koele sectie van HEX 38 beneden 374 C werd geen lekkage aangetroffen.

SPARQLE International, 29 dec. 2015

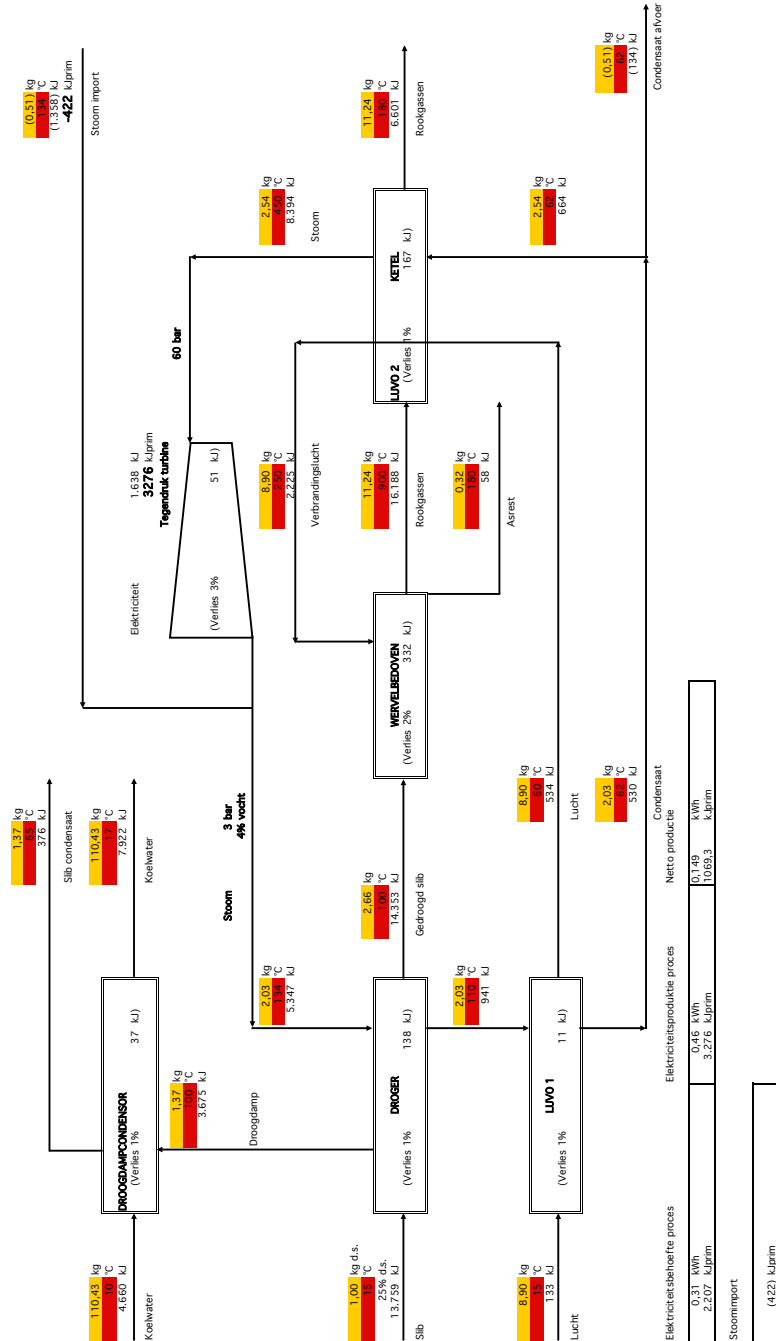


**BIJLAGE III**

# **BEREKENING ENERGIEPRODUCTIE MODERNE MONOVERBRANDING**

(obv model Slibketenstudie behorende bij rapport STOWA 2005-26)

1 Indirecte droging, verbranding in een wervelbed+tegendrukturbine



Energiebalans droogdampcondensator		Energiebalans droogdampcondensator		Massabalans droogdampcondensator	
In	4.660	Uit	7.922	In	110.4
Droogdamp	3.675				0
Silicium	0				1.4
Verlies	37.6				1.4
<b>Verlies:</b>	<b>8.335</b>	<b>8.335</b>		<b>Verlies:</b>	<b>111.8</b>
Energiebalans drooger		Energiebalans drooger		Massabalans drooger	
In	13.759	Uit	14.353	In	4.0
Silicium	3.547				2.7
Droogdamp	3.675				2.0
Verlies	1.9106				1.4
<b>Verlies:</b>	<b>19.106</b>	<b>19.106</b>		<b>Verlies:</b>	<b>6.1</b>
Energiebalans LUYO 1		Energiebalans LUYO 1		Massabalans LUYO 1	
In	133	Uit	534	In	8.9
Lucht	941				2.0
Condensaat					
Verlies	1.074				
<b>Verlies:</b>	<b>1.074</b>	<b>1.074</b>		<b>Verlies:</b>	<b>10.9</b>
Energiebalans wervelbedoven		Energiebalans wervelbedoven		Massabalans wervelbedoven	
In	14.353	Uit	16.188	In	2.7
Verbrandingsgas	2.225				8.9
Rookgas	16.188				11.2
Verlies	332				0.3
<b>Verlies:</b>	<b>16.577</b>	<b>16.577</b>		<b>Verlies:</b>	<b>11.6</b>
Energiebalans LUYO 2 / ketel		Energiebalans LUYO 2 / ketel		Massabalans LUYO 2 / ketel	
In	534	Uit	2.225	In	8.9
Verbr. lucht	16.188				2.5
Rookgas	6.601				11.2
Condensaat	664				2.5
Stoom	8.394				
Verlies	17.386			<b>Verlies:</b>	<b>22.7</b>
<b>Verlies:</b>	<b>17.386</b>	<b>17.386</b>		<b>Verlies:</b>	<b>22.7</b>