

# Wageningen UR Livestock Research

*Partner in livestock innovations*



Rapport 320

## Perspectief van HTU voor mestverwerking (HTU = Hydro Thermal Upgrading)

Januari 2010



**LIVESTOCK RESEARCH**  
**WAGENINGEN UR**

## Colofon

### Uitgever

Wageningen UR Livestock Research  
Postbus 65, 8200 AB Lelystad  
Telefoon 0320 - 238238  
Fax 0320 - 238050  
E-mail [info.livestockresearch@wur.nl](mailto:info.livestockresearch@wur.nl)  
Internet <http://www.livestockresearch.wur.nl>

### Redactie

Communication Services

### Copyright

© Wageningen UR Livestock Research, 2009  
Overname van de inhoud is toegestaan,  
mits met duidelijke bronvermelding.

### Aansprakelijkheid

Wageningen UR Livestock Research (formeel ASG Veehouderij BV) aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Wageningen UR Livestock Research, formeel 'ASG Veehouderij BV', vormt samen met het Centraal Veterinair Instituut en het Departement Dierwetenschappen van Wageningen Universiteit de Animal Sciences Group van Wageningen UR.

Losse nummers zijn te verkrijgen via de website.



De certificering volgens ISO 9001 door DNV onderstreept ons kwaliteitsniveau. Op al onze onderzoeksopdrachten zijn de Algemene Voorwaarden van de Animal Sciences Group van toepassing. Deze zijn gedeponeerd bij de Arrondissementsrechtbank Zwolle.

## Abstract

Hydro Thermal Upgrading (HTU) can transform wet biomass into a raw fuel. Technical and economical aspects of manure as input for the HTU process were investigated. It was found that the required investments and costs do not balance the energy yield of the process. Therefore it is concluded HTU treatment of liquid manure is not cost-effective.

## Keywords

HTU, biomass, manure, manure processing

## Referaat

ISSN 1570 - 8616

## Auteurs

F.E. de Buisonjé  
E.J. Bergsma  
J.A. Zeevalkink  
R.W. Melse

## Titel

Perspectief van HTU voor mestverwerking (HTU = Hydro Thermal Upgrading)  
Rapport 320

## Samenvatting

Met het HTU-proces kan natte biomassa onder hoge temperatuur en druk worden omgezet in een ruwe brandstof. De technische en economische aspecten van mest als grondstof voor het HTU-proces zijn onderzocht. De benodigde investeringen en kosten blijken niet op te wegen op tegen de energieopbrengst. Daarom wordt geconcludeerd dat het perspectief van HTU als mestverwerkingstechniek zeer gering is.

## Trefwoorden

HTU, biomassa, mest, mestverwerking



Rapport 320

## Perspectief van HTU voor mestverwerking (HTU = Hydro Thermal Upgrading)

## Feasability of HTU for manure processing (HTU = Hydro Thermal Upgrading)

F.E. de Buisonjé  
E.J. Bergsma  
J.A. Zeevalkink  
R.W. Melse

Januari 2010



## Voorwoord

In Nederland wordt een grote hoeveelheid mest geproduceerd. Als gevolg van beperkte afzetmogelijkheden bestaat er een overschot aan mest op de markt. Daarom is het zinvol om nieuwe mestverwerkingstechnologieën te ontwikkelen.

Het HTU (Hydro Thermal Upgrading) proces is ontwikkeld voor andere biomassaströmen dan mest. Om de potenties van HTU inzake mestverwerking te toetsen, is deze oriënterende studie uitgevoerd. De studie is gefinancierd door het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV) en de Productschappen Vee, Vlees en Eieren (PVE).

Het project is uitgevoerd in samenwerking met TNO (Apeldoorn/Delft). Wij willen Jan Zeevalkink en Bertus Bergsma bedanken voor hun inbreng en constructieve wijze van samenwerken.

Daarnaast willen we de leden van de begeleidingscommissie bedanken, Maarten Rooijackers (namens LTO), Marlies Hanssen (PVE), Harry Bloemenkamp (namens NVV) en Henri Bos (LNV) evenals de externe adviseurs Johan Sanders (WUR) en Wim Rulkens (WUR) voor hun bijdragen aan de totstandkoming van het rapport.

Ook willen we Wim Schipper (Thermphos), Miriam van Eekert en Iemke Bisschops (LeAF) en Dick Starmans (WUR) bedanken voor hun technische adviezen.

Nico Verdoes  
Clusterleider Milieu Huisvesting Energie  
Wageningen UR Livestock Research



## Samenvatting

Hydro Thermal Upgrading oftewel HTU is een proces voor de verwerking van biomassa dat in de jaren '80 van de vorige eeuw is ontwikkeld door Shell. Bij hoge temperatuur en druk (330 °C en circa 180 bar) wordt natte biomassa in een reactor omgezet in een zogenaamde crude, een op zware olie lijkend product dat van de waterfractie kan worden afgescheiden. Bij kamertemperatuur is de crude een vaste stof. De crude kan worden gescheiden in een lichte en een zware fractie. De lichtere fractie kan verder worden opgewerkt tot een transportbrandstof waarbij de zware fractie verbrand wordt voor energieopwekking. Een andere mogelijkheid is om de ongezuiverde crude rechtstreeks aan te wenden als brandstof voor energieopwekking.

In deze studie is de technische en economische haalbaarheid van een grootschalige HTU-installatie voor mestverwerking onderzocht. De studie is gebaseerd op reeds beschikbare kennis (afkomstig uit literatuur en van experts) en op een aantal kleinschalige autoclaafexperimenten die in het kader van deze studie zijn uitgevoerd.

Op basis van de uitgevoerde experimenten in een autoclaaf kan worden geconcludeerd dat productie van een crude uit dikke fractie van zowel vleesvarkens- als zeugenmest technisch haalbaar is. De crude uit dikke fractie vleesvarkensmest heeft een netto verbrandingswaarde (LHV) van 22,4 MJ/kg droge stof tegenover 16,7 MJ/kg droge stof in dikke fractie van vleesvarkensmest. Omdat een deel van de organische droge stof tijdens het HTU-proces terecht komt in een gas- en waterfase, komt 81 % van de totale verbrandingswaarde van de droge stof in de dikke fractie na het HTU-proces terecht in de crude. Dikke fractie van vleesvarkensdrijfmest is een betere grondstof voor het HTU-proces dan dikke fractie van zeugenmest vanwege het lagere asgehalte waardoor de verbrandingswaarde hoger is. De waterfase die vrij komt uit het HTU-proces heeft een samenstelling die afwijkt van gangbare afvalwaterstromen en daardoor niet op eenvoudige wijze aeroob of anaeroob te zuiveren is.

Het HTU-proces heeft dikke fractie van drijfmest nodig als grondstof. De mestscheiding kan op het veehouderijbedrijf plaats vinden, waarbij de dikke fractie wordt afgevoerd naar de HTU-installatie, of op de HTU-locatie zelf. In dit laatste geval wordt drijfmest aangevoerd naar de HTU-installatie. Dit heeft als consequentie dat er in de HTU-installatie, naast de waterige fractie uit het HTU-proces, een omvangrijke stroom dunne mestfractie ontstaat, die gezuiverd moet worden tot loosbaar water.

In een eerste kosten-batenanalyse voor een HTU-installatie wordt ervan uitgegaan dat er in het HTU proces aangevoerde dikke fractie wordt verwerkt, afkomstig van scheiding van drijfmest; de geproduceerde crude wordt opgewerkt tot transportbrandstof. Als schaalgrootte wordt 17.000 ton droge stof per jaar aangenomen (75.000 ton dikke fractie). Voor opwerking van de crude is een scheidingsstap noodzakelijk. In dit scenario zou de lichte fractie als grondstof worden gebruikt in een volgende conversiestap op raffinaderijschaal. Tijdens deze studie kwam echter naar voren dat deze schaalgrootte veel te klein is om de verwerking van de lichte crude mogelijk te maken. Daarom is in een tweede kosten-batenanalyse van dezelfde schaalgrootte gekozen voor rechtstreekse productie van elektriciteit en warmte door verbranding van de crude in een warmtekrachtkoppeling (WKK), dus zonder opwerking van de crude. Tenslotte is in een derde scenario een verwerkingscapaciteit van 50.000 ton droge stof doorgerekend, overeenkomend met circa 700.000 ton drijfmest. In dit laatste scenario wordt drijfmest aangevoerd naar een centrale HTU-installatie en daar volledig verwerkt.

Het HTU proces is op zichzelf niet rendabel. Zonder poorttarief (dat is het bedrag dat de leverancier van de biomassa moet betalen voor verwerking) zijn de kosten in alle scenario's hoger dan de energieopbrengst. Uitgaand van aanvoer van drijfmest naar een centrale HTU-installatie, is de schaalgrootte van 17.000 ton droge stof (240.000 ton drijfmest) niet rendabel bij een poorttarief van € 25,- per ton drijfmest. Bij een schaalgrootte van 50.000 ton droge stof (700.000 ton drijfmest) en een poorttarief van € 25,- per ton drijfmest varieert de terugverdientijd tussen 14 en meer dan 100 jaar, afhankelijk van de aanname voor de kosten van de benodigde verbrandingsinstallatie voor de crude. De transportkosten van de drijfmest naar de HTU-installatie komen ten laste van de producent van de drijfmest.

Wanneer, in plaats van drijfmest, dikke fractie wordt aangevoerd naar de HTU-installatie is bij een schaalgrootte van 17.000 ton droge stof per jaar een poorttarief van circa € 61 per ton dikke fractie nodig om een terugverdientijd van 20 jaar te realiseren. Daarnaast komen in dit scenario de kosten

van mestscheiding, aanwending van de dunne fractie en transport van de dikke fractie ten laste van de producent van de dikke fractie.

In deze studie zijn de kosten en baten van het HTU-proces in beeld gebracht. Er zit een grote mate van onzekerheid in de berekende kosten. Desondanks kan worden geconcludeerd dat het HTU-proces zonder poorttarief niet rendabel is. De jaarlijkse afschrijving van de investeringskosten voor de HTU-installatie, het gehanteerde poorttarief en de zuiveringskosten voor de dunne fracties bepalen in hoge mate de rentabiliteit. Zonder poorttarief is HTU bij geen enkele schaalgrootte rendabel. Er is in deze studie geen rekening gehouden met mogelijke investeringssubsidies.

Een continu HTU-proces op grote schaal stelt zeer hoge eisen aan de installatie die wordt bedreven bij een druk van 165 – 180 bar en een temperatuur van 330 °C. Het ontwerp van de benodigde reactor, de afscheider, de warmtewisselaars etc. verkeert nog in een concept fase. Hetzelfde geldt voor de benodigde verbrandingsinstallatie voor de crude en voor de zuiveringstechniek voor de dunne fracties.

Mest bevat, in vergelijking met plantaardige biomassa, relatief hoge gehalten as, stikstof, zwavel en zouten. Deze stoffen bemoeilijken het verbrandingsproces van de crude. De verbrandingsinstallatie en de rookgasreiniging worden daardoor zeer duur. HTU met mest levert daarnaast een grote hoeveelheid waterige fracties op die niet op eenvoudige (lees: goedkope) wijze te zuiveren zijn. Mest is daarom niet de meest ideale grondstof voor een HTU-proces.

Geconcludeerd wordt dat het perspectief van HTU als mestverwerkingstechniek gering lijkt. De benodigde investeringen en kosten wegen niet op tegen de energieopbrengst. Het verschil moet worden goedgehaakt door een poorttarief waarvan de hoogte, gezien de technische onzekerheden, moeilijk is in te schatten. Daarnaast is de benodigde schaalgrootte van dien aard, dat er vraagtekens geplaatst kunnen worden bij de haalbaarheid in de Nederlandse situatie. Wanneer in de toekomst grootschalige HTU-initiatieven voor plantaardige biomassa zouden opkomen, kan hierbij mogelijk aansluiting gezocht worden om op deze manier een hoeveelheid mest tezamen met de andere biomassa te behandelen.



## Summary

Hydro Thermal Upgrading or HTU is a process for treatment of biomass that was developed in the 1980's by Shell. At high temperature and pressure (330 °C and 180 bar) wet biomass is converted to a so-called crude, a product similar to oil, which can be separated from the water fraction. At room temperature the crude is solid, however. The crude can be separated into a light and a heavy fraction. The light fraction can be upgraded to a transport fuel; the heavy fraction can be incinerated for energy production. Another possibility is to incinerate to crude right away without any separation.

In this study the technical and economical feasibility of a large-scale HTU-plant was investigated. The study was based on already available knowledge (from literature and experts) and on a number of small-scale autoclave experiments that were carried for this study.

Based on the autoclave experiments that were carried out it is concluded that the HTU process is technically feasible to produce crude from the solid fraction as obtained after separation of liquid fattening pig or sow manure. The crude produced from the solid fraction of liquid fattening pig manure has a Lower Heating Value (LHV) of 22.4 MJ/kg dry matter, whereas the LHV of the solid fraction itself has a value of 16.7 MJ/kg. Because part of the organic matter ends up in the gas and water phase during the HTU process, only 81% of the total energy content of the starting material is preserved in the crude. The solid fraction as obtained after separation of liquid fattening pig manure is a better starting material for the HTU process than the solid fraction from liquid sow manure because the lower ash content results in a higher LHV. The liquid phase that is produced in the HTU process has different characteristics than commonly produced waste water streams and might not easily be treated using aerobic or anaerobic cleaning processes.

The HTU process needs a solid fraction as starting material. Separation of liquid manure can take place either on the farm, followed by transportation of the solid fraction to the HTU plant, or at the HTU plant itself. The latter means that liquid manure is transported to the HTU plant location and that a considerable amount of liquid (waste water) is produced at the HTU plant that needs to be treated prior to discharge.

In the first cost-benefit analysis that was carried out a HTU plant for treatment of 17,000 tonnes dry matter per year (i.e. 75,000 tonnes solid fraction from separation of liquid manure) was evaluated, assuming solid fraction is transported to the plant and the crude produced being upgraded to a transport fuel. This means that the crude needs to be separated and the light fraction must be refined. It was concluded, however, that such a refinery process can only be performed economically feasible on a very large scale, meaning that the amount of light fraction that is produced from 17,000 tonnes dry matter per year is much too small. Therefore the second scenario that was evaluated did not include separation of the crude followed by production of a transport fuel but instead assumed incineration of the crude in a combined heat and power (CHP) plant with the aim of producing 'green' energy. Finally, a HTU plant with a treatment capacity of 50,000 tonnes dry matter per year (i.e. 700,000 tonnes liquid manure) was evaluated; in this scenario liquid manure is transported to the plant and treated.

The HTU process is not cost-effective as it is. In all evaluated scenarios the costs are higher than the profits of energy production if no gate fee (the money that the manure supplier must pay to the treatment plant) is applied. At a gate fee of €25 per tonne liquid manure a HTU plant scale of 17,000 tonnes dry matter (i.e. 240,000 tonnes liquid manure) is still not profitable; at a scale of 50,000 tonnes dry matter (i.e. 700,000 tonnes liquid manure) a gate fee of €25 per tonne results in a payback period between 14 and over 100 years, depending on the assumptions that are made for the costs of incineration of the crude. The transport costs of liquid manure to the plant are not included in the gate fee.

If instead solid fraction from liquid manure separation is transported to the HTU plant, assuming treatment scale of 17,000 tonnes dry matter per year, a gate fee of €61 per tonne solid fraction is necessary to have a payback period of 20 years. Besides, costs of manure separation, application of the liquid manure fraction, transport of the solid fraction to the plant need to be taken into account; they are not included in the gate fee.

In this study the costs and benefits of the HTU process for treatment of manure have been evaluated. The uncertainty in the cost calculation is high. Nevertheless, it is concluded that the HTU process is not cost-effective without applying a gate fee. The depreciation costs of the HTU plant, the treatment cost of the liquid manure fraction, and the chosen gate fee determine to a high extent the profitability of the investment. Without any gate fee at all, none of the evaluated scales of operation is profitable. In this study no investment subsidies are taken into account.

An installation that is used for a continuous HTU-process on a large scale of operation has to comply with strict requirements, as the process is carried out at high pressure (165 – 180 bar) and high temperature (330 °C). The design of the required reactor, the separator for the crude, the heat exchangers etc. are still in a preliminary phase. The same applies for the required incineration installation for the crude and the treatment technique for the liquid fractions.

In the past, the HTU process has been evaluated for plant biomass. Manure, however, has a much higher content of ash, nitrogen, sulfur and salts. These compounds hamper the incineration of the crude and increase the incineration costs, partly because of the costs of flue gas cleaning. Besides, HTU treatment of liquid manure involves treatment of large amounts of waste water that cannot easily be cleaned. Therefore manure is far from being an ideal input material for the HTU process.

It is concluded that the feasibility of HTU for treatment of liquid manure is very limited. The required investments and costs do not balance the energy yield. The deficit must be covered by a gate fee that, taking into account the uncertainties associated with the cost assessed, is difficult to estimate. Besides, because of the required large scale of operation it is questionable if a manure treatment plant of this size is achievable anyway under Dutch circumstances. If initiatives for large-scale HTU treatment of plant biomass would arise in the future, it might be possible to treat an amount of manure in such a plant as an additional input material.

# Inhoudsopgave

## Voorwoord

## Samenvatting

## Summary

<b>1</b>	<b>Inleiding</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materiaal en methode van de autoclaafproeven</b> .....	<b>2</b>
2.1	Hydro Thermal Upgrading (HTU) .....	2
2.2	Analyses .....	3
2.3	Benodigde processtappen .....	3
<b>3</b>	<b>Resultaten van de autoclaafproeven</b> .....	<b>4</b>
3.1	Korte samenvatting van de resultaten .....	4
3.2	Samenstelling fracties na HTU .....	5
3.3	Massabalans .....	5
3.4	Scheiding crude in lichte en zware fractie .....	6
<b>4</b>	<b>Ontwerp van een full-scale installatie voor mestverwerking</b> .....	<b>8</b>
4.1	Processchema mestverwerking met HTU .....	8
4.2	Schaalgrootte en proceskeuze .....	9
4.3	HTU optie 1: Aanvoer dikke fractie, opwerking tot transportbrandstof .....	10
4.3.1	Kostenberekening HTU en WKK .....	10
4.3.2	Kosten voor zuivering van de waterfase .....	11
4.3.3	Overige kosten/opbrengsten .....	12
4.4	HTU optie 2: Aanvoer drijfmest, verbranding crude in WKK .....	12
4.4.1	Kostenberekening totaal proces .....	12
4.4.2	Energiebalans .....	14
4.5	Algemene aandachtspunten .....	14
4.5.1	Onzekerheden in ontwerp .....	14
4.5.2	Schaalgrootte en vergunningen .....	14
4.5.3	Transport en organisatie .....	15
4.5.4	Locatie en lozing van effluent .....	15
<b>5</b>	<b>Conclusies</b> .....	<b>16</b>
	<b>Literatuur</b> .....	<b>18</b>
	<b>Bijlagen</b> .....	<b>19</b>



## 1 Inleiding

Hydro Thermal Upgrading oftewel HTU is een proces voor de verwerking van biomassa dat in de jaren '80 van de vorige eeuw is ontwikkeld door Shell. In de jaren '90 zijn de technisch-economische mogelijkheden onderzocht door een consortium met o.a. Shell, Stork, TNO en BTG. Bij TNO in Apeldoorn heeft een kleinschalige proeffabriek gestaan [1].

Bij hoge temperatuur en druk (330 °C en 180 bar) wordt natte biomassa omgezet in een teerachtig product, zogenaamde crude, een op zware olie lijkend product dat van de waterfractie kan worden afgescheiden. De crude kan worden gedestilleerd en, als nodig, gedroogd. Na (flash) destillatie kan de lichtere fractie verder worden opgewerkt tot een groene transportbrandstof. De zwaardere fractie kan als laagwaardige brandstof worden ingezet in een verbrandingsinstallatie. De haalbaarheid van verwerking van bermgras, GFT-afval en suikerbietenpulp is reeds onderzocht (Goudriaan et al., 2005, op basis van 130.000 ton droge stof per jaar). Omdat mest in grote hoeveelheden voorhanden is, is de haalbaarheid onderzocht van HTU met mest als grondstof.

Onderliggend rapport gaat over de technische en economische mogelijkheden van verwerking van drijfmest en van dikke fractie die verkregen wordt uit scheiding van varkensdrijfmest. De haalbaarheid van mestverwerking door middel van het HTU-proces is onderzocht en geëvalueerd. Er zijn drie autoclaafexperimenten uitgevoerd met dikke fracties van vleesvarkens- en zeugendrijfmest. Er is gekeken naar de energiebalans, de mogelijke eindproducten en de benodigde proces- en zuiveringsstappen. Tevens is een inschatting gemaakt van de benodigde schaalgrootte om HTU economisch duurzaam toe te passen op mest. Het HTU-proces levert een ruwe grondstof, crude, die deels opgewerkt kan worden tot een "groene" transportbrandstof. Subsidies op dergelijke brandstoffen kunnen bijdragen aan de economische haalbaarheid. Daarnaast is het mogelijk om de crude rechtstreeks in te zetten als groene brandstof voor energieopwekking in een WarmteKrachtKoppeling.

### **Doel van het onderzoek**

Het onderzoek is uitgevoerd om een inschatting te maken van de mogelijkheden en beperkingen van het HTU-proces met mest. Wanneer het technisch en economisch haalbaar is om mest te verwerken door middel van het HTU-proces, kan dit de druk op de Nederlandse mestmarkt verminderen.

## 2 Materiaal en methode van de autoclaafproeven

### 2.1 Hydro Thermal Upgrading (HTU)

Door het HTU-proces worden, in de aanwezigheid van vrij water, bij hoge druk en temperatuur grote organische moleculen in de te verwerken biomassa opgesplitst in kleinere. Omdat kooldioxide (CO<sub>2</sub>) hierbij als gas wordt afgescheiden, daalt het zuurstofgehalte van de grondstof en neemt de verbrandingswaarde van de grondstof toe.

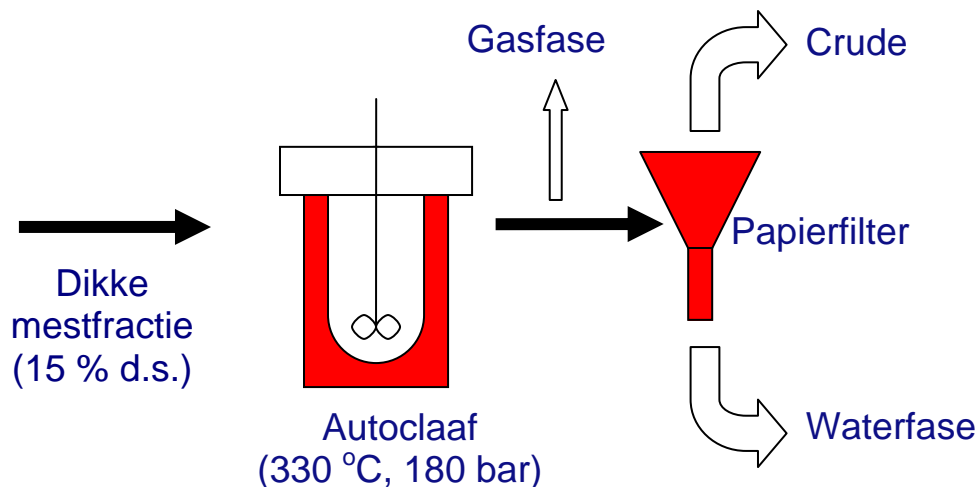
In figuur 1 ziet u een schematische weergave van de autoclaafopstelling bij TNO waarin drie experimenten zijn gedaan met telkens circa 700 gram dikke fractie varkensmest (met ruim 20% droge stof, tabel 1). Het materiaal werd in de autoclaaf gedurende 15 minuten blootgesteld aan hoge temperatuur en druk (330 °C en 180 bar).

Twee experimenten zijn uitgevoerd met dikke fractie van zeugendrijfmest, één experiment is uitgevoerd met dikke fractie vleesvarkendrijfmest. De samenstelling van beide dikke fracties wordt weergegeven in tabel 1. Overigens dient er enig water aan de dikke fracties te worden toegevoegd om het HTU-proces goed te laten verlopen. Een drogestofgehalte van 15% in het ingangsmateriaal wordt als optimaal beoordeeld voor het HTU-proces.

**Tabel 1** Samenstelling dikke fracties varkensmest, gebruikt in de autoclaafexperimenten (analyses uitgevoerd door Milieulab, Wageningen UR)

Bestanddeel	Eenheid	Dikke fractie van vleesvarkendrijfmest	Dikke fractie van zeugendrijfmest
Droge stof	g/kg	221	231
As	g/kg	50	77
Ammoniumstikstof (NH <sub>5</sub> -N)	g/kg	3,53	4,07
Totaal stikstof (N)	g/kg	9,93	9,36
Totaal fosfor (P)	g/kg	4,88	6,68
Totaal kalium (K)	g/kg	2,88	2,54
Magnesium (Mg)	g/kg	3,93	6,28
Zwavel (S)	g/kg	2,72	2,31
Koper (Cu)	mg/kg	103	136
Zink (Zn)	mg/kg	274	330
Cadmium (Cd)	mg/kg	0,34	0,37

**Figuur 1** Schematische weergave van de autoclaafopstelling waarbij uit dikke mestfractie drie producten ontstaan: een gasfase, een crude en een waterfase



## 2.2 Analyses

De gasfase die tijdens het HTU-proces is ontstaan, is opgevangen en bemonsterd en de hoeveelheid geproduceerd gas is bepaald. De gasfase is geanalyseerd op H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ethaan en etheen met behulp van een gaschromatograaf van TNO.

Na afloop van het HTU-proces is het materiaal uit het opvangvat gescheiden in een dikke fractie (crude) en een waterfase door middel van een papierfilter (Schleicher & Schuell, No. 597 ref. 311812, qualitative filters, medium speed filtration, 150 mm, 4-7 micron).

De crude is bij ECN te Petten geanalyseerd na droging bij 105 °C. De waterfase is bij Milieulab te Wageningen geanalyseerd. Adviesbureau LeAF te Wageningen heeft onderzoek gedaan naar de mogelijkheden van zuivering van de waterfase. Een monster crude-as is door Thermphos te Vlissingen geanalyseerd ten behoeve van een beoordeling van de mogelijke geschiktheid van de as als grondstof voor de productie van fosfaatkunstmest.

Door middel van een extractie met kokende aceton is de crude gescheiden in een lichte en een zware fractie. Ook deze fracties zijn bij ECN geanalyseerd. Van de droge dikke mestfractie, de droge crude en de scheidingsproducten is de verbrandingswaarde vastgesteld (LHV, Lower Heating Value).

## 2.3 Benodigde processtappen

In deze studie is voornamelijk uitgegaan van de aanvoer van een dikke fractie uit varkensdrijfmest naar een grootschalige centrale HTU-installatie. De volgende processtappen moeten worden doorlopen om te komen tot een transportbrandstof:

- Mestscheiding op de boerderij,
- Transport dikke fractie van boerderij naar installatie,
- Toevoegen water en mengen tot gewenst drogestofgehalte van circa 15% d.s.,
- HTU, 15 minuten bij 330 °C en 180 bar,
- Scheiding crude, gas- en waterfase,
- Drogen van de crude,
- Extractie of destillatie, uitsplitsing van de crude in lichte en zware crude,
- Opwerken lichte crude tot transportbrandstof,
- Zuiveren van de waterfase die afkomstig is uit het HTU-proces.

Er is een inschatting gemaakt van de benodigde (investering)kosten en opbrengsten bij schaalgroottes van 240.000 en 700.000 ton drijfmest per jaar (circa 17.000 en ca. 50.000 ton droge stof). Hoewel in eerste instantie is uitgegaan van aanvoer van dikke fractie naar de HTU-fabriek, is ook onderzocht wat het effect zal zijn van de aanvoer van drijfmest naar de HTU-fabriek. Daarbij is uitgegaan van rechtstreekse inzet van de crude als brandstof voor energieopwekking in een WarmteKrachtKoppeling. In dit scenario geval dient mestscheiding en zuivering van de dunne mestfractie plaats te vinden in de centrale installatie. Dit heeft gevolgen voor het economische plaatje.

### 3 Resultaten van de autoclaafproeven

#### 3.1 Korte samenvatting van de resultaten

Bij een temperatuur van 330 °C en een druk van 180 bar gedurende 15 minuten kwam, na scheiding door middel van een papierfilter, ruim 50% van het gewicht van de droge stof uit vleesvarkensmest terecht in de crude en ruim 15% van de droge stof kwam terecht in de waterfase. De rest werd omgezet in gasvormige componenten of is niet teruggevonden. Ruim 80 % van de totale voeding is teruggevonden in crude, gas- en waterfase.

Bij het aflaten van de druk in het opvangvat (fig. 1) werd enige schuimvorming geconstateerd. Dit was, met andere producten dan mest, niet eerder gebeurd.

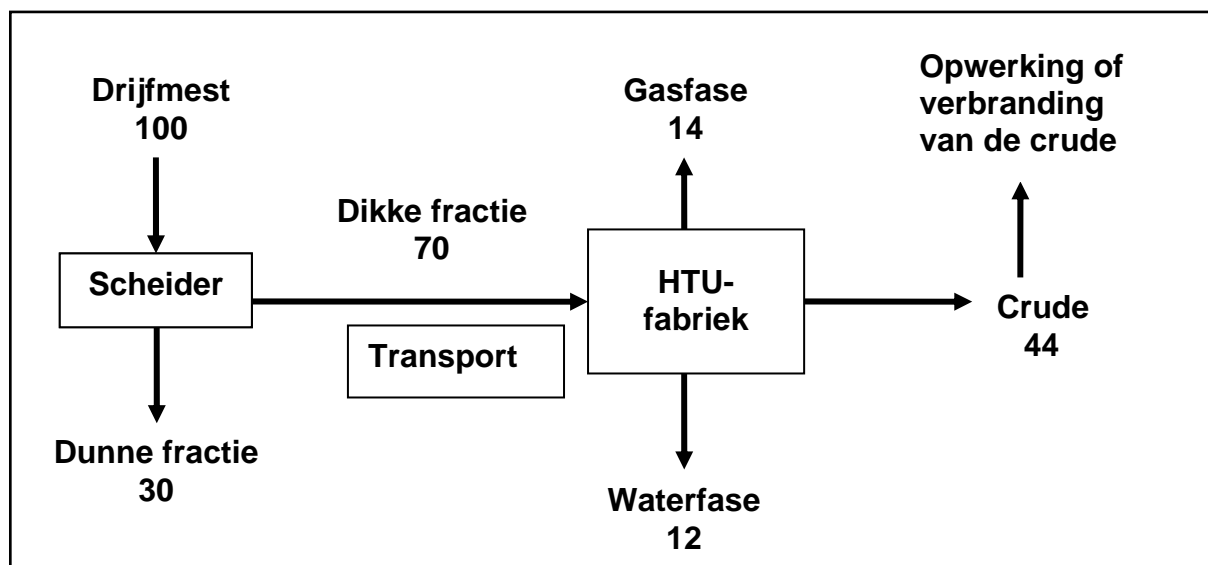
De as- en metalengehalten (tabel 1, zie P, Mg, Zn, Cu, Cd) zijn voor de dikke fractie zeugenmest hoger dan voor de dikke fractie van vleesvarkensmest. Als gevolg daarvan heeft de crude van zeugenmest een hoger asgehalte en hogere metalengehalten dan de crude van vleesvarkensmest; daarnaast is het organische stofgehalte van de crude uit zeugenmest lager dan van de crude uit vleesvarkensmest. De verbrandingswaarde (LHV, Lower Heating Value) van de droge stof in crude uit zeugenmest is dan ook lager dan die van crude uit vleesvarkensmest (17,4 MJ/kg t.o.v. 22,4 MJ/kg). Hierdoor is de crude van zeugenmest minder geschikt voor het HTU-proces.

In dit verslag worden de resultaten van HTU met vleesvarkensmest besproken. Vleesvarkensmest heeft een wat gunstiger samenstelling voor toepassing in het HTU-proces dan zeugenmest, vanwege het lagere asgehalte van vleesvarkensmest. In Bijlage 1 worden ook de resultaten van de experimenten met zeugenmest weergegeven.

Door het HTU-proces nam de verbrandingswaarde van de droge stof toe van 16,7 MJ/kg voor vleesvarkensmest tot 22,4 MJ/kg voor crude. Bij het drogen van de crude na de autoclaafproeven werd een zeer onprettige geur waargenomen, duidelijk anders dan de geur van mest. Bij kamertemperatuur is de crude een vaste stof.

In figuur 2 wordt het proces waarbij drijfmest op het boerenbedrijf wordt gescheiden, schematisch weergegeven. Het HTU-proces vindt plaats in de HTU-fabriek. De eindproducten zijn een gasfase, een waterfase en de crude. In tegenstelling tot hetgeen bij de autoclaafproeven werd vastgesteld, wordt voor de HTU-fabriek aangenomen dat er geen materiaalverliezen optreden bij de productie van de crude.

**Figuur 2** Schematische weergave van het HTU-proces met mestscheiding op het boerenbedrijf en HTU in een HTU-fabriek met als eindproducten een gasfase, een waterfase en crude die verder kan worden opgewerkt of verbrand. De getallen geven de globale verdeling aan van de ingaande hoeveelheid droge stof in drijfmest (= 100%).





Figuur 2 is gebaseerd op de verwachting dat 70% van de ingaande hoeveelheid droge stof in drijfmest na scheiding in de dikke fractie terecht komt. In dat geval komt 44% van die ingaande hoeveelheid na HTU terecht in de crude.

In het autoclaafexperiment waren de opbrengsten van de verschillende stappen lager dan 100%. Dit wordt toegeschreven aan meetfouten. Echter, in een HTU fabriek zal er geen lek optreden en zal de massa-uitstroom van het HTU-proces even groot zijn als de instroom. Verwacht wordt dat in een continu HTU-proces 63% van de ingaande hoeveelheid droge stof in de dikke fractie in de crude terecht komt (zie Bijlage 1).

Dan zal de drogestofopbrengst in de crude 44% van de oorspronkelijke hoeveelheid droge stof in drijfmest bedragen (Figuur 2).

### 3.2 Samenstelling fracties na HTU

#### Gasfase

De gasfase bestond voor bijna 98% uit kooldioxide (CO<sub>2</sub>), voor circa 1,5% uit koolmonoxide (CO) en voor circa 0,5% uit de koolwaterstoffen ethaan en etheen. Een dergelijke samenstelling van de gasfase komt globaal overeen met hetgeen in het verleden is gevonden bij dergelijke HTU-experimenten met andere biomassa's. Het koolmonoxidegehalte was wat lager dan wat eerder is gevonden (4 tot 5% CO in de gasfase, zie ook bijlage 1).

#### Crude en waterfase

In tabel 2 worden de globale samenstellingen van de gedroogde crude en de waterfase na HTU met vleesvarkensmest weergegeven. De volledige analyseresultaten worden weergegeven in de bijlagen.

**Tabel 2** Globale samenstelling van crude (na droging bij 104 °C) en waterfase na HTU

Component / eigenschap	Eenheid	Concentratie in crude (op basis van 100% droge stof)	Concentratie in waterfase (op productbasis met 2% droge stof)
N	g/kg	30	5
P	g/kg	35	0,02
K	g/kg	4	2,5
Mg	g/kg	26	0,2
S	g/kg	12	0,2
Cl	g/kg	0,37	0,56
Cu	mg/kg	800	30
Zn	mg/kg	1500	90
Cd	mg/kg	0,6	<0.01
Asgehalte	%	35	0,6
Organische stofgehalte	%	65	1,5
Verbrandingswaarde	MJ/kg	22,4	Niet bepaald

### 3.3 Massabalans

Uit 138 gram droge stof in dikke fractie vleesvarkensmest werd door het HTU-proces 71 gram droge crude gevormd. Het soortelijk gewicht van de crude bedroeg 1,1 kg/liter. De hoeveelheid water waarin het HTU-proces plaatsvond, bedroeg 655 gram water. Tijdens het HTU-proces wordt een kleine hoeveelheid extra water gevormd uit waterstof en zuurstof. De exacte hoeveelheid is echter niet meetbaar. De massaverhouding droge crude / waterfase na HTU bedraagt ongeveer 1 op 10.

Het water, afkomstig uit de dikke fractie varkensmest (23% droge stof in de dikke fractie), plus enig toegevoegd water en een kleine hoeveelheid tijdens het HTU-proces gevormd water, komt terecht in de waterfase na HTU. Deze waterfase heeft een drogestofgehalte van 2,1% en een organische stofgehalte van 1,5% (tabel 2).

In tabel 3 wordt de procentuele verdeling weergegeven van de teruggevonden hoeveelheden component tussen crude en waterfase.

**Tabel 3** Totaal terugvindingspercentage van een component ten opzichte van de ingaande hoeveelheid en verdeling van die component over gasfase, crude en waterfase

Component	Totaal teruggevonden t.o.v. ingaande hoeveelheid (%)	Percentage in gas (%)	Percentage in crude (%)	Percentage in water (%)
Droge stof	79	21	65	13
N	95	-*	39	61
P	90	-	99	1
K	123	-	14	86
Mg	89	-	93	7
S	64	-	86	14
Cu	132	-	73	27
Zn	108	-	63	38
Cd	26	-	>86	<14

\*: niet bepaald

Uit tabel 3 blijkt dat in totaal 79% van de ingaande hoeveelheid droge stof uit de dikke fractie is teruggevonden in gasfase, crude en waterfase. Van de teruggevonden hoeveelheid (= 100%) werd 21% teruggevonden in de gasfase, 65% in de crude en 13% in de waterfase. Deze cijfers wijken af van die in figuur 2, omdat daar is aangenomen dat er in een HTU-fabriek geen verliezen optreden. De totaal teruggevonden hoeveelheid ten opzichte van de in de dikke mestfractie aanwezige ingaande hoeveelheid van een component varieert tussen 26% voor cadmium (Cd) en 132% voor koper (Cu). Uit tabel 3 blijkt dat het grootste deel van de teruggevonden hoeveelheden droge stof, P, Mg, S, Cu, Zn en Cd in de crude terecht zijn gekomen. N en K zijn vooral in de waterfase terecht gekomen. De gevonden verschillen in teruggevonden ten opzichte van ingaande hoeveelheden worden toegeschreven aan verschillen in (sub)monstername en analyse tussen beide laboratoria. Daarbij komt, met name voor de zware metalen, dat de gehalten soms in de buurt zitten van de detectiegrens.

### 3.4 Scheiding crude in lichte en zware fractie

Zoals aangegeven in Figuur 2 kan de geproduceerde crude of verbrand worden of opgewerkt worden tot transportbrandstof. Net als een gedroogde dikke mestfractie is droge crude namelijk niet rechtstreeks geschikt als transportbrandstof. Bij kamertemperatuur is de crude een vaste stof. Crude kan door middel van een scheidingsmethode (zoals destillatie of extractie) worden opgewerkt tot een lichte crude die kan worden opgewerkt tot een transportbrandstof. Na afscheiding van de lichte crude blijft een zware asrijke crude over.

Om inzicht te krijgen in een mogelijk opwerkingsproces is de crude uit tabel 2 geëxtraheerd. Daarbij werd de crude gedurende een uur geroerd in kokende aceton en daarna over een filter gevoerd. Op het filter bleef de zware fractie achter.

Door middel van extractie is de crude gescheiden in ruim 30 gew.% lichte crude (LCR) en bijna 70 gew.% zware crude (HCR). De samenstellingen van LCR en HCR worden weergegeven in tabel 4.

**Tabel 4** Samenstelling van lichte crude (LCR) en zware crude (HCR) na extractie met kokende aceton

Component / eigenschap	Eenheid	LCR (100 % droge stof)	HCR (100 % droge stof)
N	g/kg	52	20
P	g/kg	0	55
K	g/kg	4	4
Mg	g/kg	0	38
S	g/kg	19	8
Cu	mg/kg	2	1200
Zn	mg/kg	9	2200
Cd	mg/kg	-	2,2
Asgehalte	%	1	51
Verbrandingswaarde	MJ/kg	35	15

Met name de hoge stikstof- en zwavelgehalten van de lichte crude (tabel 4) vormen een probleem voor toepassing als transportbrandstof. De lichte crude zal verder gezuiverd moeten worden.

De zware crude kan mogelijk verbrand worden in een speciaal hiervoor ontworpen verbrandingsinstallatie. Het zeer hoge asgehalte van deze brandstof (> 50%) beperkt echter de toepassingsmogelijkheden en stelt hoge eisen aan de rookgasreiniging. Uit 1 m<sup>3</sup> drijfmest met circa 7% droge stof ontstaat bij een scheidingsrendement voor de droge stof van 70% (bij scheiding met een zeebandpers of een centrifuge):

- 50 kg droge stof in dikke mestfractie (verbrandingswaarde (LHV) 16,7 MJ/kg d.s.)
- Na HTU: 31 kg droge stof in crude (verbrandingswaarde 22,4 MJ/kg d.s.)

Wanneer de crude wordt uitgesplitst in een lichte (LCR) en een zware fractie (HCR) ontstaat:

- 20 kg droge stof in HCR (verbrandingswaarde 15 MJ/kg d.s.)
- 10 kg droge stof in LCR (verbrandingswaarde 35 MJ/kg d.s.)

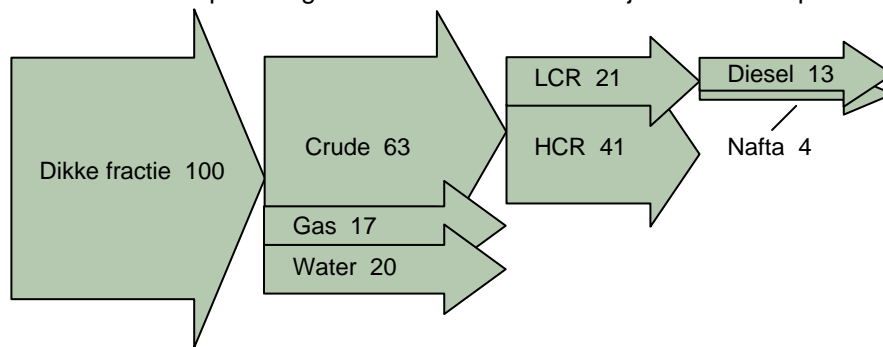
Door een behandeling met waterstof (hydro-deoxygenatie-stap) kan de lichte crude geschikt gemaakt worden voor toepassing als groene transportbrandstof. Ook hierbij ontstaan weer een lichte dieselfractie (circa 60%) en een zware "naphta" fractie (circa 20%).

Wanneer de lichte crude wordt opgewerkt tot een transportbrandstof ontstaat:

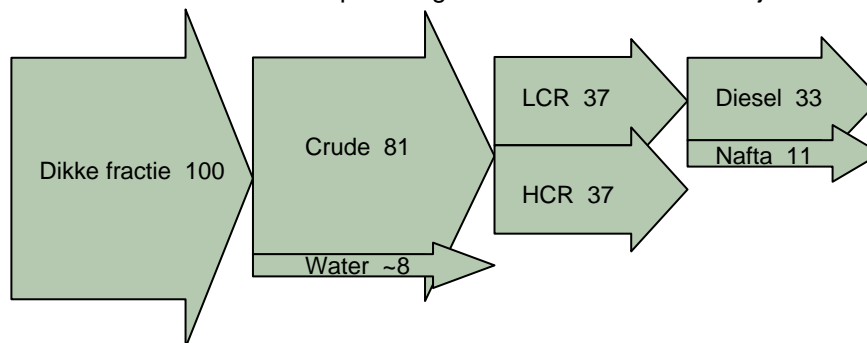
- 6 kg diesel (43MJ/kg)
- 2 kg "naphta". (44 MJ/kg) is qua verbrandingswaarde vergelijkbaar met een zware stookolie (41 MJ/kg).

Aan de hoge energie-inhoud van diesel en nafta is te zien dat met de waterstofbehandeling verbrandingswaarde aan de crude wordt toegevoegd.

**Figuur 3** Verdeling van de droge stof in de dikke fractie (=100%) over de verschillende fracties na HTU en opwerking van de crude tot uiteindelijk diesel en nafta



**Figuur 4** Verdeling van de energie-inhoud van de dikke fractie (=100%) over de verschillende fracties na HTU en opwerking van de crude tot uiteindelijk diesel en nafta



Uit vergelijking van fig. 3 en fig. 4 blijkt dat 17% van de droge stof uit de dikke fractie terecht komt in de eindproducten diesel en nafta, terwijl van de energie-inhoud van de dikke fractie 44% terecht komt in de eindproducten diesel en nafta.

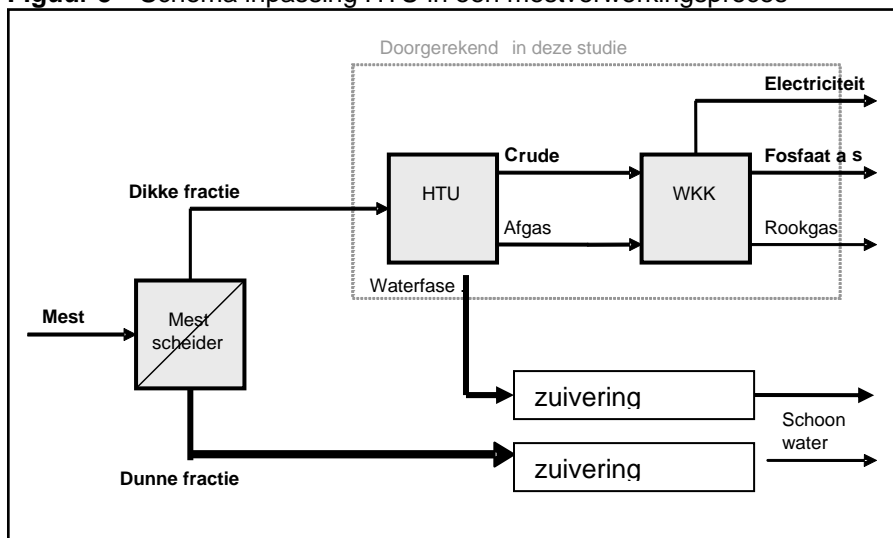
In de opwerkingsstap van de lichte crude (hydrodeoxygenatie stap) wordt met waterstof energie toegevoegd aan de LCR: de totale energie-inhoud in diesel + nafta is hoger dan de energie-inhoud van de LCR)

## 4 Ontwerp van een full-scale installatie voor mestverwerking

### 4.1 Processchema mestverwerking met HTU

Op grond van de reeds bestaande ontwerpen van HTU installaties en de eigen ervaringen is een ontwerp gemaakt voor een full-scale HTU installatie voor de behandeling van mest. In Figuur 5 wordt het procesontwerp schematisch weergegeven. Aangenomen wordt in het schema dat drijfmest wordt aangevoerd en verwerkt. De hoofdstromen zijn vet weergegeven. Voor een efficiënte koppeling tussen WKK en de HTU fabriek zullen de WKK en de HTU fabriek op hetzelfde terrein moeten staan. De zuiveringsinstallaties voor de waterige fracties kunnen eventueel ook op dit terrein staan.

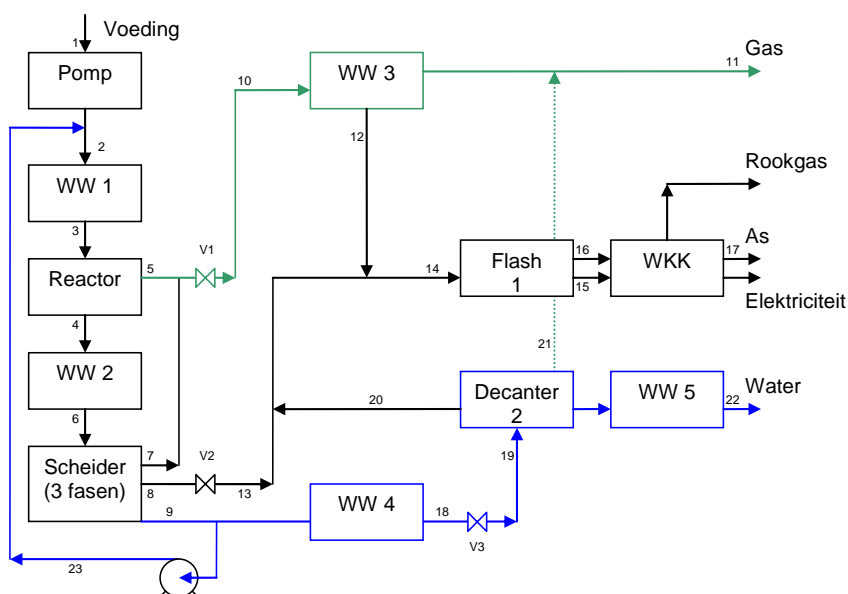
**Figuur 5** Schema inpassing HTU in een mestverwerkingsproces



Onderliggende studie richt zich in het bijzonder op de processtappen HTU en WKK (zie het kader in figuur 5), de overige processtappen worden meer indicatief benaderd.

In figuur 6 wordt het HTU-gedeelte meer gedetailleerd weergegeven.

**Figuur 6** Proces stroomdiagram conceptontwerp HTU proces



De onderdelen van het conceptontwerp worden hieronder kort besproken. Een bespreking van de ontwerpoverwegingen is te vinden in bijlage 2.

**Pomp:** Aangepaste verdringerpomp die de voeding in één keer op een druk van 165-180 bar brengt.

**Verdunnen:** Voor de toevoer aan een multitube warmtewisselaar (WW1) wordt de dikke fractie verdund tot een maximaal drogestofgehalte van 15%. Door hiervoor een warm water recycle van 260 °C te gebruiken, warmt de stroom op tot 100°C.

**Opwarmen:** in één multitube-warmtewisselaar (WW 1) wordt de op druk gebrachte voeding opgewarmd tot de reactietemperatuur van 330°C. De benodigde warmte wordt verkregen door afkoelen van de productstromen. Hierbij wordt speciale thermische olie als warmtemedium gebruikt. De temperatuur van de thermische olie uit de warmtewisselaars voor productafkoeling wordt nog verhoogd met hoogwaardige warmte uit de WKK.

**Reactie:** In een vertikaal reactorvat uitgerust met zeefplaten om de menging van de olie en waterstroom te bevorderen en terugmenging te verkleinen. Boven aan de reactor is een gaskap met een demister waarboven het gas wordt afgevoerd. De (gemengde) vloeistofstroom wordt gescheiden van de gasstroom afgevoerd.

**Afkoeling voor decanteren:** ook hier kan een multitube warmtewisselaar (WW 2) gebruikt worden.

**Decanteren:** in een driefasen scheider wordt het restant gas van de vloeistof gescheiden en worden de twee vloeistoffasen van elkaar gescheiden. Dit gebeurt in een horizontaal decanteervat met een verblijftijd van 15 minuten. Mogelijk is het beter om twee tweefasen scheidings in serie te plaatsen.

**Afkoelen gasstroom:** Dit gebeurt in een gaskoeler. Hierbij ontstaat slechts weinig condensaat. Het condensaat wordt bij de crude-stroom (no.14) gevoed.

**Afkoelen van de waterstroom:** hier kan een multitube warmtewisselaar (WW 7) gebruikt worden.

**Aflaten crude stroom:** de druk van de crude stroom kan over een aflatklep V2 of een aflat sluis (twee om de beurt schakelende kleppen) afgelaten worden.

**Flashen van de crude:** door aflatklep V2 wordt de druk zover afgelaten dat een deel van de crude verdampt. De damp wordt in een flash-vat gescheiden van de vloeistof, zodat beiden gecontroleerd aan de WKK kunnen worden gevoed. Het flashvat is tevens een buffer dat ervoor zorgt dat de doorzet van de WKK niet te snel hoeft te variëren.

**WKK:** na het verlaten van vat Flash 1 wordt de crude verbrand in een fluïde bed oven om elektriciteit op te wekken. De as die na verbranding overblijft kan mogelijk worden gebruikt voor fosforproductie. De warmte die overblijft na de gasturbine kan worden gebruikt om het proces op te warmen.

## 4.2 Schaalgrootte en proceskeuze

Aanvankelijk is een aantal berekeningen uitgevoerd, uitgaande van een centrale HTU installatie waarbij werd uitgegaan van mestscheiding op het veehouderijbedrijf gevolgd door transport van de dikke fractie naar de HTU installatie. Aangenomen wordt dat de crude wordt opgewerkt tot transportbrandstof. Deze optie wordt in paragraaf 5.3 doorgerekend met een schaalgrootte van 75.000 ton dikke fractie per jaar (welke 17.000 ton droge stof bevat). Uiteindelijk zien we echter geen afzetmogelijkheden voor de lichte crude uit mest aan een raffinaderij voor opwerking tot een transportbrandstof, omdat het volume van deze specifieke stroom te klein is.

Naar aanleiding van de bijeenkomst van de Begeleidingscommissie in september 2009 is besloten om daarom ook de kosten door te rekenen van een HTU installatie waarbij de crude niet opgewerkt wordt tot transportbrandstof, maar in zijn geheel wordt verbrand in een WKK installatie ten behoeve van energieopwekking. Deze optie wordt in paragraaf 5.4 doorgerekend. Tevens wordt aangenomen dat de mestscheiding niet op het veehouderijbedrijf plaatsvindt en dat aan de centrale HTU-installatie drijfmest wordt aangeleverd. Deze tweede behandelingsoptie wordt doorgerekend voor zowel 17.000 ton droge stof per jaar (komt overeen met 240.000 ton drijfmest), als voor een nog grotere schaal van 50.000 ton droge stof (komt overeen met 700.000 ton drijfmest).

### 4.3 HTU optie 1: Aanvoer dikke fractie, opwerking tot transportbrandstof

#### 4.3.1 Kostenberekening HTU en WKK

In de kostenberekening wordt aangenomen dat dikke fractie wordt aangevoerd naar de centrale HTU-installatie (dus geen drijfmest), en dat de crude wordt gescheiden in een lichte en een zware fractie. De lichte fractie zou als grondstof worden geleverd aan een raffinaderij.

TNO heeft de benodigde investeringskosten voor uitsluitend het HTU-gedeelte en de WKK (het afgekaderde gedeelte uit figuur 5) ingeschat op € 20 miljoen voor de schaalgrootte van 17.000 ton droge stof (bijlage 2).

De opbrengstprijs van de lichte crude is ingeschat op € 267,- per ton (op basis van vergelijking met prijs en energie-inhoud van zware stookolie). Deze lichte crude wordt als grondstof aangeleverd aan een olieraffinaderij en aldaar opgewerkt tot diesel. De zware crude wordt verbrand in een WarmteKracht Koppeling (WKK) ten behoeve van opwekking van elektriciteit en warmte.

**Tabel 5** Jaarlijkse kosten en opbrengsten van een HTU-mestinstallatie met een capaciteit van 75.000 ton dikke fractie per jaar (drogestofgehalte 22,5%). Er zijn nog geen kosten/opbrengsten ingerekend voor poorttarief dikke fractie, rente, waterzuivering en lozing, afzet van as van HCR en eventuele benutting van biogas uit de waterfractie, zie hiervoor 4.3.2 en 4.3.3.

<b>Gegevens</b>			
	ds mest	6,50%	g/g
	poorttarief dikke fractie	0	€/ton
	Prijs LCR	267,1	€/ton
	terugleververgoeding electr.	0,091	€/kWh
<b>Kosten</b>			
		M€/jaar	€/ton dikke fractie
	afschrijving (15%)	3,0	40
	rente	pm	pm
	personeel	1,0	13
	onderhoud	0,4	5
	waterlozing	pm	pm
	<b>totale kosten</b>	<b>4,4</b>	<b>59</b>
<b>Opbrengsten</b>			
	poorttarief dikke fractie	0	0
	LCR	0,8	11
	energie HCR	0,5	7
	as HCR	pm	pm
	biogas	pm	pm
	<b>totale opbrengsten</b>	<b>1,3</b>	<b>17</b>
	<b>return On Investment</b>	<b>-13%</b>	

In tabel 5 zijn nog geen kosten/opbrengsten ingerekend voor poorttarief voor de dikke fractie, rente, waterzuivering en -lozing, afzet van de as van HCR en eventuele benutting van biogas uit de waterfractie. Zonder deze posten is de Return On Investment (ROI) negatief. De kosten zijn in dit geval ruim drie keer hoger dan de energie-opbrengsten (zie tabel 5).

Wanneer wel een poorttarief wordt gehanteerd, stijgt de ROI. Bij een poorttarief voor de aangeleverde dikke fractie van circa € 50,- per ton dikke fractie stijgt de ROI tot 5% en bedraagt de terugverdientijd dus circa 20 jaar.

4.3.2 Kosten voor zuivering van de waterfase

In de HTU-fabriek moet per jaar circa 60.000 m<sup>3</sup> HTU-water worden gezuiverd en geloosd. Adviesbureau LeAF te Wageningen heeft de aerobe en anaerobe afbreekbaarheid van de waterfractie uit het HTU proces onderzocht op basis van de chemische samenstelling (tabel 6). Het doel daarvan was een inschatting te kunnen maken van de zuiveringskosten van het water uit het HTU proces tot water dat op oppervlaktewater of op het riool geloosd kan worden. Daarnaast zou de productie van biogas uit aanwezig organisch materiaal tijdens anaerobe zuivering eventueel inkomsten kunnen genereren.

**Tabel 6** Samenstelling van het HTU water van vleesvarkensmest

Component	Eenheid	Gehalte in HTU-water
CZV	g/kg	56,9
BZV	g/kg	6,8
BZV/CZV	(-)	0,12
Totaal-N	g/kg	4,68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	g/kg	2,26
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> N	g/kg	<0,010
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N	g/kg	<0,010
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/Totaal-N	(-)	0,48
Totaal-P	g/kg	0,02
CZV:N:P		2845:234:1
BZV:N:P		340:234:1
Totaal-K	g/kg	2,49
Droge stof	g/kg	20,9
As	g/kg	6,3
% as (van drogestof)	(%)	30,1
pH		7,8
Geleidbaarheid	mS/cm	21,5
Chloride	g/kg	0,563
Magnesium	g/kg	0,174
Totaal-S	g/kg	0,202
Koper	mg/kg	30,3
Zink	mg/kg	93,6
Cadmium	mg/kg	<0,010

LeAf trekt op basis van de samenstellinggegevens (tabel 6) de volgende conclusies, die erop neerkomen dat het HTU-water niet eenvoudig te zuiveren is en er weinig concreets over mogelijke kosten/opbrengsten kan worden gezegd. Het methaanpotentieel is waarschijnlijk niet hoog (productie van biogas uit aanwezig organisch materiaal zou eventueel een energieopbrengst kunnen genereren). Een nadere karakterisering van het HTU-water wordt aanbevolen (bijlage 3).

*Opvallend aan de resultaten is dat de BZV van het HTU water zeer laag is ten opzichte van de CZV. (CZV 56,9 g/kg, BZV 6,8 g/kg). Slechts 12 tot 18% van de CZV is onder aerobe omstandigheden biologisch afbreekbaar. De BZV analyse is uitgevoerd met actief slib uit een communale zuivering en dit slib was niet geadapteerd aan het HTU water. De BZV zou dus nog wat hoger kunnen uitvallen bij gebruik van geadapteerd slib. Uit de resultaten kan echter wel geconcludeerd worden dat er in ieder geval geen gemakkelijk afbreekbare BZV in het water aanwezig is omdat die door het communale actief slib normaliter snel zou zijn omgezet, of dat er toxische componenten aanwezig zijn die de afbraak belemmeren.*

*Het totaal-P gehalte in HTU water is erg laag. De CZV:N:P en BZV:N:P ratio's van het HTU water (2845:234:1 resp. 340:234:1) wijken erg af van de ratio's die normaliter worden gehanteerd. Voor aerobe behandeling is dat een CZV:N:P ratio van 100:5:1 en voor anaerobe behandeling CZV:N:P = 250:5:1. Voor biologische behandeling van het HTU water zal dus P (als fosfaat) bijgevoegd moeten worden.*

De kernproblematiek bij zuivering van de waterige fracties wordt voor een belangrijk deel door de zouten gevormd waar de biologische processen weinig aan doen en door de reststromen die daarbij vrijkomen (slibben/concentraten) (Rulkens, pers. med.).

Op basis van eerdere ervaringen en literatuur kan worden gesteld dat de kosten van biologische of membraanzuivering € 12,- per kuub bedragen voor gangbare afvalwaterstromen. Het HTU-water is echter moeilijk biologisch te zuiveren zonder een voorbehandeling te ondergaan.

De kosten voor lozing van het gezuiverde water op de riolering worden ingeschat op € 1,- à € 2,- per kuub.

Per ton aangevoerde dikke fractie bedragen de kosten voor waterzuivering en –lozing dan minimaal € 11,-. Dit betekent dat het in paragraaf 4.3.1 genoemde poorttarief van € 50,- moet worden verhoogd naar € 61,- per ton dikke fractie om een terugverdientijd van 20 jaar te realiseren.

#### 4.3.3 Overige kosten/opbrengsten

De kosten van mestscheiding op het boerenbedrijf of bij een loonwerker met een centrifuge of zeefbandpers worden ingeschat op € 3,- tot € 5,- per kuub drijfmest, afhankelijk van de te scheiden hoeveelheid mest [3]. Per ton dikke fractie komt dat neer op circa € 21,- tot € 35,-. Daar komt nog transport bij van de dikke fractie naar de HTU-fabriek. Transportkosten voor middellange afstand worden ingeschat op € 5,- per ton dikke fractie. Daarmee komen de kosten voor de toeleveranciers van de HTU-fabriek op € 26,- tot € 40,- per ton dikke fractie (exclusief eventueel poorttarief).

Er valt nu nog weinig concreets te zeggen over de eventuele kosten en opbrengsten voor afzet van de HCR-as en voor de eventuele winning en verbranding van biogas uit het HTU-water. Verwacht wordt dat deze kosten en opbrengsten in een gunstig geval tegen elkaar wegvallen.

### 4.4 HTU optie 2: Aanvoer drijfmest, verbranding crude in WKK

#### 4.4.1 Kostenberekening totaal proces

##### *Investeringskosten*

TNO heeft de benodigde investeringskosten voor uitsluitend het HTU-gedeelte en de WKK (het afgekaderde gedeelte uit figuur 5) ingeschat op € 42 miljoen voor de schaalgrootte van 50.000 ton droge stof en € 20 miljoen voor de schaalgrootte van 17.000 ton droge stof (bijlage 2).

##### *Onzekerheid WKK*

Voor de WKK-installatie voor het verbranden van de crude (inclusief rookgasreiniging) is een investeringsbedrag berekend van ruim € 10 miljoen voor de kleine schaal (17.000 ton droge stof per jaar) en bijna € 20 miljoen voor de grote schaal (50.000 ton droge stof per jaar). Maar afhankelijk van de fysische- en verbrandingseigenschappen van de uiteindelijke crude is het mogelijk dat dit bedrag hoger uitvalt.

Droge kippenmest lijkt vrij veel op crude. Het asgehalte en de structuur zijn vergelijkbaar, evenals de problematiek rondom de hoge mineralengehalten (N, S) in relatie tot rookgasreiniging.

Een ruwe vergelijking met de benodigde investering voor de pluimveemestcentrale in Moerdijk (investering € 150 miljoen voor verbranding van circa 250.000 ton droge stof per jaar) geeft aan dat de benodigde investering voor de WKK inclusief rookgasreiniging mogelijk ruim twee keer hoger kan uitvallen dan de eerder berekende € 10 miljoen en € 20 miljoen (zie tabel 6).

Een monster van 20 gram crude-as is naar Thermphos in Vlissingen gestuurd voor nadere analyse. De as die overblijft na verbranding van de crude van vleesvarkensmest bevat circa 30% fosfaat ( $P_2O_5$ ) en is in principe bruikbaar als laagwaardige fosfaatertsvervanger (Schipper, pers. med.). De gehalten ijzer (ruim 3,5% Fe), zink (0,55% Zn) en koper (0,23% Cu) zijn aan de hoge kant en zouden bij voorkeur verlaagd moeten worden.



*Kosten van vergisting en zuivering van dunne fractie*

De winning van biogas uit de dunne fractie na mestscheiding kan een (bescheiden) bijdrage leveren aan het sluiten van de energiebalans van de zuiveringsinstallatie en het HTU-proces maar is op zich niet rendabel. Daarvoor is de opbrengst aan biogas per kuub dunne fractie te laag ten opzichte van de benodigde investering. Daarbij komt dat een rendabele winning van biogas uit de waterige fractie op gespannen voet staat met de gewenste rendabele crudeproductie. Immers, zowel voor het HTU-proces als voor vergisting is een hoog organische stofgehalte in de voeding van belang. Vergisting levert geen bijdrage aan verlaging van de zuiveringskosten, aangezien alle mineralen achterblijven in het digestaat.

In plaats van vergisten van de dunne mestfractie na scheiding, kan ook gekozen worden voor zuivering van de dunne mestfractie door middel van membraantechnieken.

Rechtstreekse lozing van de dunne mestfractie of het digestaat op de riolering wordt niet toegestaan door de Waterschappen. Daarvoor is de vervuilingsgraad te hoog. Alleen door middel van een biologische- of membraanzuivering kan voldaan worden aan lozingseisen van de Waterschappen (lozing op de riolering of oppervlaktewater).

Voor lozing op oppervlaktewater zal een "polishing" van het effluent van de zuivering moeten plaatsvinden (toepassing van een ionenwisselaar).

Minimale kosten voor membraanzuivering en lozing van 650.000 m<sup>3</sup> dunne fractie en HTU-water per jaar zullen circa € 12,- per m<sup>3</sup> dunne fractie bedragen. Dit betreft voor een groot deel energiekosten. Dit bedrag komt globaal overeen met praktijkgegevens over de kosten van grootschalige (biologische) zuivering van dunne fractie varkensmest (gemiddeld € 12,- per ton dunne fractie) [4]. Kosten voor mestscheiding en –opslag worden voor een grootschalige installatie geraamd op € 5,- per ton drijfmest [3].

Wanneer dunne fractie digestaat rechtstreeks zou mogen worden geloosd op het riool (biologische zuivering), wordt op basis van vervuilingseenheden (circa 150.000 v.e. ad € 50,-) een jaarbedrag aan lozingskosten berekend van circa € 7,5 miljoen. Dit komt neer op bijna € 11,- per m<sup>3</sup> aangevoerde drijfmest. We hebben onvoldoende informatie om de benodigde investering voor zuiveringsinstallaties bij verschillende schaalgroottes te kunnen berekenen.

**Tabel 7** Kosten en opbrengsten *per ton drijfmest* en terugverdientijd bij een poorttarief van € 25,- per ton aangevoerde drijfmest bij een meevallend en tegenvallend scenario voor de benodigde investering voor de WKK (aangenomen is hierbij dat er geen kosten/opbrengsten zijn voor as en biogas). Een capaciteit van 240.000 ton drijfmest komt ongeveer overeen met 17.000 ton droge stof in de dikke fractie na scheiding; een capaciteit van 700.000 ton drijfmest komt ongeveer met 50.000 ton droge stof in de dikke fractie na scheiding.

	Meevallend WKK-scenario		Tegenvallend WKK-scenario	
	240.000 ton/jaar €/ton drijfmest	700.000 ton/jaar €/ton drijfmest	240.000 ton/jaar €/ton drijfmest	700.000 ton/jaar €/ton drijfmest
<b>Kosten</b>				
Afschrijving	12.3	9.1	18	13.2
Rente	pm	pm	pm	pm
Personeel	4.2	1.4	4.2	1.4
Onderhoud	1.6	1.2	1.6	1.2
Scheiding en opslag	5	5	5	5
Zuivering dunne fractie	11	11	11	11
Lozing effluent (riool)	1	1	1	1
<b>Totale kosten</b>	<b>35.1</b>	<b>28.7</b>	<b>40.8</b>	<b>32.8</b>
<b>Opbrengsten</b>				
<b>Poorttarief per ton</b>	25	25	25	25
Groene stroom	8.1	8.1	8.1	8.1
As				
Biogas				
<b>Totale opbrengsten</b>	<b>33.1</b>	<b>33.1</b>	<b>33.1</b>	<b>33.1</b>
<b>Terugverdientijd (jaar)</b>	<b>n.v.t.</b>	<b>14 jaar</b>	<b>n.v.t.</b>	<b>&gt; 100 jaar</b>

Uit tabel 7 blijkt dat bij een poorttarief van €25,- per ton de terugverdiëntijd bij de schaalgrootte van 700.000 ton drijfmest per jaar, kan variëren tussen 14 jaar en meer dan 100 jaar, afhankelijk van de benodigde investering voor de WKK. Bij de schaalgrootte van 240.000 ton drijfmest per jaar en een poorttarief van €25,- per ton, zijn de kosten hoger dan de opbrengsten.

De jaarlijkse afschrijving van de investering in de HTU-fabriek en de WKK en de zuiveringskosten voor de dunne fracties zijn in hoge mate bepalend voor de kosten van het HTU-proces. Die moeten worden goedge maakt door de energieopbrengst en met name het poorttarief.

#### *4.4.2 Energiebalans*

Het basisidee van het HTU proces is dat er netto energie wordt opgewekt. In die zin is het HTU proces met nageschakelde WKK te vergelijken met een energiecentrale die op biomassa draait.

Bij een schaalgrootte van 700.000 ton drijfmest per jaar is de energie-inhoud van de ingaande voeding van het HTU-proces 29 MW en levert de WKK circa 8 MW elektriciteit. Dit komt neer op een elektrisch rendement van circa 28 %. Dit is een normaal rendement voor een biomassacentrale. Het elektriciteitsgebruik van het HTU-proces wordt ingeschat op 0,36 MW (bijlage 2).

De warmtewisselaars voor de afkoeling van de productstroom na het HTU-proces moeten zorgen voor het opwarmen van de voeding van het HTU-proces naar de reactietemperatuur van 330 °C. Daarvoor leveren de warmtewisselaars niet voldoende energie. De extra benodigde energie moet worden teruggewonnen uit de rookgassen van de WKK. Het is niet zeker of hieruit voldoende hoogwaardige energie kan worden teruggewonnen. Wanneer dat niet zo is, gaat dit ten koste gaat van de energieopbrengst. Dit aspect verdient nader uitgewerkt te worden.

De totale energieproductie van de WKK is vele malen groter dan de energiebehoefte van de HTU-fabriek. Hierbij is het elektriciteitsverbruik van randapparatuur als pompen, scheiders, transportbanden en van de zuivering van dunne fracties niet meegerekend.

### **4.5 Algemene aandachtspunten**

#### *4.5.1 Onzekerheden in ontwerp*

Een continu HTU-proces op deze schaal is niet eerder gebouwd. Er kleven technisch/financiële onzekerheden aan de hierboven genoemde onderdelen van het HTU-proces (zie ook 6.3 en de onderzoeksvragen in Bijlage 2).

In de autoclaafproeven is geen noemenswaardige aanslag geconstateerd. Echter, of er scaling (geleidelijke opbouw van zouten op de wanden van de buizen, bijv. in de warmtewisselaars) zal plaatsvinden, moet bekeken worden.

Er zal onderzocht moeten worden wat het maximale drogestofgehalte is waarbij een multitube warmtewisselaar nog goed bruikbaar is. In het huidige ontwerp is een keuze gemaakt voor thermische olie als medium om de warmte-integratie te bewerkstelligen. Misschien is heet water een goed alternatief.

Crude uit varkensmest heeft een bijzonder onprettige geur. Bij de bouw van de HTU-fabriek (met name bij het droogproces voor de crude) zal hier terdege rekening mee moeten worden gehouden.

#### *4.5.2 Schaalgrootte en vergunningen*

Voor beide schaalgroottes zal vooraf een Milieu Effect Rapportage (MER) moeten worden gemaakt, die moet worden beoordeeld door de Provincie. De procedure biedt tal van mogelijkheden om bezwaar aan te tekenen, tot aan de Raad van State toe. Het verkrijgen van een milieuvergunning voor een grootschalige installatie voor mestverwerking kan wel 10 jaar in beslag nemen (voorbeeld Biogas

Vereniging Achterhoek te Aalten, circa 140.000 ton mest en coproducten per jaar). Het MER behandelt de mogelijke effecten van een installatie op: verkeer, luchtkwaliteit/geur, energie, geluid, externe veiligheid, bodem & water, flora & fauna, cultuurhistorie & landschap, licht en archeologie. Ook wordt onderzocht of de milieu effecten zijn te verenigen met de normen op het gebied van ruimtelijke ordening en het landschapsbeleid.

#### *4.5.3 Transport en organisatie*

Eén van de onderdelen van de MER is het aantal transportbewegingen dat noodzakelijk is voor aan- en afvoer van materiaal naar de installatie. Voor een verwerkingscapaciteit van 700.000 ton per jaar, bij aanvoer per truck van 35 ton, zijn 20.000 transportbewegingen per jaar nodig, alleen voor aanvoer van het materiaal. Dit is circa 65 transportbewegingen per dag. Het zal niet eenvoudig zijn om voor een dergelijke omvang een geschikte vestigingslocatie te vinden.

Alle berekeningen zijn gebaseerd op de veronderstelling dat de HTU-fabriek continu draait op volle capaciteit. Dat betekent dat er een gegarandeerde aanvoer van de grondstof drijfmest plaats moet vinden. Bij grootschalige mestverwerkinginitiatieven in het verleden (Promest, AMV Eibergen) is gebleken dat een gebrek aan continuïteit van de mestaanvoer aanleiding was voor faillissement. Wanneer geen spijkerharde afspraken over een leveringsverplichting met de mestproducenten kunnen worden gemaakt, vormt dit een groot risico.

#### *4.5.4 Locatie en lozing van effluent*

Er moet rekening mee gehouden worden dat lang niet elke locatie geschikt is vanwege eisen die de Waterschappen stellen aan lozing van effluent op oppervlaktewater of op de riolering. Voor lozing van 'producten uit mestverwerking' gelden afwijkende, extra strenge eisen. De capaciteit van een ontvangende communale zuiveringsinstallatie dient voldoende groot te zijn en een zuiveringsinstallatie die loost op groot open water verdient veelal de voorkeur.

## 5 Conclusies

In deze studie is de technische en economische haalbaarheid van een grootschalige HTU-installatie voor mestverwerking onderzocht. Op basis van enkele kleine experimenten in een autoclaaf kan worden geconcludeerd dat productie van een crude uit dikke fractie varkensmest technisch haalbaar is. De crude uit dikke fractie vleesvarkensmest heeft een netto verbrandingswaarde (LHV) van 22,4 MJ/kg droge stof tegenover 16,7 MJ/kg droge stof in dikke fractie van vleesvarkensmest. Omdat een deel van de organische droge stof bij toepassing van HTU terecht komt in een gasfase en een waterfase, komt 81 % van de totale verbrandingswaarde van de droge stof in de dikke fractie na het HTU-proces terecht in de crude. Crude van dikke fractie van vleesvarkensdrijfmest heeft een hogere verbrandingswaarde dan crude van zeugenmest. Daarom is vleesvarkensmest een meer geschikte grondstof voor het HTU-proces dan zeugenmest.

In een eerste kosten-baten analyse voor 17.000 ton droge stof per jaar werd uitgegaan van opwerking van de crude tot een transportbrandstof. Daarvoor is een scheidingsstap van de crude noodzakelijk. In dit scenario zou de lichte fractie als grondstof worden gebruikt in een volgende conversiestap op raffinaderijschaal. Tijdens deze studie kwam echter naar voren dat de gekozen schaalgroottes, voor de productie van de lichte crude, te klein zijn om een verwerking voor de lichte crude mogelijk te maken. Daarom is in een tweede kosten-batenanalyse gekozen voor rechtstreekse productie van elektriciteit en warmte door verbranding van de crude in een warmtekrachtkoppeling (WKK).

Het HTU proces is op zichzelf niet rendabel. Zonder poorttarief (dat is het bedrag dat de leverancier van de biomassa moet betalen voor verwerking) zijn de kosten in alle scenario's hoger dan de energieopbrengst. Bij een poorttarief van € 25 per ton drijfmest is de schaalgrootte van 240.000 ton drijfmest niet rendabel. Bij een schaalgrootte van 700.000 ton drijfmest en een poorttarief van € 25 per ton varieert de terugverdientijd tussen 14 en meer dan 100 jaar, afhankelijk van de aanname voor de kosten van de benodigde verbrandingsinstallatie voor de crude. In deze studie is geen rekening gehouden met mogelijke investeringssubsidies.

Wanneer, in plaats van drijfmest, dikke fractie wordt aangevoerd naar de HTU-fabriek, moet een poorttarief van circa € 61 per ton dikke fractie in rekening worden gebracht (schaalgrootte 17.000 ton droge stof per jaar). In dat geval is de terugverdientijd van de investering 20 jaar. Daarnaast komen in dit scenario de kosten van mestscheiding, aanwending van de dunne fractie en transport van de dikke fractie ten laste van de producent van de dikke fractie.

De kosten en baten van het HTU-proces zijn in beeld gebracht. Er zit een grote mate van onzekerheid in de berekende kosten. Zonder poorttarief is het HTU-proces niet rendabel. Dit maakt dat het poorttarief van doorslaggevend belang is voor de eventuele rentabiliteit van een HTU-installatie. Eventuele kostenoverschrijdingen komen rechtstreeks ten laste van het poorttarief.

Een continu HTU-proces op grote schaal stelt zeer hoge eisen aan de installatie die immers wordt bedreven bij een druk van 165 – 180 bar en een temperatuur van 330 °C. Het gehele proces bevindt zich nog in een conceptfase. De grootste onzekerheden betreffen het ontwerp en werking van de reactor, de 3-fasenscheider, de warmtewisselaars en het ontwerp van het verbrandingsproces, de rookgasreiniging en warmteterugwinning. Daarnaast zal voor een succesvolle reiniging van de waterige fracties specifieke zuiveringsmethoden moeten worden ontworpen.

Al met al concluderen wij dat de tot nu toe berekende poorttarieven en terugverdientijden eerder een onderschatting dan een overschatting zijn en daarom met terughoudendheid gebruikt moeten worden.

Een centrale mestverwerkinginstallatie waarbij per jaar 700.000 ton drijfmest per as wordt aangevoerd, zal niet of nauwelijks inpasbaar zijn qua ruimtelijke ordening, milieuvergunning en lozingsvergunning voor gezuiverd effluent.

Mest bevat, in vergelijking met plantaardige biomassa, relatief hoge gehalten as, stikstof, zwavel en zouten. Deze stoffen bemoeilijken het verbrandingsproces van de crude. De verbrandingsinstallatie en de rookgasreiniging worden daardoor kostbaar. HTU met mest levert grote hoeveelheden waterige fracties die niet op eenvoudige (lees: goedkope) wijze te zuiveren zijn. Men kan zich daarom afvragen of mest wel een geschikte grondstof is voor het HTU-proces.

Geconcludeerd wordt dat het perspectief van HTU als mestverwerkingstechniek gering lijkt. De benodigde investeringen en kosten wegen lang niet op tegen de energieopbrengst. Het verschil moet worden goedgehaakt door een poorttarief waarvan de hoogte, gezien de technische onzekerheden, moeilijk is in te schatten. Daarnaast is de benodigde schaalgrootte van dien aard, dat er vraagtekens geplaatst kunnen worden bij de haalbaarheid in de Nederlandse situatie.

Mogelijk kan ten behoeve van mestverwerking worden aangesloten op grootschalige HTU-initiatieven voor andere soorten (plantaardige) biomassa.

## Literatuur

1. Goudriaan, F, Van de Beld, B, "*thermal efficiency of the HTU process for biomass liquefaction*". Paper presented at conference "progress in thermochemical biomass conversion", Tyrol, Austria, 18-21 September 2000
2. Goudriaan, F; Naber, J.E.; Zeevalkink, J.A.; Proceedings European Biomass Conference, Paris 2005, Conversion of biomass residues to transportation fuels with the HTU-proces
3. Schröder, J et al., 2009, Mestscheiding: relaties tussen techniek, kosten, milieu en landbouwkundige waarde, PRI rapport 287
4. Persoonlijke mededelingen / vertrouwelijke rapporten

## **Bijlagen**

- Bijlage 1   Perspectief van HTU voor mestverwerking, Autoclaaf experimenten (tussenrapportage), Bergsma, E.J.; TNO, december 2009
- Bijlage 2   Perspectief van HTU voor mestverwerking, Procesontwerp en kosten beschouwing, Bergsma, E.J.; Zeevalkink, J.A.; TNO, oktober 2009
- Bijlage 3   Behandelingsstrategieën HTU-water, Eekert, M.; Bisschops, I.; LeAF, oktober 2009



**Procesindustrie**  
Laan van Westenk 501  
Postbus 342  
7300 AH Apeldoorn

[www.tno.nl](http://www.tno.nl)

T +31 55 549 34 93  
F +31 55 549 32 01  
[info-lenT@tno.nl](mailto:info-lenT@tno.nl)

**TNO-rapport**

**Perspectief van HTU voor mestverwerking**

Autoclaaf experimenten (tussenrapportage)

Datum	11 December 2009
Auteur(s)	E J Bergsma
Exemplaarnummer	1
Oplage	1
Aantal pagina's	19
Aantal bijlagen	2
Opdrachtgever	WUR, Animal Sciences Group, T.a.v. ir. N. Verdoes
Projectnaam	Perspectief van HTU voor mestverwerking
Projectnummer	033.21416/01.01

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, foto-kopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksovereenkomsten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belang-hebbenden is toegestaan.

© 2009 TNO



# Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Inleiding</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Experimenten</b> .....	<b>4</b>
2.1	Proef procedure.....	4
<b>3</b>	<b>Resultaten</b> .....	<b>6</b>
3.1	Analyseresultaten.....	6
3.1.1	Gasfase.....	6
3.1.2	Waterfase.....	7
3.1.3	Bio-crude.....	7
3.2	Massabalansen.....	8
<b>4</b>	<b>Conclusies</b> .....	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Bijlagen</b> .....	<b>13</b>
<b>A</b>	<b>Proef procedure</b> .....	<b>13</b>
<b>B</b>	<b>Samenstellingen, massa and component balansen</b> .....	<b>15</b>
B.1	Bio-Crude samenstellingen en LHV.....	15
B.2	Bio-Crude samenstellingen: ruwe data ECN RAP15287.....	16
B.3	Massa en component balans [g].....	17
B.4	Massa en component balans [g/gram voeding (droog)].....	18
B.5	Component balans [g/g van de component in de droge mest].....	19

# 1 Inleiding

Het effect van HTU (High Temperature Upgrading) op varkensmest is in kaart gebracht middels drie autoclaaf experimenten. Hierbij zijn twee verschillende voedingen getest: zeugenmest en vleesvarkensmest. Hierna is de reproduceerbaarheid van de proeven bekeken door het doen van een duplo meting.

## 2 Experimenten

Uit eerder gedane proeven is gebleken dat bij een temperatuur van 330°C en een verblijftijd van 15 minuten de HTU conversie goed is. Gebruik van een andere temperatuur heeft geen voordelen laten zien. Daarom is voor de genoemde verblijftijd en temperatuur gekozen. In de rest van het verslagje wordt VV, Z1 en Z2 als naam voor de drie gedane proeven gebruikt (zie Tabel 1).

Tabel 1: Gegevens van de gedane proeven.

Proef no.	Naam	T / t [°C / min.]	Datum	voeding
HTU-AC-20090323	VV	330 / 15	23-03-2009	Vleesvarkensmest, v. Heugten, Nederweert, 16-3-'09
HTU-AC-20090324	Z1	330 / 15	24-03-2009	Zeugenmest, J. v Balkom, 13-3-'09
HTU-AC-20090326	Z2	330 / 15	26-03-2009	Zeugenmest, J. v Balkom, 13-3-'09

### 2.1 Proef procedure

Er zijn verblijftijdexperimenten in een twee liter autoclaaf gedaan. De procedure hiervan is vertrouwelijk. De essentie van de proeven is dat de voeding 15 minuten op 330°C gebracht wordt, en dat daarna de crude door filtratie van de waterfase gescheiden wordt. Van ingaande dikke fractie en de biocrude, het gas, vloeistof wat na de proef overblijft zijn monsters genomen en geanalyseerd.



## 3 Resultaten

Alle proeven zijn grotendeels goed verlopen. Alleen bij het afdrukken van de druk na afkoeling van het reactiemengsel kwam wat van de vloeistof in het opvangvat mee met het gas: in het opvangvat trad dus schuimvorming op: een deel van het gas zat dus opgelost in de vloeistof. Dit is bij eerdere proeven nooit voorgekomen.

Temperatuur profielen: **Vertrouwelijk**. De temperatuur lag tijdens het belangrijkste gedeelte van de proeven (14 van de 15 minuten tussen 323 en 338°C).

### 3.1 Analyseresultaten

Uit de bepaalde gewichten en de analyses van de gas- crude- en waterfase kunnen massa en component balansen worden opgemaakt. Hieronder worden de analyse resultaten gegeven, daarna volgen de massa- en component balansen.

#### 3.1.1 Gasfase

De gasfase is op H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ethaan en etheen geanalyseerd middels GC. Uit de analyse blijkt - zoals bij alle eerder gedane HTU autoclaaf proeven - dat niet alle N<sub>2</sub> wordt teruggevonden. Aangezien N<sub>2</sub> bij de gebruikte temperaturen niet reactief is zal de N<sub>2</sub> balans geen invloed op het resultaat van de proef hebben: daarom wordt hij buiten beschouwing gelaten. In staan de gevonden samenstellingen. Gemiddeld bij HTU is het gehalte aan CO 4 tot 5 gew%: bij mest is de CO productie dus lager dan bij voedingen zoals GFT of wilg.

Tabel 2: gassenstellingen, N<sub>2</sub> buiten beschouwing gelaten, eenheid: gewichts %. Gedaan door TNO op eigen GC, direct na kalibratie.

component	VV	Z1	Z2
H <sub>2</sub>	0.0%	0.0%	0.0%
O <sub>2</sub>	0.0%	0.0%	0.0%
CO	1.6%	1.5%	1.8%
CH <sub>4</sub>	0.2%	0.2%	0.2%
CO <sub>2</sub>	97.5%	98.2%	97.7%
C <sub>2</sub> *	0.7%	0.1%	0.2%

\*: ethaan + etheen

### 3.1.2 Waterfase

De waterfase is geanalyseerd op vooraf in het project overeengekomen componenten, zodat gekeken kan worden wat de verdeling van de componenten over de verschillende fases (gas, vloeistof, crude) is. Analyse op organisch H en O gehalte is erg kostbaar en dus niet gedaan. Het gehalte organisch koolstof in het water is aanzienlijk: anaerobe zuivering zal een aanzienlijke biogasproductie geven. De verdeling van componenten over de fases is gegeven in de massabalansen (Tabel 66 en Tabel 7).

Tabel 3: samenstellingen van de waterfasen, eenheid: mg/kg. Geanalyseerd door Milieulaboratorium WUR: analyse no. MLAC/09/0melse0938.

component	VV	Z1	Z2
C <sub>organisch</sub>	18000	15000	14000
C <sub>anorganisch</sub>	1700	2500	2600
H	n.a.	n.a.	n.a.
N	4680	5180	5180
O	n.a.	n.a.	n.a.
Zn	93.6	10	88.1
S	202	170	157
P	20	20	30
Mg	174	158	109
K	2490	2250	2140
Cu	30.3	42.9	34.8
Cd	0	0	0
Cl	563	559	571
Br	n.a.	n.a.	n.a.
As	n.a.	n.a.	n.a.

### 3.1.3 Bio-crude

De bio-crude is bij ECN geanalyseerd. Het watergehalte wordt bepaald door het monster te drogen bij 105°C. Aan het droge monster worden vervolgens de rest van de analyses gedaan. Vervolgens wordt de effectiviteit van de droogstap gecontroleerd dmv. een Karl-Fischer titratie.

In

Tabel 4 staan de belangrijkste resultaten. In bijlage B.1 staat het volledige overzicht. Uit het zuurstofgehalte blijkt dat bij zeugemest minder zuurstof uit de voeding wordt gehaald dan bij vleesvarkensmest. Dit kan

komen door het hogere asgehalte van die mest; de onttrekking van de zuurstof en waterstof in het anorganische deel zal anders zijn dan die in het organische deel. Door een extractie van de crude uit te voeren kan een scheiding gemaakt worden tussen een as-rijke (HCR) en een bijna asloze fractie (LCR): zo kan nader gekeken worden naar de H/C en O/C ratio in de organische fractie. (In de eerder gedane proeven was steeds de H/C ratio in de LCR hoger dan die in de HCR.)

Zoals verwacht daalt de H/C ratio licht door de HTU behandeling. De verbrandingswaarde (LHV) stijgt door de HTU behandeling, vooral wanneer de as buiten beschouwing wordt gelaten: de lichte fractie van de crude zal een LHV van ~30 MJ/kg hebben: een goede waarde voor een brandstof.

Het stikstofgehalte ligt hoog voor verwerking tot bijvoorbeeld diesel. Bij toepassing van HDO zal voor de omzetting van deze stikstof extra waterstof nodig zijn.

Tabel 4: C,H,O,N van de voedingen en bio-crudes, gew% op droge, as-vrije basis. Asgehalte en verbrandingswaarde op droge basis. Geanalyseerd door ECN, analyse no. RAP 15287.

Gebruikte Mest	monster	Monster no.	C	H	N	O	Ash	LHV	H/C ratio	O/C ratio
			wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	MJ/kg	mol/mol	mol/mol
VV	mest	HTU-F1-20090323	54.2	6.1	3.5	35.8	20.5	16.7	1.34	0.50
	crude wet	HTU-AC-B-20090323	72.5	6.8	4.6	16.0	35.2	22.4	1.13	0.17
Zeug	mest	HTU-F2-20090324	57.4	6.0	5.1	31.2	28.4	13.1	1.25	0.41
	Z1 crude wet	HTU-AC-B-20090324	69.8	6.7	4.4	19.0	47.2	17.3	1.15	0.20
	Z2 crude wet	HTU-AC-B-20090326	71.3	6.6	4.5	17.6	48.5	17.1	1.11	0.19

### 3.2 Massabalansen

In Tabel 5 staan de massabalansen van de drie experimenten. Te zien is, dat de experimenten vergelijkbaar zijn verlopen en dat de recovery (percentage van totale voeding teruggevonden in producten) goed was. Wanneer het water buiten beschouwing wordt gelaten is de recovery van de experimenten 80, 87 resp. 87% voor het VV, Z1 resp. Z2 experiment.

Tabel 5: massabalansen van de drie experimenten, op basis van monster zonder water, en op basis van droog monster zonder as.

[g]	Basis: droog			Basis: droog, as-vrij			
	VV	Z1	Z2	VV	Z1	Z2	
<b>IN</b>	water	654.5	728.9	691.7	654.5	728.9	691.7
	droge biomassa	137.5	146.1	136.7	109.3	104.5	97.8
<b>UIT</b>	water	696	809	718	696	809	718
	Droge crude	70.8	87.9	83.1	45.9	46.4	42.8
	gas	23.2	22.1	22.7	23.2	22.1	22.7
	organisch in water	13.4	13.9	11.6	13.4	13.9	11.6
	recovery	101.5%	96.6%	100.8%	102.0%	101.4%	100.7%

In bijlage B.3, B.4 en B.5 staan de component balansen berekend op drie verschillende manieren. Bijlage B.4 geeft de getallen per 100 gram droge voeding. Hierdoor kunnen verschillende proeven met elkaar worden vergeleken (aangezien de gevoede hoeveelheid per proef wat varieerde). Bijlage B.5 geeft van elke

component in de voeding het percentage waarin het in elke fase<sup>1</sup> terug gevonden wordt. Een deel van die tabel staat in de onderstaande tabel. Het grootste deel van de zuurstof gaat in de vorm van CO<sub>2</sub> naar de gasfase. Hierdoor gaat ~11% van het koolstof in de crude verloren meer dan de helft van het koolstof blijft in de crude, maar een groot deel gaat naar componenten welke water-oplosbaar zijn. De totale koolstof recovery (totaal UIT) is hoog voor dit type experiment.

Het H en O gehalte van de organische stoffen in het water wordt niet bepaald (erg duur). Daarom is de H en O balans altijd erg laag. Een deel van de water-oplosbare organische stoffen is azijnzuur. Als ervan uitgegaan wordt dat de gemiddelde samenstelling van de organische stoffen in de waterfase die van azijnzuur is gaat de recovery van H en O naar 100%. Omdat de H/C verhouding van de crude lager is dan die van de biomassa zal een deel van de H met zuurstof gereageerd zijn onder de vorming van water. Gezien de grote hoeveelheid water aanwezig bij de proef valt de gevormde hoeveelheid water niet te meten.

In appendix B.1 is de verbrandingswaarde van de voeding en de producten vermeld. Hieruit kan worden berekend dat 69, 79 resp. 79% van de energie teruggevonden wordt in de bio-crude voor experiment VV, Z1 resp. Z2. De opbrengst van experiment VV is dus significant lager. Een eerste berekening toont aan dat 10 – 20% van de energie in de voeding naar organische componenten in de waterfase gaat.

Tabel 6: Component balans van C, H, N en O per proef, eenheid: gram per gram van de component in de droge voeding.

<b>VV</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g
Gas, dry (N2 not included)	11%	0%	n.a.	43%
Crude	56%	47%	36%	19%
water	23%	n.a.	53%	n.a.
Totaal UIT	90%	47%	89%	61%

<b>Z1</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g
Gas, dry (N2 not included)	10%	0%	n.a.	49%
Crude	54%	50%	35%	27%
water	24%	n.a.	71%	n.a.
Totaal UIT	88%	50%	106%	76%

<b>Z2</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g
Gas, dry (N2 not included)	11%	0%	n.a.	54%
Crude	54%	49%	35%	25%
water	21%	n.a.	66%	n.a.
Totaal UIT	86%	49%	101%	78%

De anorganische componenten zijn alleen gemeten in de crude en de waterfase. De resulterende component balans staat in Tabel 7. Voor het overzicht staat onderin de tabel het gemiddelde gehalte in de gevoede mest. De component balansen zijn niet erg nauwkeurig, maar het is wel te zien dat in de balans voor S een deel ontbreekt: het is waarschijnlijk dat de gasfase een hoog gehalte aan sulfaathoudende componenten bevat (bijvoorbeeld H<sub>2</sub>S). De fosfaten zijn in de bio-crude terug te vinden: in het te maken commerciële proces zou er een scheiding van fosfaat en biocrude moeten komen. Een mogelijkheid is, om de crude in een lichte en

<sup>1</sup> Gas-water-crude.



een zware fractie te scheiden. De zware crude met de mineralen wordt verbrand zodat alleen de mineralen overblijven. Hiervoor is een extractie gepland, waarbij de zware fractie wordt verbrand.

Tabel 7: Component balans van anorganische stoffen per proef, eenheid: gram per gram van de component in de droge mest.

	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g
<b>VV</b>								
Crude	90%	55%	89%	87%	14%	89%	97%	5%
water	53%	9%	0%	6%	89%	32%	0%	80%
Total OUT	143%	64%	90%	92%	102%	120%	97%	86%
<b>Z1</b>								
	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g
Crude	81%	50%	79%	79%	21%	80%	83%	13%
water	43%	9%	0%	3%	87%	33%	0%	102%
Total OUT	124%	59%	80%	82%	107%	113%	83%	116%
<b>Z2</b>								
	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g
Crude	81%	51%	80%	82%	24%	83%	76%	13%
water	35%	7%	0%	2%	76%	24%	0%	96%
Total OUT	115%	59%	81%	84%	100%	107%	76%	110%
Gemiddeld gehalte in mest [mg/kg <sub>droog</sub> ]	1084	10776	25815	22785	14126	600	1	3241

## 4 Conclusies

De proeven zijn geslaagd: HTU van mest is goed mogelijk.

- De resultaten van de duplo meting met zeugenmest lagen dicht bij elkaar: de resultaten van de proeven zijn nauwkeurig genoeg voor het schatten van massabalansen voor een te bouwen THU-fabriek.
- De recovery was in alle proeven goed, al was de opbrengst aan crude voor de proef met vleesvarkensmest wat laag. De proef zou herhaald kunnen worden om te kijken of dit aan een fout in de proef ligt.
- Er is na de proeven geen aanslag op de wand van de autoclaaf gevonden. Hoogstwaarschijnlijk zal de voeding in een warmtewisselaar opgewarmd kunnen worden zonder dat de buis snel dichtslibt door aanslag op de wand.
- Er is geen vaste stof in de reactor achtergebleven (met bepaalde voedingen gaat de vaste stof niet met de vloeistof de reactor uit bij aflaten.)

Het stikstof gehalte in de bio-crude is hoog. Hiermee moet rekening worden gehouden bij verdere verwerking van de crude.

Het gehalte aan mineralen in de bio-crude is aanzienlijk. Wanneer de lichte crude van de zware crude gescheiden wordt zou men de zware crude (met de mineralen) kunnen verbranden om daarna de mineralen verder te verwerken. Hiervoor is een extractie gepland, waarna de zware fractie verbrand wordt. Alle fracties LCR, HCR en as worden daarna weer geanalyseerd.

Het product gas is geanalyseerd op organische componenten, waterstof en stikstof. Er zal ook geanalyseerd moeten worden op componenten als  $H_2S$ ,  $NH_3$ , etc. om te bepalen of er een behandeling van de gasstroom nodig is.



## 5 Bijlagen

### **A Proef procedure**

**VERTROUWELIJK**



## B Samenstellingen, massa and component balansen

### B.1 Bio-Crude samenstellingen en LHV

#### Sample composition wet

condition: sample	sample number	C wt%	H wt%	N wt%	O wt%	Zn mg/kg	S mg/kg	P mg/kg	Mg mg/kg	K mg/kg	Cu mg/kg	Cd mg/kg	Cl mg/kg	Br mg/kg	Ash wt%	H2O wt%	Total wt%	
330°C	feed	Feed-HTU-F1-20090323	10.0	1.1	0.7	6.6	202	2518	4653	3626	3235	109	0.1	805	4	4.8	76.7	100
	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090323	29.5	2.8	1.9	6.5	956	7235	21813	16455	2288	509	0.4	231	-	22.1	37.1	100
15 min	feed	Feed-HTU-F2-20090324	12.0	1.2	1.1	6.5	379	3154	9287	-	4198	212	0.2	881	2	8.3	70.9	100
	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090324	23.1	2.2	1.5	6.3	1102	5669	26186	24717	3100	611	0.6	419	-	29.6	37.3	100
	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090326	20.0	1.9	1.3	4.9	937	4963	22768	-	3128	541	0.5	-	-	26.4	45.6	100

#### Sample composition, dry

condition: sample	sample number	C wt%	H wt%	N wt%	O wt%	Zn mg/kg	S mg/kg	P mg/kg	Mg mg/kg	K mg/kg	Cu mg/kg	Cd mg/kg	Cl mg/kg	Br mg/kg	Ash wt%	H2O wt%	Total wt%	DHcomb. Joule/g	
330°C	feed	Feed-HTU-F1-20090323	43.0	4.8	2.8	28.4	869	10789	19940	15540	13866	470	0.3	3458	17	20.5	0.0	100	16708
	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090323	47.0	4.4	3.0	10.4	1519	11490	34639	26142	3635	809	0.6	367	-	35.2	0.0	100	22395
	feed	Feed-HTU-F2-20090324	41.1	4.3	3.6	22.3	1299	10763	31690	-	14387	730	0.7	3024	8	28.4	0.0	100	13111
15 min	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090324	36.9	3.5	2.3	10.0	1758	9037	41741	39406	4943	975	0.9	669	-	47.2	0.0	100	17262
	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090326	36.7	3.4	2.3	9.1	1721	9106	41774	-	5746	993	0.8	-	-	48.5	0.0	100	17109

#### Sample composition, DAF

condition: sample	sample number	C wt%	H wt%	N wt%	O wt%	Ash wt%	H2O wt%	Total wt%	DHcomb. Joule/g	
330°C	feed	Feed-HTU-F1-20090323	54.2	6.1	3.5	35.8	0.0	0.0	100	21025
	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090323	72.5	6.8	4.6	16.0	0.0	0.0	100	34562
	feed	Feed-HTU-F2-20090324	57.4	6.0	5.1	31.2	0.0	0.0	100	18321
15 min	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090324	69.8	6.7	4.4	19.0	0.0	0.0	100	32667
	crude wet	Crude-HTU-AC-B-20090326	71.3	6.6	4.5	17.6	0.0	0.0	100	33194



### B.3 Massa en component balans [g]

<b>VV</b>	<b>Total</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>Ash</b>
	g	g	g	g	g	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	g
<b>IN</b>															
Feed, dry	137.5	59.2	6.6	6.0	39.1	120	1484	2742	2137	1907	65	0	476	2	28.2
<b>OUT</b>															
Gas, dry (N2 not included)	23.2	6.5	0.0		16.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
Crude, dry	70.8	33.3	3.1	2.1	7.3	108	814	2453	1851	257	57	0	26	0	24.9
water	679	13.4		3.2		64	137	14	118	1691	21	0	382	0	2.4
Total OUT-water	109.9	53.2	3.1	5.3	24.0	171	951	2466	1969	1949	78	0	408	0	27.4
<b>comp. Balance, %</b>	<b>80%</b>	<b>90%</b>	<b>47%</b>	<b>89%</b>	<b>61%</b>	<b>143%</b>	<b>64%</b>	<b>90%</b>	<b>92%</b>	<b>102%</b>	<b>120%</b>	<b>97%</b>	<b>86%</b>	<b>0%</b>	<b>97%</b>
<hr/>															
<b>Z1</b>	<b>Total</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>Ash</b>
	g	g	g	g	g	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	g
<b>IN</b>															
Feed, dry	146.1	60.0	6.2	5.9	32.6	190	1572	4629	4387	2102	107	0	442	1	41.5
<b>OUT</b>															
Gas, dry (N2 not included)	22.1	6.1	0.0	0.0	16.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
Crude, dry	87.9	32.4	3.1	2.1	8.8	155	794	3668	3462	434	86	0	59	0	41.4
water	809	14.2	0.0	4.2	0.0	81	138	16	128	1821	35	0	452	0	2.7
Total OUT-water	126.8	52.7	3.1	6.2	24.8	235	932	3684	3590	2256	120	0	511	0	44.1
<b>comp. Balance, %</b>	<b>87%</b>	<b>88%</b>	<b>50%</b>	<b>106%</b>	<b>76%</b>	<b>124%</b>	<b>59%</b>	<b>80%</b>	<b>82%</b>	<b>107%</b>	<b>113%</b>	<b>83%</b>	<b>116%</b>	<b>0%</b>	<b>106%</b>
<hr/>															
<b>Z2</b>	<b>Total</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>Ash</b>
	g	g	g	g	g	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	g
<b>IN</b>															
Feed, dry	136.7	56.1	5.8	5.5	30.5	178	1471	4330	4104	1966	100	0	413	1	38.9
<b>OUT</b>															
Gas, dry (N2 not included)	22.7	6.3	0.0	0.0	16.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
Crude, dry	83.1	30.5	2.8	1.9	7.5	143	757	3472	3365	478	83	0	55	0	40.3
water	698	11.6	0.0	3.6	0.0	62	110	21	76	1495	24	0	399	0	2.2
Total OUT-water	119.6	48.4	2.8	5.6	23.9	205	866	3493	3442	1972	107	0	454	0	42.5
<b>comp. Balance, %</b>	<b>87%</b>	<b>86%</b>	<b>49%</b>	<b>101%</b>	<b>78%</b>	<b>115%</b>	<b>59%</b>	<b>81%</b>	<b>84%</b>	<b>100%</b>	<b>107%</b>	<b>76%</b>	<b>110%</b>	<b>0%</b>	<b>109%</b>



#### B.4 Massa en component balans [g/gram voeding (droog)]

<b>VV</b>	<b>Total</b>	<b>C</b> g/g	<b>H</b> g/g	<b>N</b> g/g	<b>O</b> g/g	<b>Zn</b> mg/g	<b>S</b> mg/g	<b>P</b> mg/g	<b>Mg</b> mg/g	<b>K</b> mg/g	<b>Cu</b> mg/g	<b>Cd</b> mg/g	<b>Cl</b> mg/g	<b>Br</b> mg/g	<b>Ash</b> g/g
<b>IN</b>															
Feed, dry	100%	43%	5%	4%	28%	869	10789	19940	15540	13866	470	0	3458	17	21%
<b>OUT</b>															
Gas, dry (N2 not included)	17%	5%	0%		12%										
Crude, dry	51%	24%	2%	2%	5%	782	5916	17837	13462	1872	416	0	189	0	18%
water	494%	10%		2%		462	998	99	860	12301	150	0	2781		2%
Total OUT	80%	39%	2%	4%	17%	1245	6914	17936	14321	14173	566	0	2970	0	20%
<b>comp. Balance, %</b>	<b>80%</b>	<b>90%</b>	<b>47%</b>	<b>89%</b>	<b>61%</b>	<b>143%</b>	<b>64%</b>	<b>90%</b>	<b>92%</b>	<b>102%</b>	<b>120%</b>	<b>97%</b>	<b>86%</b>	<b>0%</b>	<b>97%</b>
<b>Z1</b>	<b>Total</b>	<b>C</b> g/g	<b>H</b> g/g	<b>N</b> g/g	<b>O</b> g/g	<b>Zn</b> mg/g	<b>S</b> mg/g	<b>P</b> mg/g	<b>Mg</b> mg/g	<b>K</b> mg/g	<b>Cu</b> mg/g	<b>Cd</b> mg/g	<b>Cl</b> mg/g	<b>Br</b> mg/g	<b>Ash</b> g/g
<b>IN</b>															
Feed, dry	100%	41%	4%	4%	22%	1299	10763	31690	30030	14387	730	1	3024	8	28%
<b>OUT</b>															
Gas, dry (N2 not included)	15%	4%	0%	0%	11%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0%
Crude, dry	60%	22%	2%	1%	6%	1058	5435	25106	23701	2973	586	1	402	0	28%
water	554%	10%	0%	3%	0%	554	942	111	875	12467	238	0	3097	0	2%
Total OUT	87%	36%	2%	4%	17%	1612	6377	25217	24577	15440	824	1	3500	0	30%
<b>comp. Balance, %</b>	<b>87%</b>	<b>88%</b>	<b>50%</b>	<b>106%</b>	<b>76%</b>	<b>124%</b>	<b>59%</b>	<b>80%</b>	<b>82%</b>	<b>107%</b>	<b>113%</b>	<b>83%</b>	<b>116%</b>	<b>0%</b>	<b>106%</b>
<b>Z2</b>	<b>Total</b>	<b>C</b> g/g	<b>H</b> g/g	<b>N</b> g/g	<b>O</b> g/g	<b>Zn</b> mg/g	<b>S</b> mg/g	<b>P</b> mg/g	<b>Mg</b> mg/g	<b>K</b> mg/g	<b>Cu</b> mg/g	<b>Cd</b> mg/g	<b>Cl</b> mg/g	<b>Br</b> mg/g	<b>Ash</b> g/g
<b>IN</b>															
Feed, dry	100%	41%	4%	4%	22%	1299	10763	31690	30030	14387	730	1	3024	8	28%
<b>OUT</b>															
Gas, dry (N2 not included)	17%	5%	0%	0%	12%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0%
Crude, dry	61%	22%	2%	1%	6%	1046	5538	25406	24628	3495	604	1	406	0	29%
water	511%	8%	0%	3%	0%	450	802	153	557	10937	178	0	2918	0	2%
Total OUT	87%	35%	2%	4%	17%	1497	6340	25559	25185	14431	782	1	3324	0	31%
<b>comp. Balance, %</b>	<b>87%</b>	<b>86%</b>	<b>49%</b>	<b>101%</b>	<b>78%</b>	<b>115%</b>	<b>59%</b>	<b>81%</b>	<b>84%</b>	<b>100%</b>	<b>107%</b>	<b>76%</b>	<b>110%</b>	<b>0%</b>	<b>109%</b>

### B.5 Component balans [g/g van de component in de droge mest]

<b>VV</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>Ash</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g
Gas, dry (N2 not included)	11%	0%	n.a.	43%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Crude, dry	56%	47%	36%	19%	90%	55%	89%	87%	14%	89%	97%	5%	0%	88%
water	23%	n.a.	53%	n.a.	53%	9%	0%	6%	89%	32%	0%	80%	0%	9%
<b>Total OUT</b>	<b>90%</b>	<b>47%</b>	<b>89%</b>	<b>61%</b>	<b>143%</b>	<b>64%</b>	<b>90%</b>	<b>92%</b>	<b>102%</b>	<b>120%</b>	<b>97%</b>	<b>86%</b>	<b>0%</b>	<b>97%</b>

<b>Z1</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>Ash</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g
Gas, dry (N2 not included)	10%	0%	n.a.	49%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Crude, dry	54%	50%	35%	27%	81%	50%	79%	79%	21%	80%	83%	13%	0%	100%
water	24%	n.a.	71%	n.a.	43%	9%	0%	3%	87%	33%	0%	102%	0%	6%
<b>Total OUT</b>	<b>88%</b>	<b>50%</b>	<b>106%</b>	<b>76%</b>	<b>124%</b>	<b>59%</b>	<b>80%</b>	<b>82%</b>	<b>107%</b>	<b>113%</b>	<b>83%</b>	<b>116%</b>	<b>0%</b>	<b>106%</b>

<b>Z2</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>Ash</b>
	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g	g/g
Gas, dry (N2 not included)	11%	0%	n.a.	54%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Crude, dry	54%	49%	35%	25%	81%	51%	80%	82%	24%	83%	76%	13%	0%	104%
water	21%	n.a.	66%	n.a.	35%	7%	0%	2%	76%	24%	0%	96%	0%	6%
<b>Total OUT</b>	<b>86%</b>	<b>49%</b>	<b>101%</b>	<b>78%</b>	<b>115%</b>	<b>59%</b>	<b>81%</b>	<b>84%</b>	<b>100%</b>	<b>107%</b>	<b>76%</b>	<b>110%</b>	<b>0%</b>	<b>109%</b>



# concept

**TNO-rapport**

## Perspectief van HTU voor mestverwerking - Procesontwerp en kostenbeschouwing



**Olie en Gas**  
Schoemakersstraat 97  
Postbus 6005  
2600 JA Delft

[www.tno.nl](http://www.tno.nl)

T +31 15 269 66 06  
F +31 15 269 73 13  
[info-lenT@tno.nl](mailto:info-lenT@tno.nl)

Datum	23 oktober 2009
Auteur(s)	E J Bergsma, J A Zeevalkink
Opdrachtgever	WUR Animal Sciences Group
Projectnummer	033.21416/01.01
Rubricering rapport	Vertrouwelijk
Aantal pagina's Aantal bijlagen	24 (incl. bijlagen)

Alle rechten voorbehouden. Niets uit dit rapport mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2009 TNO

## Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Inleiding.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Processchema mestverwerking met HTU.....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Uitgangspunten en procesopbouw.....</b>	<b>5</b>
3.1	Randvoorwaarden.....	5
3.2	Principe HTU proces.....	5
3.3	Samenvatting processchema.....	6
3.4	Massabalans.....	7
3.5	Energiebalans.....	9
<b>4</b>	<b>Kostenberekening.....</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>Literatuur.....</b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>Bijlagen.....</b>	<b>14</b>

### **Bijlage(n)**

A Uitgangspunten en procesopbouw

B Onderzoeksvragen

C Massa en Energie balans

D Verdeling van de kosten bij de bouw van het HTU proces

# 1 Inleiding

Milieueisen maken de verwerking van mest tot producten die buiten de landbouw kunnen worden afgezet weer actueel. Dit verslag betreft een oriëntatie naar de rol die het HTU-proces hierbij kan bieden.

Het HTU proces is in staat om biomassa om te zetten in een product, “biocrude” dat - vergelijkbaar met zware stookolie - niet mengbaar is met water. Het HTU-proces heeft daarom duidelijke voordelen bij de verwerking van natte organische materialen als mest of fracties daarvan omdat deze niet gedroogd hoeven te worden.

Omdat er tijdens de reactie  $\text{CO}_2$  wordt afgesplitst daalt het zuurstofgehalte van de ingevoerde biomassa en stijgt verbrandingswaarde van de biocrude tot een waarde vergelijkbaar met steenkool van ruim  $30 \text{ MJ/kg}^2$ . De verbrandingswaarde van de ingaande massa is niet hoger dan  $18 \text{ MJ/kg}^1$ .

Voor toepassing op biomassa als bermgras, GFT, suikerbietenpulp is de technische en economische haikbaarheid aangetoond.

## **Werking van HTU:**

In het HTU proces wordt de mest slurry door een pomp naar hoge druk gebracht, waarna hij naar hoge temperatuur ( $\sim 330^\circ\text{C}$ ) wordt gebracht. Door de hoge druk verdampt het water niet, zodat de organische fractie in de vloeistoffase naar een olie wordt omgezet. De meeste oliën uit biomassa zijn dik-vloeibaar: een poeder bij kamertemperatuur.

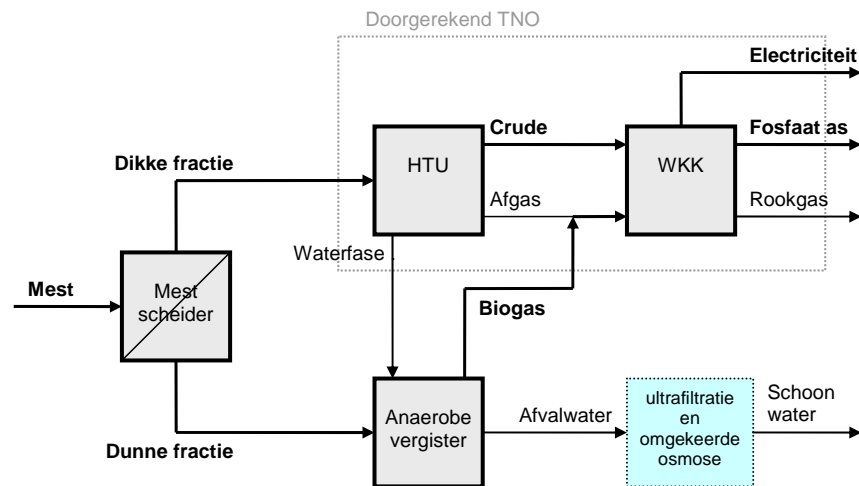
---

<sup>2</sup> Op DS. Basis.

## 2 Processchema mestverwerking met HTU

Hieronder is het schema weergegeven van de beoogde inpassing van HTU in een mestverwerking. De hoofdstromen zijn vet weergegeven. Voor een efficiënte koppeling tussen WKK en de HTU fabriek zal de WKK, de anaërobe vergister en de HTU fabriek op hetzelfde terrein moeten staan.

TNO heeft de massa- en energiebalans voor de combinatie HTU –WKK berekend voor een twee verschillende schaalgroottes: 17 en 50 kiloton per jaar obv. drogestof (zie kader in Figuur 1).



Figuur 1: Schema inpassing HTU in een mestverwerkingsproces.

### 3 Uitgangspunten en procesopbouw

In dit hoofdstuk wordt aan de hand van de resultaten van de verrichte experimenten en de ervaring met HTU binnen TNO het processchema samengesteld. Hierbij wordt getracht het principe van HTU in een robuust en goedkoop proces te laten verlopen. Een versimpelde weergave van het resulterende proces is weergegeven in Figuur 2. Een volledig schema met de apparaat- en stroomnummers staat in Figuur 3.

Het ontwerp en kostenberekening is gedaan voor twee schaalgroottes: een meststroom van 236 kT/j en een van 700kT/j.

In de mestscheider gaat 71% van de drogerstof in de mest naar de dikke fractie. Met een drogestof gehalte in de dikke fractie van 25% kunnen voor de twee schaalgroottes de stroomgroottes van de dikke- en dunne fractie worden berekend. De dikke fractie kan naar HTU gaan, de dunne fractie gaat naar de vergister.

Tabel 1: Berekening stroomgroottes van dikke en dunne fractie uit de twee gekozen schaalgroottes.

	mesttoevoer kT/j	drogestof in mest kT/j	drogestof in dikke fractie kT/j	DS in dikke fractie gew%	totaal dikke fractie kT/j	totaal dunne fractie kT/j
236 kT/j	236	23.6	17	25%	67	169
700 kT/j	700	70	50	25%	200	500

#### 3.1 Randvoorwaarden

**Voeding:** een dikke fractie van varkensmest (25% DS) met samenstelling (DS basis) als beschreven in referentie 7 (rapport autoclaafproeven).

**Producten:**

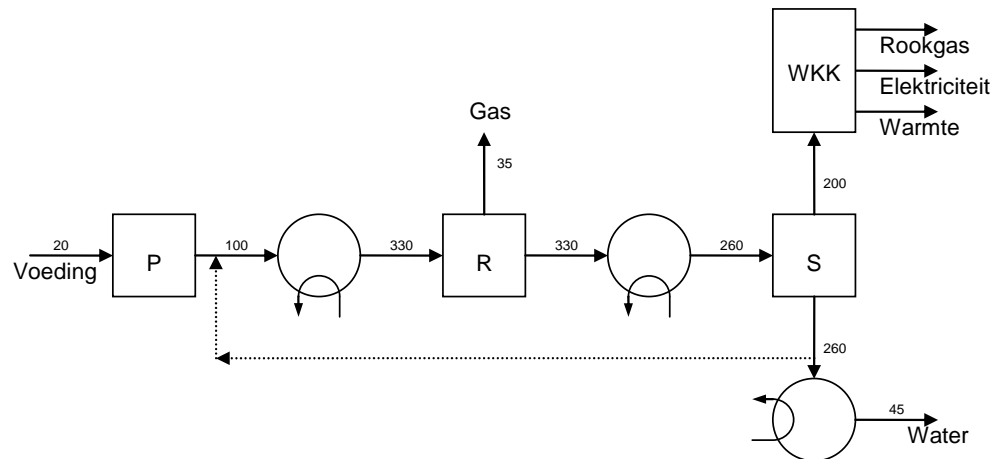
- Elektriciteit: met een WKK zal elektriciteit worden opgewekt uit de crude (zie § 3.3).
- As afkomstig van de crude verbranding: zal worden afgevoerd als afval of worden verkocht als grondstof voor kunstmest.
- Waterfase: kan bij de dunne fractie worden gevoegd voor vergisting of in een vergister op de fabriek worden gereinigd.

#### 3.2 Principe HTU proces

In het HTU proces wordt de voeding op druk gebracht, daarna opgewarmd tot reactor temperatuur (~330°C). In de reactor wordt de mest in 10 – 20 minuten omgezet naar bio-crude<sup>3</sup>. Hierbij ontstaat enig water en veel CO<sub>2</sub>. Aangenomen mag worden dat de gevormde olie niet oplost in de waterfase en dus ook bij hoge temperatuur kan worden gescheiden van het water door te decanteren of in een hydrocycloon. De waterfase wordt afgekoeld, en de bio-crude wordt na aflaten van de druk eventueel gedestilleerd/geëxtraheerd om de lichte crude (LCR) van de zware crude (HCR) te scheiden.

<sup>3</sup> Waste of dik vloeibare olie (zoals stookolie).





Figuur 2: vereenvoudigd processchema met pomp (P), Reactor (R), scheidingsstap (S), WKK en de belangrijkste warmtewisselaars. De getallen zijn temperaturen.

### 3.3 Samenvatting processchema

In bijlage A wordt aan de hand van de bovengenoemde uitgangspunten het procesontwerp uitgelegd. Hieronder een samenvatting met de belangrijkste procesonderdelen (zie ook Figuur 3).

**Voeding:** een voldoende vloeibare varkensmest. Een DS van 25% wordt als laag genoeg beschouwd om de mest te verpompen.

**Pomp:** Aangepaste verdringerpomp.

**Verdunnen:** Voor de toevoer aan een multitube warmtewisselaar wordt de stroom verdund tot een maximaal drogestofgehalte van 15%. Door hiervoor een warm water recycle te gebruiken warmt de stroom op tot 100°C.

**Opwarmen:** in één multitube-warmtewisselaar (WW 1) wordt de op druk gebrachte voeding opgewarmd tot de reactietemperatuur van 330°C. De benodigde warmte wordt verkregen door afkoelen van de productstromen. Hierbij wordt speciale thermische olie als warmtemedium gebruikt. De temperatuur van de thermische olie uit de warmtewisselaars voor productafkoeling wordt nog verhoogd met warmte uit de WKK.

**Reactie:** In een vertikaal reactorvat uitgerust met zeefplaten om de menging van de olie en waterstroom te bevorderen en terugmenging<sup>4</sup> te verkleinen. Boven aan de reactor is een gaskap met een demister waarboven het gas wordt afgevoerd. De (gemengde) vloeistofstroom wordt gescheiden van de gasstroom afgevoerd. Een schets van de reactordoorsnede is weergegeven in Figuur 6 in bijlage A.2.

**Afkoeling voor decanteren:** ook hier kan een multitube warmtewisselaar (WW 2) gebruikt worden.

**Decanteren:** in een driefasen scheider wordt het restant gas van de vloeistof gescheiden en worden de twee vloeistoffasen van elkaar gescheiden. Dit gebeurt in een horizontaal decanteervat met een verblijftijd van 15 minuten.

<sup>4</sup> Terugmengen: het door recirculatie binnen het reactorvat mengen van product en voedingstroom.

**Afkoelen gasstroom:** Dit gebeurt in een gaskoeler. Hierbij ontstaat slechts weinig condensaat. Het condensaat wordt bij de crude-stroom (no.14) gevoed.

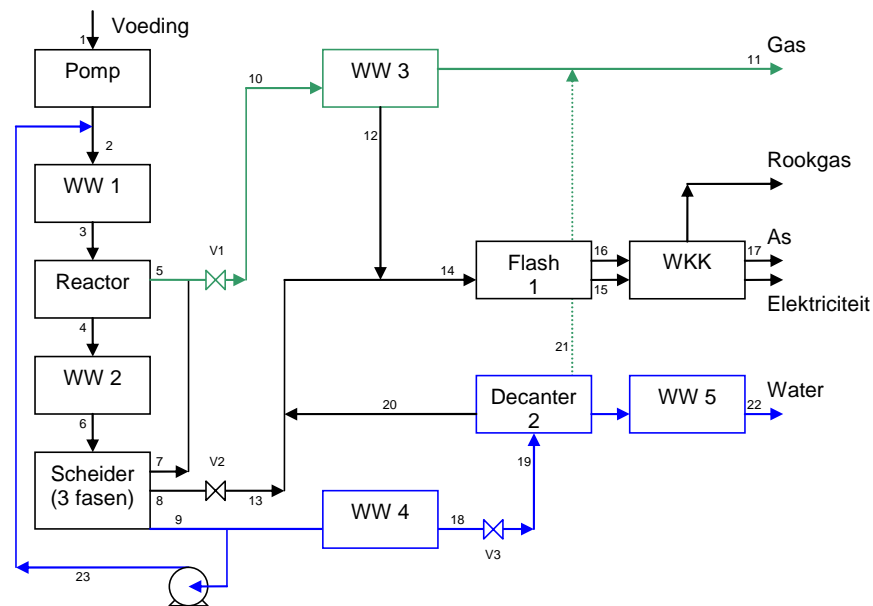
**Afkoelen van de waterstroom:** hier kan een multitube warmtewisselaar (WW 7) gebruikt worden.

**Aflaten crude stroom:** de druk van de crude stroom kan over een aflat klep V2 of een aflat sluis (twee om de beurt schakelende kleppen) afgelaten worden.

**Flashen van de crude:** door aflatklep V2 wordt de druk zover afgelaten dat een deel van de crude verdampt. De damp wordt in een flash-vat gescheiden van de vloeistof, zodat beide gecontroleerd aan de WKK kunnen worden gevoed. Het flashvat is tevens een buffer dat ervoor zorgt dat de doorzet van de WKK niet te snel hoeft te variëren.

**WKK:** na het verlaten van vat Flash 1 wordt de crude verbrand in een fluïde bed oven om elektriciteit op te wekken. De as die na verbranding overblijft (~30% fosfaat) kan MOGELIJK worden gebruikt voor fosforproductie. De warmte die overblijft na de gasturbine kan worden gebruikt om het proces op te warmen.

De onderzoeksvragen die naar voren kwamen bij het procesontwerp zijn samengvat in Bijlage B. Uit de vragen blijkt dat er nog gedegen onderzoek gedaan moet worden alvorens een proces op volle schaal te bouwen.



Figuur 3: Proces stroomdiagram conceptontwerp HTU proces.

### 3.4 Massabalans

Bij het opstellen van de massabalans is ervan uitgegaan dat de samenstellingen (ds basis) van voeding, crude, HCR en LCR hetzelfde zijn als bij de gedane proef met vleesvarkensmest (experiment VV uit ref. 7). In het autoclaafexperiment waren de opbrengsten van de verschillende stappen lager dan 100%. Echter, in een HTU fabriek zal er geen lek optreden en zal de massa-uitstroom even groot zijn als de instroom. Hiervoor moeten de experimentele resultaten worden gecorrigeerd; hierbij is ervan uitgegaan dat in het experiment van elke stroom een even groot deel verloren gegaan is.

Tabel 2: grootte van de uitgaande stromen van het HTU proces (% van DS in voeding).

	Exp. VV	HTU proces
Gas*	18%	21%
Crude	54%	63%
<i>LCR</i>	<i>17%</i>	<i>20%</i>
<i>HCR</i>	<i>37%</i>	<i>43%</i>
Org. in water	15%	17%
totaal	86%	100%

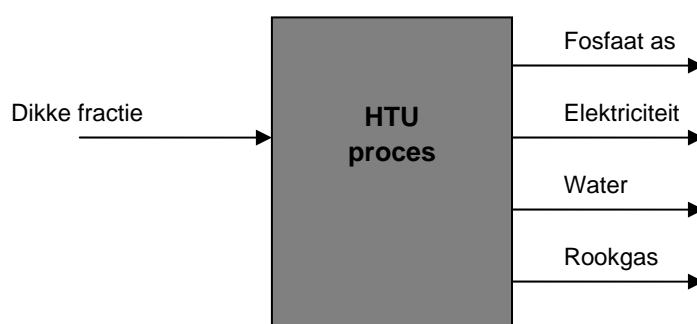
\*: droog, N<sub>2</sub> niet inbegrepen

In het experiment is de crude gestold (kamertemperatuur) en kan het door filtratie worden gescheiden van de waterfase. In het HTU proces vindt de scheiding bij 260°C plaats en is de crude gesmolten. De scheiding<sup>5</sup> zal in een continu HTU proces anders zijn dan in het batch experiment. Voor de 3-fasen scheider wordt aangenomen dat het watergehalte van de crude 5 gew% is.

Het watergehalte van de gasfase wordt op 3 gew% geschat.

In deze case wordt aangenomen dat er in de 3-fasen scheider geen olie in de waterfase oplost: de waterfase bevat alleen hetgeen bij experiment VV gevonden is.

De massabalans en samenstellingen zijn gegeven in bijlage B. De massabalans over het Black-box schema (Figuur 4) is weergegeven in



Figuur 4: Black-box schema van het doorgerekende HTU proces (8000 draaiuren/j).

Tabel 3: massa stromen van het black box schema en elektriciteit uit de WKK.

Capaciteit: (drijfmest)		236 kT/j	700 kT/j
<b>Dikke fractie</b>	ton/uur	9.3	25
<b>As</b>	ton/uur	0.42	1.4
<b>Elektriciteit</b>	MW	2.7	7.9
<b>Water</b>	ton/uur	6.6	20

<sup>5</sup> Verdeling van componenten over de waterfase (licht) en crudefase (zwaar).

### 3.5 Energiebalans

De verbrandingsenergie (LHV) in de in- en uitgaande stromen staat vermeld in Tabel 4. 81% van de energie-inhoud van de voeding komt in de crude terecht. Het geschatte elektriciteitsverbruik van het proces is 0.13 resp. 0.37 MW voor de kleine resp. grote schaal. Hiermee komt de netto elektriciteitsproductie van de twee schaalgroottes op 2.6 resp. 7.8 MW. Wanneer de energie uit het organisch in de waterfase zou kunnen worden gebruikt kan de elektriciteitsproductie nog zo'n 10% toenemen.

Tabel 4: LHV en energiestromen van voeding en producten bij verwerking van 236 en bij 700 kT/j drijfmest.

	LHV Dikke fractie [MJ/kg]	Dikke fractie (236 kT/j) [ton/uur]	Energiestroom (LHV) 236 kT/j [MW]	Energiestroom (LHV) 700 kT/j [MW]	Energiestroom (LHV) [% van voeding]
Voeding (25% ds)	4.2	8.4	10	29	100%
Gas	0.37	0.4	0.05	0.13	0.5%
Crude	20	1.4	7.9	23	81%
Org. in water <sup>6</sup>	0.5	6.5	0.9	3	9%
<b>WKK:</b>					
Elektriciteit (35%)			2.8	8.2	28%
Warmte (55%)			4.4	12.9	44%

De warmtestromen van de warmtewisselaars staan in Tabel 5. Warmte uit wisselaar 2 en 4 kan worden gebruikt om de voedingstroom op te warmen. Bij het 236kT/j proces is nog 1.6 MW aan warmte nodig om de voeding op 330°C te krijgen. Hierbij wordt nog 50% opgeteld als veiligheidsmarge: 2.4 MW moet worden geleverd door de WKK: deze levert meer dan genoeg energie (zie onderaan Tabel 4).

Het totale energierendement van HTU plus WKK komt op 28%: 28% van de energie in de voeding gaat naar elektriciteit. Bij een gemiddelde energiecentrale is dit net boven 40%.

Tabel 5: Warmtestromen in de warmtewisselaars, etc.

Positief: warmte wordt toegevoegd, negatief: warmte wordt onttrokken.

	P <sub>236 kT/j</sub> [MW]	P <sub>700 kT/j</sub> [MW]	T <sub>in</sub> [°C]	T <sub>uit</sub> [°C]	Wisselt met
WW1	3.8	11.1	100	330	WW2, WW4, ketel
WW2	-1.1	-3.3	330	260	WW1
WW3	-0.01	-0.04	170	35	Koelwater
WW4	-1.6	-4.7	260	80	WW1
WW5	-0.4	-1.1	80	45	Koelwater
warmtelek, etc	0.5	0.5			-
Invoer (ketel)*	2.4	5.5			WW1

\*: veiligheidsmarge van 50% gebruikt.

<sup>6</sup> Aanname: 50% van het verschil tussen voeding en (gas + crude).

## 4 Kostenberekening

Uit de procesgegevens kunnen de afmetingen van de apparaten worden afgeleid. Door gebruik te maken van kostendata in de literatuur (ref. 3 en 4) kan de aanschafprijs van de apparatuur worden geschat met ~35% nauwkeurigheid.

Tabel 6: aanschafprijzen van de belangrijkste onderdelen van het HTU proces.

	Aanschafprijs (k€)	Aanschafprijs (k€)
Schaal:	236 kT/j	700 kT/j
Pomp	540	1037
Reactor	147	320
3 fasen scheider	111	229
decanter 2	38	54
Flash 1	28	30
WW1	756	1821
WW2	282	656
WW3	58	127
WW4	343	826
WW5	104	219
pompen, etc	99	198

Naast de aanschaf van de apparatuur moeten nog de volgende kosten gemaakt worden om de installatie gebouwd en gebruiksklaar te krijgen (ref. 5):

*Directe kosten:* Installatie van de apparatuur, instrumentatie en control, leidingwerk, elektra, gebouwen, etc., verbeteren bouwsite, service faciliteiten, site (grond)

*Indirecte kosten:* R&D + licenties + engineering, bouwkosten, kosten aannemer, onvoorzien.

Bovendien dient het proces opgestart te worden, wat de nodige kosten met zich meebrengt. De kostenopbouw is voor het 700 kT/j proces (+WKK) bijgevoegd in bijlage **Fout! Verwijzingsbron niet gevonden.**

**De berekende totale investering voor het HTU proces zijn 10.5 resp. 23.0 M€ voor de kleine resp. grote schaal.**

### WKK

De opgegeven prijs voor opwekken van elektriciteit is gegeven voor een turn-key unit (ref.3). Omdat de brander een fluïde bed is en een uitgebreide rookgasreiniging nodig is is de opgegeven prijs met een factor 2 verhoogd: 8.9 resp. 19.4 M€ voor de kleine resp. grote schaal. De onnauwkeurigheid van de prijschatting is voor de WKK hoger dan 35%: zo'n 45%.

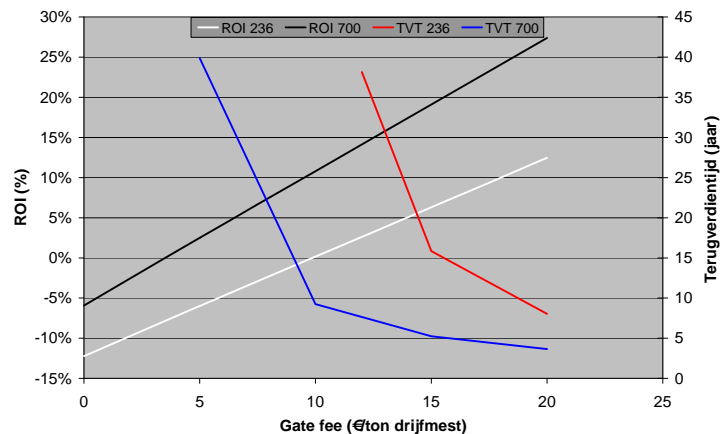
In Tabel 7 is een schatting gemaakt van de inkomsten en uitgaven welke gepaard gaan met het HTU proces. Het HTU-proces an-sich is voor beide schaalgroottes niet winstgevend. Het kan wel uit als er door de boer betaald wordt om de mest bij de verwerking af te zetten. Door ook de kosten van mestscheiding en vergisting van de dunne fractie, etc. mee te nemen kan Tabel 7 aangevuld worden tot een overzicht van de totale kosten en opbrengsten van het proces.

Tabel 7: kosten en opbrengsten (€/ton drijfmest) bij een gate-fee van 15€/ton drijfmest en een terugleververgoeding van 9.1 ct/kWh (ref.6).  
 Rechts: return on investment<sup>7</sup> (% van investering) en terugverdientijd (jaar), voor een gate-fee van 0 resp. 15€/ton drijfmest.

	236 kT/j [€/tom dm]	700 kT/j [€/tom dm]		236 kT/j	700 kT/j
<b>Kosten</b>					
Afschrijving*	12.3	9.1	ROI <sub>15€/ton</sub>	6%	19%
Personeel	4.2	1.4	TVT <sub>15€/ton</sub>	16 j	5.2 j
Onderhoud**	1.6	1.2			
	18.2	11.7			
			ROI <sub>0€/ton</sub>	-12	-6
<b>Opbrengsten</b>			TVT <sub>0€/ton</sub>	nvt.	nvt.
Dikke fractie	14.3	10.7			
energie	8.1	8.1			
As HCR					
Biogas					
	18	18.9			

\*: 15% van investering, \*\*: 2% van investering.

De onderstaande grafiek geeft de return on investment en terugverdientijd als functie van de prijs welke voor afvoer van drijfmest moet worden betaald (gate-fee). De 236 kT/j schaal begint aantrekkelijk te worden bij een gate-fee van 18 €/t, de 700 kT/j schaal bij een gate-fee van 10 €/t.<sup>8</sup>



Figuur 5: Return on investment (ROI) en terugverdientijd TVT van de 236 en 700 kT/j schaal.

<sup>7</sup> ROI: het deel van de investering dat men jaarlijks terugverdient.

<sup>8</sup> Criterium hierbij: ROI van 10%.

Er is in dit verslag gekeken naar verwerking van een meststroom. Echter, een HTU fabriek kan gemakkelijk een gemengde stroom aan: naast mest kan een andere biomassa-stroom worden gevoed. Hierdoor kan geprofiteerd worden van het voordeel van een grotere schaal:

De berekende kosten en opbrengsten zijn geëxtrapoleerd naar een voeding aan de HTU van 100 kT/j (drogestof basis). Hierbij bestaat de helft van de stroom uit dikke fractie (25% DS) en de andere helft uit een andere biomassa-stroom (GFT, bermgras, wilg, etc.). Er wordt hier dus evenveel mest gevoed als bij de 700 kT/j mest schaal.

Bij een gate-fee van 6 €/ton drijfmest wordt dan al een terugverdientijd van 10 jaar behaald.

## 5 Literatuur

1. Goudriaan, F, Van de Beld, B, “*thermal efficiency of the HTU process for biomass liquefaction*”. Paper presented at conference “progress in thermochemical biomass conversion”, Tyrol, Austria, 18-21 September 2000.
2. Website: <http://www.energik.be/belcogen/2.4.html>
3. DACE NAP Prijzenboekje, mei 2008
4. Website: [www.matche.com](http://www.matche.com)
5. Perry, R.H., Green, D.W., Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, 7th edition, McGraw Hill, 1997
6. Website:  
<http://www.essent.nl/content/thuis/producten/elektriciteit/teruglevering/terugleververgoeding.jsp>
7. Perspectief van HTU voor mestverwerking, Autoclaaf experimenten (tussenrapportage), TNO-rapport, E J Bergsma, 30 Juni, 2009



## 6 Bijlagen

### A Uitgangspunten en procesopbouw

In deze bijlage wordt aan de hand van de resultaten van de gedane proeven en ervaringen met HTU binnen TNO het processchema samengesteld. Hierbij wordt getracht het principe van het HTU proces in een robuust en goedkoop proces te laten verlopen. Een versimpelde weergave van het resulterende proces is weergegeven in Figuur 2 een vollediger schema met de apparaat en stroomnummers staat in Figuur 3.

#### A.1 Principe HTU proces

In het HTU proces wordt de voeding op druk gebracht, daarna opgewarmd tot reactor temperatuur (~330°C). In de reactor wordt de mest in 10 – 20 minuten omgezet naar bio-crude olie. Hierbij komt een beetje water en veel CO<sub>2</sub> vrij. De gevormde olie lost niet op in de waterfase: de olie kan worden gescheiden van het water door te decanteren. De waterfase wordt afgekoeld, en de bio-crude wordt na aflaten van de druk eventueel gedestilleerd/geëxtraheerd om de lichte crude (LCR) van de zware crude (HCR) te scheiden.

#### A.2 Opbouw proces

- **Voeding**

Voedingsstroom zal in eerste instantie zijn: 236 en 700 kT/jaar varkensmest met een DS van 25 gew%. De varkensmest heeft geen vaste delen (steentjes, etc) groter dan 5 mm en kan verpompt worden naar 180 bar. Dit laatste is reeds aangetoond in een pilot plant (85+ ton/jaar) bij TNO voor gewassen GFT, wat op het oog een veel moeilijker verpompbare slurry is.

- **Opwarmen van de voeding**

De beschreven voeding is een slurry waarvan de samenstelling en dus de viscositeit wisselt. Bij dit soort voedingen is het niet mogelijk te verwarmen in een multitube warmtewisselaar <sup>[ref 1]</sup>. Gebruik van één enkele buis om de voeding te verwarmen van kamertemperatuur naar 330°C zal een te grote buislengte en diameter geven. Het is daarom onvermijdelijk de voedingsstroom (23% DS) te verwarmen door directe verwarming: door toevoegen van een warme waterstroom.

Hiervoor kan een recycle van de waterstroom gebruikt worden. Om de warmte-integratie te verbeteren wordt dan gekozen voor verweken van de mest bij 230°C voordat in een multitube warmtewisselaar verder kan worden verwarmd tot 330°C. De waterstroom gebruikt voor het opwarmen tot verwekingstemperatuur zou tot een temperatuur van 350°C verwarmd moeten worden<sup>9</sup>. Dit zou betekenen dat voor opwarming van de voedingsstroom van 20 naar 230°C de recycle stroom 1.8 maal de voedingsstroom zou moeten zijn.

---

<sup>9</sup> (bij hogere temperatuur zal de systeemdruk erg hoog moeten worden wat weer grotere wanddikte en dus hogere kosten met zich meebrengt)

Dit zou qua energierugwinning en benodigde apparaatgrootte erg kostbaar zijn.

Door bijvoeging van recycle water wordt de viscositeit lager. Bij een DS% van 10-15% is de drijfmest al zo vloeibaar dat hij wél in een multitube warmtewisselaar opgewarmd kan worden<sup>10</sup>. Daarom is besloten een recycle van de waterfase uit de 3 fasen scheider (260°C) te gebruiken om naar een DS percentage van 15% te gaan. Hierbij warmt de voedingstroom op tot ~100°C. Voor het verder opwarmen kan nu een multitube warmtewisselaar gebruikt worden waarbij de warmte uit de warmtewisselaars voor het afkoelen van het product benut wordt. (zie ook Tabel 5).

- **Reactor**

Na het opwarmen kan de stroom aan een reactorvat gevoed worden dat voor de benodigde verblijftijd zorgt. Aangezien door de HTU reactie een drie fasen systeem ontstaat (gas-water-olie) dient daarmee goed rekening gehouden te worden:

- Gassen zullen naar boven ontsnappen: toepassing van een verticale reactor met gaskap en gecontroleerde gasaflaat. (Schuimvorming zal niet optreden.)
- Terugmenging ongewenst: menging van product met de voeding geeft slechte productkwaliteit. De stroom zal in propstroom door de reactor moeten gaan: lange dunne reactor met 'stage-ing' door 'zeefplaten'.
- Water- en olie fase wellicht gescheiden: onderzoek nodig. Echter waarschijnlijk is de scheiding niet echt duidelijk, vooral door het gas dat door de vloeistoffase naar boven borrelt. Menging van olie-en waterfase is gewenst omdat uit onderzoek naar voren gekomen is dat water hoogst waarschijnlijk helpt bij het omzetten van de olie.
- Grotere, zware deeltjes als steentjes en grof zand kunnen naar de bodem van de reactor zakken (lage stijgsnelheid van de vloeistof). Of dit tegengegaan moet worden is nog niet duidelijk.

Uit de proeven blijkt dat de verblijftijd van 15 minuten een goede conversie geeft. Uit eerdere HTU proeven is gebleken dat de gevoeligheid voor verblijftijd en temperatuur bij temperaturen boven 300°C niet erg groot is: aanname van 15 minuten bij 330°C is een veilige eerste schatting.

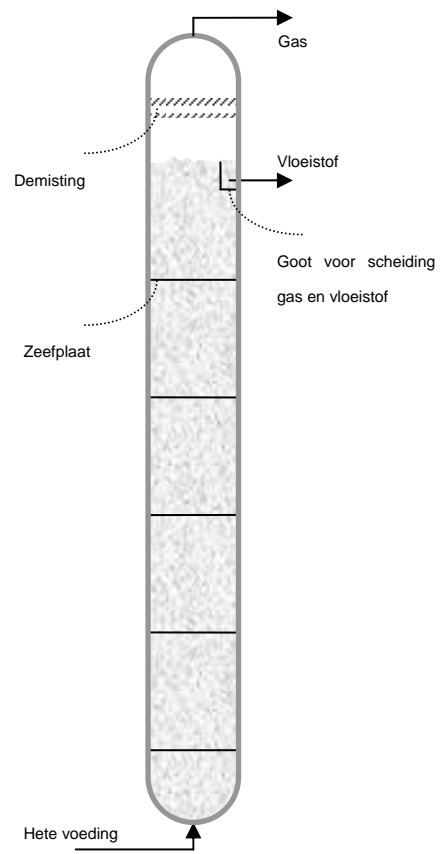
- **Crude afscheiding**

De bio-crude kan gescheiden worden van de waterfase door decanteren. Hiervoor is het nodig dat de vloeistoffen de tijd krijgen om van elkaar te scheiden, waarbij de vloeistof zo rustig mogelijk ligt. Gasvorming en doorreactie zijn hierbij ongewenst. In ref. 1 wordt aangegeven dat na afkoelen tot 260°C geen ongewenste reacties meer plaatsvinden. Bij deze temperatuur kan het decanteren dus plaatsvinden. Vraag hierbij is wat het watergehalte van de crude zal zijn en het crude gehalte van het water. Ook de benodigde verblijftijd is onbekend (standaard is 15 minuten).

---

<sup>10</sup> In de autoclaafproeven is geen aanslag op de wand geconstateerd; dit is een goede indicatie dat er in een opwarm warmtewisselaar ook niet veel aanslag op de wand zal plaatsvinden. Echter onderzoek is noodzakelijk om dit te verifiëren. (Groeï van aanslag op de wand kan verstoppingen van de buizen veroorzaken en zo de verwarmingscapaciteit van de ww steeds meer verlagen.)

- **Aflaten van de crude**  
Bij het van druk aflaten van de crude fractie zal een deel verdampen. Dit heeft een temperatuursdaling tot gevolg. Deze temperatuursdaling is afhankelijk van de samenstelling. De druk na aflaten zal zo ingesteld worden dat alleen de lichte crude verdampt (voor scheiding in Flash 1).
- **Scheiding lichte en zware fractie**  
In Flash 1 wordt de lichte van de zware fractie gescheiden zodat ze gecontroleerd aan de WKK gevoed kunnen worden. Flash 1 is het buffervat voor de WKK. Het moet groot genoeg zijn om voor 10 minuten crude op te slaan. Voor aflaten van de gasfase bij stilvallende WKK kan een fakkel gebruikt worden.
- **WKK**  
Omdat nog niet bekend is of er een afnemer voor de lichte crude is, is besloten de crude te verbranden en zo energie op te wekken. Wanneer hiervoor een warmte-kracht koppeling wordt gebruikt kan met de restwarmte de energie voor het bereiken van de juiste reactortemperatuur worden geleverd. De as bevat ~30% fosfaat ( $\text{PO}_4$ ).....wel/niet naar afnemer?
- **Afkoelen waterstroom**  
Het afkoelen van de waterstroom kan in een multitube warmtewisselaar. De processtroom gaat door de buizen om de warmtewisselaar gemakkelijk schoon te kunnen maken. Als de scheiding tussen crude en water in de decanter niet goed is zal crude neerslaan op de wand van de warmtewisselaar. Hiervoor wordt eerst afgekoeld naar 80°C, dan gedecanteerd en daarna afgekoeld naar 45°C.
- **Warmte-integratie**  
Het overgrote deel van de warmte die in de voedingsstroom wordt gestoken kan terug gewonnen worden middels afkoeling van de waterstroom. Hiervoor kan een circulatiesysteem met thermische olie dienen. De overige warmtewisselaars kunnen de warmte-integratie verder verbeteren. Men zou ook voor een systeem met heet water (350°C, 180 bar) kunnen kiezen, maar dan zouden de warmtewisselaars waarbij de proces-stromen een lagere druk hebben onnodig zwaar uitgevoerd moeten worden.  
  
Het aanmaken van de voeding (15% ds) uit de dikke fractie (25% ds) kan gedaan worden met afgekoeld water, of met water uit de decanter (260°C). Voor de energiebehoefte van het proces is het verschil tussen de twee opties niet erg groot, maar bij recyclen van water uit de 3-fasen scheider zijn de grootste twee warmtewisselaars meer dan 25% kleiner. Er wordt dus gekozen voor de goedkoopste optie: recyclen van water uit de decanter.
- **Benutting organische componenten in gas en waterfase**  
De afgekoelde waterfase wordt gevoed aan een anaerobe zuivering. Hierbij komt brandbaar biogas vrij. Ook het gas uit het HTU proces bevat een kleine hoeveelheid brandbaar gas. Dit gas wordt samen met het biogas gevoed aan de WKK.



Figuur 6: principe schets van de HTU reactor.

## B Onderzoeksvragen

### B.1 Opwarmen van de voeding

- In de autoclaafproeven is geen noemenswaardige aanslag geconstateerd. Echter of er geleidelijke opbouw van mest bestanddelen op de wanden van de buizen in de warmtewisselaar zal bekeken moeten worden.
- Er zal onderzocht moeten worden wat het maximale drogestofgehalte is waarbij een multitube warmtewisselaar nog goed bruikbaar is.
- In het huidige ontwerp is een keuze gemaakt voor thermische olie als medium om de warmte-integratie te bewerkstelligen. Misschien is heet water een goed alternatief.

### B.2 Reactie

#### Verblijftijd en reactietemperatuur

Vooralsnog is bij de gedane proeven een verblijftijd van 15 minuten aangehouden bij een temperatuur van 330°C. Dit gaf een goede conversie. Het effect van temperatuur en verblijftijd op de productverdeling is uit eerdere proeven niet groot gebleken, maar moet nog wel uitgezocht worden.

#### Driefasensysteem

De in de reactor gevormde olie zal hoogstwaarschijnlijk niet oplossen in de waterfase. Aangezien de olie fractie bij kamertemperatuur zwaarder is dan de waterfase is dat ook te verwachten bij reactietemperatuur. Bij het ontwerp van een reactor moet daarom gezorgd worden dat de verblijftijd van zowel olie als water goed gedefinieerd zal zijn zodat geen ongewenste producten gevormd worden. Bij de reactie komt CO<sub>2</sub> gas vrij. Dit zal bij het naar boven borrelen in de verticale reactor voor turbulentie zorgen. Deze turbulentie zal helpen de olie en waterfase te mengen. Een teveel aan menging in de reactor zal resulteren in vermenging van product met voeding: verontreiniging van het de crude met biomassa. Daarom zal in de reactor “stage-ing” moeten worden toegepast: dit is het opdelen van de reactor in compartimenten.

Kortom; het gedrag van de reagerende voeding in water waarbij CO<sub>2</sub> gas vrijkomt zal moeten worden onderzocht.

#### Reactiewarmte

Deze is klein en wordt in het procesontwerp verwaarloosd. Verwacht wordt dat pas bij toepassing op grote schaal het temperatuureffect gering merkbaar zal zijn.

### B.3 Koelen tot decanteer temperatuur

In multitube warmtewisselaar (WW 2). Het kan zijn dat de oplosbaarheid van CO<sub>2</sub> vermindert bij het lager worden van de temperatuur. Dit zal gasvorming in de warmtewisselaar veroorzaken. Oplosbaarheid van CO<sub>2</sub> in het reactiemengsel als functie van de temperatuur moet afgeschat/gemeten worden.

## **B.4 Decanteren crude-waterfase**

Over het vloeistof-vloeistof fasen-evenwicht is niet veel bekend: bij lage temperaturen (<100°C) is een scherpe scheiding tussen een bio-crude rijke fase en een waterfase te herkennen. Zeker is dat biocrude een langere verblijftijd in de fabriek zal hebben dan de waterfase. De bio-crude fase bevindt zich hoogst waarschijnlijk onder de waterfase. Voor het ontwerpen van een commercieel HTU proces is het nodig te weten hoe goed de scheiding is bij hogere temperaturen. Eerste bepalingen, inclusief reactie zouden gedaan kunnen worden in hogedrukcapillairen van glas.

## **B.5 LCR-HCR flash en LCR/water flash**

Door aflaten zal het meeste van de LCR verdampen. Hiervoor zal onderzoek gedaan moeten worden naar de dampspanningen van de componenten in de crude. Een destillatie van de crude - op lab schaal - zal daarvoor een goede indicatie geven. Dit is nodig om gas-vloeistof scheider (flash1) te kunnen dimensioneren.

## **B.6 Verbranding van de crude**

Een deel van de anorganisch producten welke overblijven bij de verbranding van de crude zullen bij de verbrandingstemperatuur vloeibaar zijn, andere zullen vast zijn. Voor de keuze en het ontwerp van de te gebruiken brander zal hiernaar onderzoek gedaan moeten worden. Vooralsnog is er gekozen voor een 'bubbling' fluïde bed oven omdat de verbrandingstemperatuur hier laag kan worden gehouden. De as die overblijft, kan waarschijnlijk worden gebruikt om fosfaten uit te winnen. Dit kan beoordeeld worden aan de hand van de samenstelling van de as (zie xx).

## C Massa en Energie balans

Tabel 8: Massabalans voor het 236 kT/j proces. Voor de rij Enthalpie (T) is de enthalpie tov. 0°C gegeven. Stoomdiagram: Figuur 3, Omschrijving stroomnamen: Tabel 9

naam		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		feedC	FeedCP	FeedH	ProdH	GasPH	ProdC	Gas2PH	crudePH	waterPH	GasH	GasC	Cond
druk	barg	0	165	165	165	165	165	165	165	165	2	2	2
temperatuur	°C	20	100	330	330	330	260	260	260	260	170	35	35
Flow	kg/hr	8438	14063	14063	13697	365	13697	91	1399	7519	457	443	14
Flow	m3/hr	8	15	21	21	2.5	17	0.56	1.6	9	191	129	0.0
LHV	MJ/kg	4.18	3.76	3.76		0.36		0.36				0.37	
Enthalpie (T)	MW	0.20	1.63	5.39	5.25	0.03	4.14	0.0	0.48	2.27	0.02	0.0	0.00
Enthalpie (LHV)	MW	9.8										0.0	

Naam		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
		CrudeH	CrudeM	HCR	LCR	As	WaterPC	WaterC	OilDec	GasDec	Water	recycle
Druk	barg	2.5	2.5	2.5	1.5	0	2.2	2.2	2.5	2.2	2.2	165
temperatuur	°C	140	210	210	130	80	80	80	80	80	45	260
Flow	kg/hr	1399	1413	907	506	463	7519	7519	0	0	6582	4688
Flow	m3/hr	1.4	1.5	0.9	57.5	0.0	7.7	7.7	0.0	0.0	6.6	5.8
LHV	MJ/kg			14.8	29.8						0.5	0.5
Enthalpie (T)	MW	0.26	0.40	0.07	0.02	0.01	0.70	0.70	0.00	0.00	0.34	1.42
Enthalpie (LHV)	MW			3.73	4.19						0.9	0.7

Tabel 9: Massabalans voor het 700 kT/j proces. Voor de rij Enthalpie (T) is de enthalpie tov. 0°C gegeven. Stoomdiagram: Figuur 3, Omschrijving stroomnamen: Tabel 911

naam		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		feedC	FeedCP	FeedH	ProdH	GasPH	ProdC	Gas2PH	crudePH	waterPH	GasH	GasC	Cond
druk	barg	0	165	165	165	165	165	165	165	165	2	2	2
temperatuur	°C	20	100	330	330	330	260	260	260	260	170	35	35
Flow	kg/hr	25000	41667	41667	40584	1082	40584	271	4145	22280	1353	1313	41
Flow	m3/hr	25	43	63	61	7.5	51	1.65	4.7	28	566	382	0.0
LHV	MJ/kg	4.18	3.76	3.76		0.36		0.36				0.4	
Enthalpie (T)	MW	0.58	4.84	15.97	15.55	0.08	12.25	0.0160	1.44	6.73	0.05	0.01	0.00
Enthalpie (LHV)	MW	29.0										0.13	

Naam		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
		CrudeH	CrudeM	HCR	LCR	As	WaterPC	WaterC	OilDec	GasDec	Water	recycle
Druk	barg	2.5	2.5	2.5	2.5	0	2.2	2.2	2.5	2.2	2.2	165
temperatuur	°C	140	210	210	130	80	80	80	80	80	45	260
Flow	kg/hr	4145	4185	2688	1500	1371	22280	22280	0	0	19502	13889
Flow	m3/hr	4.0	4.4	2.6	170.4	0.0	22.8	22.8	0.0	0.0	19.5	17.2
LHV	MJ/kg			14.8	29.8						0.50	0.50
Enthalpie (T)	MW	0.77	1.17	0.20	0.07	0.04	2.07	2.07	0.00	0.00	1.02	4.19
Enthalpie (LHV)	MW			11.05	12.40						2.7	1.9





Tabel 9: omschrijving stroomnamen.

stroom #	omschrijving	naam
1	Voeding	feedC
2	voeding op druk	FeedCP
3	warme voeding op druk	FeedH
4	reactie producten	ProdH
5	productgas	GasPH
6	gekoelde reactie producten	ProdC
7	productgas	Gas2PH
8	crude fase	crudePH
9	waterfase	waterPH
10	productgas afgelaten	GasH
11	gas naar fornuis	GasC
12	condensaat	Cond
13	crude afgelaten	CrudeH
14	crude gemengd	CrudeM
15	zware crude nat	HCR
16	lichte crude nat	LCR
17	as	As
18	koele waterfase	WaterPC
19	mengstroom waterfase	WaterC
20	olie uit decanter	OilDec
21	gas uit decanter	GasDec
22	waterfase naar zuivering	Water
23	water recycle	recycle
24	water recycle2	rec2

## D Verdeling van de kosten bij de bouw van het HTU proces

<b>Directe kosten</b>	<b>Range [% van totaal]</b>	<b>Keuze [%]</b>	<b>genorneerd percentage</b>	<b>kosten [M€]</b>
Aanschaf apparatuur	15 – 40	35	24.0	10.18
installatie van de apparatuur	6 – 14	12	8.2	3.5
instrumentatie en control	2 – 30	15	10.3	4.4
Leidingen	3 – 20	10	6.8	2.9
electra	2 – 10	5	3.4	1.5
gebouwen, etc.	3 – 18	8	5.5	2.3
verbeteren bouwsite	2 – 5	4	2.7	1.2
Service faciliteiten	8 – 20	8	5.5	2.3
site (grond)	1 – 2	5	3.4	1.5
<b>Indirecte kosten</b>				
R&D + licencies +				
Engineering	4 – 21	18	12.3	5.2
Bouwkosten	4 – 16	7	4.8	2.0
Kosten aannemer	2 – 6	6	4.1	1.7
Onvoorzien	5 – 15	13	8.9	3.8
<b>Totaal</b>		<b>146</b>	<b>100</b>	<b>42.4</b>



## **Lettinga Associates Foundation**

for environmental protection  
and resource conservation

# **Behandelingsstrategieën HTU water** Eerste ideeën over mogelijkheden/onmogelijkheden

Opdrachtgever: **ASG**  
Fridtjof de Buisonjé (E-mail: [fridtjof.debuisonje@wur.nl](mailto:fridtjof.debuisonje@wur.nl))

Datum: 6 oktober 2009

Lettinga Associates Foundation  
Postbus 500  
6700 AM Wageningen  
Tel: 0317 482023  
Fax: 0317 482108  
<http://www.leaf-water.org>

Projectnummer: 09-554

Miriam van Eekert  
Iemke Bisschops

## **1 Onderwerp en doel van de testen**

ASG (Milieu, Huisvesting & Energie, Divisie Veehouderij) werkt met TNO aan een project Haalbaarheid van HTU voor mestverwerking. Dikke fractie drijfmest wordt bij 330 °C en 180 bar gekraakt, waarna een dikke fractie "crude" wordt afgescheiden en een dunne waterige fractie met ca. 1,5 % organische stof overblijft. Die waterfractie moet gezuiverd worden, eventueel in combinatie met biogaswinning. LeAF is gevraagd om een deskstudie te maken waarin de mogelijkheden voor behandeling van dit water worden geëvalueerd. Daarnaast zou een kosteninschatting van de meest veelbelovende variant worden gemaakt. ASG heeft gegevens omtrent de samenstelling en de hoeveelheden van het HTUwater aangegeven, en de gewenste schaalgrootte.

## **2 Methoden**

Voor deze studie is gebruik gemaakt van de volgende middelen:

- Gegevens analyse HTUwater
- Literatuurstudie
- Internet
- Expert opinie

## **3 Resultaten**

### **3.1 Analyseresultaten HTU water en betekenis voor biologische behandelingsmethoden**

Het HTU water is in het Milieulaboratorium geanalyseerd. De resultaten zijn weergegeven in Tabel. Een van mogelijkheden voor behandeling zou zijn om met biologische processen het water te behandelen en er zo nog nuttige componenten uit te halen dan wel te zorgen dat het water geloosd mag worden op het oppervlaktewater. Daarvoor is het belangrijk om een aantal parameters te beschouwen die het succes van een eventuele biologische behandeling bepalen.

Opvallend aan de resultaten is dat de BZV van het HTU water zeer laag is ten opzichte van de CZV. Slechts 12 tot 18% van de CZV is onder aerobe omstandigheden biologisch afbreekbaar. De BZV analyse is uitgevoerd met actief slib uit een communale zuivering en dit slib was niet geadapteerd aan het HTU water. De BZV zou dus nog wat hoger kunnen uitvallen bij gebruik van geadapteerd slib. Uit de resultaten kan echter wel geconcludeerd worden dat er in ieder geval geen gemakkelijk afbreekbare BZV in het water aanwezig is omdat die door het communale actief slib normaliter snel zou zijn omgezet, of dat er toxische componenten aanwezig zijn die de afbraak belemmeren.

Ongeveer 50 tot 60% van de totaal-stikstof is aanwezig als ammonium. Aangezien de nitriet- en nitraatgehaltes erg laag zijn, betekent dit dat de rest van de stikstof die in HTU water aanwezig is gebonden is aan organische stof. Hiervan zal een gedeelte nog beschikbaar komen via afbraak. Op zich zijn dit geen schadelijke concentraties voor bacteriën (7). De toxiciteit van ammonium en ammonia is sterk afhankelijk van de pH en de hoeveelheid vrij ammonia die aanwezig is.

Het totaal-P gehalte in HTU water is erg laag. De CZV:N:P en BZV:N:P ratio's van het HTU water (Tabel) wijken erg af van de ratio's die normaliter worden gehanteerd. Voor aerobe behandeling is dat een CZV:N:P ratio van 100:5:1 en voor anaerobe behandeling CZV:N:P = 250:5:1 (2, 3). Voor biologische behandeling van het HTU water zal dus P (als fosfaat) bijgevoegd moeten worden.

Kalium is in redelijk hoge hoeveelheden aanwezig in het HTU water. Het is niet bekend of deze gehalten het functioneren van een biologisch systeem zouden kunnen hinderen. Mogelijk is het HTU water te zout om biologische reacties in uit te voeren. Dit komt ook tot uiting in de geleidbaarheid. De geleidbaarheid van het HTU water is redelijk hoog (21 tot 25 mS/cm). Typische waarden voor drinkwater liggen rond de 0.05-0.5 mS/cm, terwijl zeewater een geleidbaarheid heeft van ongeveer 50 mS/cm (1).

Van de andere in Tabel genoemde stoffen zijn de metalen koper en zink de enige componenten waarmee rekening gehouden moet worden omdat ze mogelijk een probleem vormen voor biologische behandelingsmethoden (9). De toxiciteit van koper en zink wordt mede bepaald door milieufactoren

zoals pH, redox potentiaal (Eh), vochtgehalte, temperatuur, binding van koper aan andere stoffen en interactie met andere ionen, zoals bijvoorbeeld sulfide. Koperconcentraties van 1 ppm of lager kunnen de zuurstofconsumptie al vertragen of de groei en overleving van anaerobe en aerobe micro-organismen ernstig remmen, maar afhankelijk van bovengenoemde factoren is het zeer wel mogelijk om biologische processen te laten verlopen bij hogere concentraties. Het zelfde geldt voor zink (4). Het cadmiumgehalte van het HTU water is zo laag dat cadmium geen rol van betekenis zal spelen.

Tabel 1 Samenstelling van het HTU water

Component	dimensie	Methode <sup>11</sup>	Water HTU		
			Vleesvarkens 23-03-2009	Zeugen 24-03-2009	Zeugen 26-03-2009
CZV	g/kg	WI4.25-138	56.9	47.1	41.9
BZV	g/kg		6.8	6.3	7.5
BZV/CZV	(-)		0.12	0.13	0.18
Totaal-N	g/kg	WI4.25-115	4.68	5.18	5.18
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	g/kg	WI4.25-103	2.26	2.85	3.08
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	g/kg	ic	<0.010	<0.010	<0.010
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	g/kg	ic	<0.010	<0.010	<0.010
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/Totaal-N	(-)		0.48	0.55	0.59
Totaal-P	g/kg	WI4.25-105	0.02	0.02	0.03
CZV:N:P			2845:234:1	2355:259:1	1397:173:1
BZV:N:P			340:234:1	315:259:1	250:173:1
Totaal-K	g/kg	WI4.25-122	2.49	2.25	2.14
Droge stof	g/kg	WI4.25-111	20.9	19.0	18.7
As	g/kg	WI4.25-112	6.3	6.1	5.3
% as (van drogestof)	(%)		30.1	32.1	28.3
pH		WI4.25-113	7.8	7.9	8.0
Geleidbaarheid	mS/cm	WI4.25-123	21.5	24.5	25.4
Chloride	g/kg	ic	0.563	0.559	0.571
Magnesium	g/kg	icp	0.174	0.185	0.109
Totaal-S	g/kg	icp	0.202	0.170	0.157
Koper	mg/kg	icp	30.3	42.9	34.8
Zink	mg/kg	icp	93.6	100	88.1
Cadmium	mg/kg	icp	<0.010	<0.010	<0.010

### 3.2 Opties voor behandeling van HTU water

Door de samenstelling van het HTU water ligt geen van de normaliter toegepaste behandelingstrategieën voor de hand. Hieronder zal voor de meest voor de hand liggende zuiveringsmethoden kort worden besproken of de methode geschikt is en/of suggesties worden gedaan voor verder onderzoek om de haalbaarheid van de behandeling beter in te kunnen schatten.

#### <sup>11</sup> Gebruikte analysemethode(n):

WI 4.25-103	Bepaling van het gehalte aan opgelost ammoniumstikstof in dierlijke mest. Destillatie methode
WI 4.25-115	Bepaling van het totale gehalte aan stikstof in afwezigheid van nitraat. Methode volgens Kjeldahl
WI 4.25-106	De bepaling van opgelost fosfaat in destrukaten verkregen volgens WI 4.25-104. Fotometrische methode
WI 4.25-122	Bepaling van het gehalte aan kalium in destrukaten verkregen volgens WI 4.25-104. Vlamfotometrische methode
WI 4.25-111	Bepaling van het gehalte aan droge stof in dierlijke mest. Gravimetrische methode
WI 4.25-112	Bepaling van het gehalte aan organische stof in dierlijke mest. Gravimetrische methode
WI 4.25-113	Bepaling van de pH
WI 4.25-123	Bepaling van het geleidend vermogen. Conductometrische methode
WI 4.25-138	Bepaling van het chemisch zuurstofverbruik. Potentiometrische methode

De BZV/CZV verhouding van het water is erg laag. Dit maakt elke biologische behandeling niet rendabel. Het is aan te bevelen om een uitgebreidere karakterisering van het HTU water uit te voeren. Meer inzicht in de aard van de CZV levert ook meer inzicht in de mogelijkheden voor verdergaande afbraak dan de analyseresultaten nu suggereren. Het zou goed zijn om te weten of het bijvoorbeeld toxische verbindingen betreft of inert humusachtig materiaal of een geheel andere component. Ander potentiële bottlenecks in de behandeling van het HTU water zijn de hoge geleidbaarheid en het asgehalte. De laatste factor maakt elk biologische behandlungsproces per definitie minder efficiënt. De hoge geleidbaarheid kan noodzaak geven voor de toepassing van halofiele (zoutminnende) processen en bacteriën.

### 3.2.1 Aerobe behandeling van het HTU water

Zoals hierboven al besproken is de BZV/CZV van het HTU water erg laag. Dit maakt dat aerobe behandeling van het HTU water waarschijnlijk niet mogelijk is. De reststroom van aerobe behandeling zal nog een aanzienlijk hoeveelheid CZV bevatten waardoor er aanvullende maatregelen genomen moeten worden. Mogelijk zou door adaptatie van aerobe biomassa wel meer CZV afgebroken kunnen worden dan nu in de BZV bepaling. Dit zou dan echter eerst getest moeten worden met andere biomassa en/of een biodegradatietest die een langere looptijd heeft dan normaal (bijvoorbeeld langer dan een maand). Het is in ieder geval met de beschikbare gegevens niet mogelijk om met zekerheid te zeggen dat aerobe behandeling mogelijk is en voldoende rendement zal opleveren.

Voor stikstofverwijdering is conventionele nitrificatie-denitrificatie een optie, maar er is niet genoeg biodegradeerbare CZV (=BZV) in het HTU water aanwezig om volledige denitrificatie te bewerkstelligen. In het algemeen is een CZV:N verhouding van 3 tot 7 nodig.

### 3.2.2 Anaerobe behandeling van het HTU water

Gezien de hoge CZV van het HTU water zou bij voldoende afbreekbaarheid anaerobe behandeling een aantrekkelijke optie zijn. Een probleem is dat het methaanpotentieel van het HTU water onbekend is. De lage BZV/CZV verhouding geeft wel aan dat het methaanpotentieel waarschijnlijk niet erg hoog is. Echter ook bij deze behandeling geldt dat de afbreekbaarheid niet te voorspellen is en dat een (langdurige) test met (al dan niet geadapteerd inoculum) wellicht meer uitsluitsel kan geven.

### 3.2.3 Stikstofverwijdering

Het ammoniumgehalte van het HTU water is hoog. Daarom zou een specifiek stikstofverwijderingsproces, bijvoorbeeld SHARON (High activity Ammonia Removal Over Nitrite), wat wordt toegepast voor ammoniumrijke afvalwaters met te weinig koolstof voor denitrificatie, ook in beschouwing kunnen worden genomen (6). Ook hierbij geldt echter (net als hierboven al genoemd) dat er een hoge concentratie vermoedelijk inert CZV aanwezig is in het water. De invloed van de CZV is moeilijk in te schatten. Mocht een specifiek proces mogelijk zijn dan heeft de resterende stroom een hoge inerte CZV concentratie.

### 3.2.4 Fysisch chemische behandelingsmethoden

Het is ook denkbaar dat het HTU water fysisch chemisch behandeld wordt. Ook voor de hieronder genoemde behandelingsmethode geldt echter dat er een verdergaande karakterisering van de (inerte) CZV moet plaatsvinden alvorens de toepassing van een techniek verder kan worden uitgewerkt. Het behandelde HTU water zou eventueel na fysisch-chemische voorbehandeling nog biologisch kunnen worden nabehandeld. Na karakterisering van de inerte CZV zou een geschikte coagulator gezocht kunnen worden om (een deel van) de inerte CZV te coaguleren zodat deze kan worden afgescheiden. Een andere vorm van voorbehandeling is chemische oxidatie van het HTU water. De resterende waterstroom kan dan eventueel ook nog biologisch worden nabehandeld (8). Ook de inzetbaarheid van die techniek is afhankelijk van afvalwaterkarakteristieken. Dat geldt ook voor membranentechnologie waarmee in principe een verdergaande zuivering van de waterstroom bewerkstelligd kunnen worden (5).

Een heel andere en waarschijnlijk economisch niet aantrekkelijke benadering is om bijvoorbeeld de ammonium uit de afvalstroom terug te winnen via strippen en terugwinning als ammoniumsulfaat. De resulterende waterstroom zou dan alsnog behandeld moeten worden voor CZV verwijdering.

### 3.3 Aanvullend onderzoek

De volgende aanvullende testen zouden kunnen worden uitgevoerd om meer inzicht te verkrijgen in de behandelbaarheid van deze stroom:

Bepaling van de verschillende CZV fracties:

- opgelost,
- colloïdaal,
- gesuspendeerd
- aard van inerte CZV

Bepaling van de fysische eigenschappen van de CZV:

- geschikte methode voor coagulatie/flocculatie,
- geschikte methode voor filtratie,

Bepaling van de BZV over verschillende perioden, bijvoorbeeld:

- één, twee, drie en vier weken (zuurstof toedienen wanneer deze limiterend wordt),
- totdat zuurstofopname stopt,
- meerdere maanden

Bepaling van de BZV met variatie in inoculum, bijvoorbeeld:

- gebruik van verschillende hoeveelheden inoculum,
- gebruik van inocula met verschillende herkomst (andere gewone RWZI, halofiel,...)

Bepaling van de BZV met verschillende concentraties HTU water:

(het is aan te raden de verschillende soorten uitvoeringen van de BZV testen te combineren)

Bepaling van de anaerobe afbreekbaarheid:

- met verschillende concentraties HTU water,
- met verschillende typen en hoeveelheden inocula,
- met verschillende looptijden.

Als er meer bekend is over de anaerobe en aerobe afbreekbaarheid van het HTU water kan meer gericht worden gezocht naar (combinaties van) behandelingsmethoden.

## 4 Literatuur

1. 2009. [http://en.wikipedia.org/wiki/Conductivity\\_\(electrolytic\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Conductivity_(electrolytic)).
2. 1991. Metcalf & Eddy. Wastewater engineering. Treatment, disposal, and reuse., vol. McGraw-Hill.
3. **Ammary, B. A.** 2004. Nutrients requirement in biological industrial wastewater treatment. African Journal of Biotechnology **3**:236-238.
4. **Beelen, P. v., and A. K. Fleuren-Kemila.** 1996. Influence of pH on the toxic effects of zinc, cadmium , and pentachlorophenol on pure cultures of soil microorganisms. Environmental Toxicology and Chemistry **16**:146-153.
5. **Choi, E., Z. Yun, and T. H. Chung.** 2004. Strong nitrogenous and agro-wastewater: current technological overview and future direction. Water Science and Technology **49**:1-5.
6. **Ingo, S., S. Olav, S. Markus, B. Eberhard, F. John, J. G. Kuenen, S. M. J. Mike, and S. Marc.** 2003. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. FEMS Microbiology Reviews **27**:481-492.
7. **Müller, T., B. Walter, A. Wirtz, and A. Burkovski.** 2006. Ammonium Toxicity in Bacteria. Current Microbiology **52**:400-406.
8. **Panagiota, P., and D. Evan.** 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. Journal of Chemical Technology & Biotechnology **81**:1475-1485.
9. **Trevors, J. T., and C. M. Cotter.** 1990. Copper toxicity and uptake in microorganisms. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology **6**:77-84.





Wageningen UR Livestock Research

Edelhertweg 15, 8219 PH Lelystad T 0320 238238 F 0320 238050

E [info.livestockresearch@wur.nl](mailto:info.livestockresearch@wur.nl) | [www.livestockresearch.wur.nl](http://www.livestockresearch.wur.nl)