

# KAN SUPERKRITISCHE OXIDATIE VAN ZUIVERINGSSLIB EEN ALTERNATIEF ZIJN VOOR SUPERKRITISCHE VERGASSING?



RAPPORT

2013  
**W02**

KAN SUPERKRITISCHE OXIDATIE VAN ZUIVERINGSSLIB  
EEN ALTERNATIEF ZIJN VOOR SUPERKRITISCHE VERGASSING?

RAPPORT

2013  
W02

978.90.5773.598.1



# COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 2180  
3800 CD Amersfoort

## AUTEURS

prof.dr.ir. W. Rulkens, emeritus hoogleraar Milieutechnologie Wageningen Universiteit  
Ing. J. Wentink, Adviesbureau Horizon Solutions B.V.

## BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Ir. J.H.B. te Marvelde, HVC-groep  
Ir. E. Majoor, Waterschap Velt en Vecht  
Ir. R.G. Piekema, Waternet  
Dr. G.R. Zoutberg, Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier  
Ing. V.W.M. Claessen, Waterschap De Dommel  
Ir. S. Gerbens, Wetterskip Fryslân  
Ing R.J.E.J. Peeters MSc, Energiefabriek, Waterschap de Dommel  
Ir.R.M.W. Schemen MWH, voorheen Energiefabriek  
Ir. J. Reijnders AgentschapNL  
Ir. C.A. Uijterlinde, STOWA

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau  
STOWA STOWA 2013-W02  
ISBN 978.90.5773.598.1

**COPYRIGHT** De informatie uit dit rapport mag worden overgenomen, mits met bronvermelding. De in het rapport ontwikkelde, dan wel verzamelde kennis is om niet verkrijgbaar. De eventuele kosten die STOWA voor publicaties in rekening brengt, zijn uitsluitend kosten voor het vormgeven, vermenigvuldigen en verzenden.

**DISCLAIMER** Dit rapport is gebaseerd op de meest recente inzichten in het vakgebied. Desalniettemin moeten bij toepassing ervan de resultaten te allen tijde kritisch worden beschouwd. De auteurs en STOWA kunnen niet aansprakelijk worden gesteld voor eventuele schade die ontstaat door toepassing van het gedachtegoed uit dit rapport.

# SAMENVATTING

In het kader van de ontwikkeling van *De Energiefabriek* is een aantal technologieën geïdentificeerd die mogelijk interessant zijn om verder te ontwikkelen. Twee van deze technieken namelijk superkritische slibvergassing en superkritische sliboxidatie hebben betrekking op de conversie van slib in superkritisch water.

Uit een studie die door PROCEDURE BIOMASSA B.V. in opdracht van het Waterschap Aa en Maas (in dit rapport aangeduid als "Aa en Maas rapport") is uitgevoerd, komt de toepassing van superkritische vergassing als veelbelovend naar voren. Superkritische oxidatie is hierin overigens niet beschouwd.

Beide technieken bieden het grote voordeel dat de energie-inhoud van het organisch materiaal in zuiveringsslib vrijgemaakt wordt zonder dat het aanwezige water in het gedeeltelijk ontwaterde slib verdampt behoeft te worden. Superkritische vergassing biedt als aanvullend voordeel dat de energie in de vorm van brandbaar gas vrijkomt, wat een hoger rendement voor elektriciteitsproductie mogelijk maakt. Bij superkritische oxidatie komt de energie als hoogwaardige warmte vrij. Omdat *De Energiefabriek* in eerste instantie kijkt naar een zo hoog mogelijke netto productie van elektrische energie is er een voorkeur om de focus te leggen op de verdere ontwikkeling van superkritisch vergassen. Vanwege de grote onzekerheden die nog bestaan op het gebied van superkritische vergassing van zuiveringsslib, wordt het zinvol geacht eerst een oriënterende studie uit te voeren naar superkritische oxidatie van zuiveringsslib en een vergelijking te maken van superkritische oxidatie met superkritische vergassing voordat er een definitieve keuze wordt gemaakt ten aanzien van verdere ontwikkelingstrajecten.

## DOEL

Het hoofddoel van dit rapport is tweeledig:

- Vaststellen, middels een literatuurstudie, in hoeverre superkritische oxidatie een kansrijk proces is dat voor de verwerking van zuiveringsslib op een individuele RWZI toegepast kan worden,
- Op basis van de studie die door PROCEDURE BIOMASSA B.V. is uitgevoerd op het gebied van superkritisch vergassen van zuiveringsslib, en een beperkt aanvullend literatuuronderzoek op het gebied van de superkritische vergassing van slib, beide processen met elkaar te vergelijken.

## SUPERKRITISCHE OXIDATIE

Superkritische oxidatie is een oxidatieproces dat plaats vindt in water boven de kritische temperatuur en druk van water (temperatuur  $>374^{\circ}\text{C}$  en druk  $>221$  bar). De afgelopen 20 à 30 jaar heeft veel onderzoek aan superkritische oxidatie plaatsgevonden. Niet alleen voor de behandeling van zuiveringsslib maar ook voor de behandeling van toxische afvalwaterstromen, afvalstromen en reststromen. Dit onderzoek heeft geleid tot meer theoretisch inzicht in het proces, maar heeft ook geresulteerd in verschillende reactorconcepten en toepassingen op praktijkschaal.

Het temperatuurgebied waarbinnen superkritische oxidatie in de praktijk kan worden toegepast ligt tussen circa  $550^{\circ}\text{C}$  en  $750^{\circ}\text{C}$ . Het is mogelijk om met behulp van superkritische oxidatie de organische verbindingen in zuiveringsslib volledig tot  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  te oxideren. Organisch gebonden stikstof wordt bij het oxidatieproces nagenoeg volledig omgezet in  $\text{N}_2$ . Organisch gebonden Cl, S en P worden volledig omgezet in de corresponderende zure anio-

nen. Het effluent dat bij superkritische sliboxidatie wordt verkregen is nagenoeg volledig vrij van verontreinigingen. Bij gebruik van zuivere zuurstof bevat de uittredende gasfase nagenoeg uitsluitend zuiver CO<sub>2</sub> met nog een geringe concentratie aan zuurstof. Na-reiniging is in principe niet nodig.

De as die wordt verkregen bij superkritische oxidatie bevat geen organische verbindingen meer. Fosfaat kan zeer gemakkelijk via zure extractie nagenoeg volledig uit de as worden teruggewonnen.

Een globale analyse van de literatuur die betrekking heeft op de praktische toepassingsmogelijkheden van superkritische oxidatie van zuiveringsslib geeft een overzicht van de belangrijkste kritische procesaspecten en procesonderdelen van het systeem. Deze zijn:

- Het type reactor,
- Materiaal en afmetingen van de reactor en de toe- en afvoerleidingen,
- Toevoer zuurstof (zuivere zuurstof of luchtzuurstof),
- Benodigde elektrische energie bij de productie en toevoer van zuivere zuurstof als oxidatiemiddel,
- Snelheid slibslurry of geoxideerde slibslurry in het toe- en afvoer systeem van de reactor,
- Voorkomen van vervuiling en corrosie en het optreden van erosie in transportleidingen en reactor,
- Drukreductiesysteem,
- Warmte(uit)wisseling.

Het belangrijkste knelpunt bij superkritische oxidatie van zuiveringsslib is mogelijke corrosie. Hieraan is de laatste jaren veel aandacht besteed.

Het superkritische oxidatieproces is ruim tien jaar geleden op praktijkschaal toegepast. Het betrof daarbij een installatie met een capaciteit van 10 ton slib droge stof per dag. De focus daarbij was primair gericht op de conversie van zuiveringsslib in hoogwaardige thermische energie. De installatie is echter na enige jaren in bedrijf te zijn geweest weer gesloten vanwege corrosieproblemen. Sinds die tijd is echter het onderzoek aan het corrosieprobleem intensief voortgezet. De algemene indruk die momenteel uit de meest recente literatuur op het gebied van corrosieproblemen bij superkritisch oxidatie wordt verkregen, is dat het corrosieprobleem momenteel als opgelost kan worden beschouwd en dat de conclusie kan worden getrokken dat superkritische oxidatie ook voor zuiveringsslib als een toepasbare technologie kan worden beschouwd. Nagenoeg alle onderzoek aan superkritisch oxidatie vindt plaats of heeft plaatsgevonden in het buitenland. De focus is daarbij in het algemeen echter niet op maximale elektriciteitsproductie. Demonstratie fabrieken zijn in het buitenland (onder andere in Ierland) beschikbaar om het proces voor zuiveringsslib te demonstreren. In Orlando (USA) is een praktijkinstallatie operationeel.

Vanuit het concept *De Energiefabriek*, dat primair gericht is op de productie van een netto hoeveelheid elektrische energie, is superkritische oxidatie van zuiveringsslib als alleenstaand proces geen interessante slibverwerkingsoptie. Bij superkritische oxidatie kan elektrische energie in principe alleen opgewekt worden uit de verkregen thermische energie via een stoomturbine. Het elektrisch rendement van een dergelijke turbine is, zeker voor kleinschalige installaties, relatief laag. Voor de productie en toevoer van zuivere zuurstof naar de superkritisch oxidatiereactor is relatief veel elektrische energie nodig.

Het is in principe mogelijk om het elektrisch energierendement van het superkritisch sliboxidatie proces sterk te verhogen door superkritische oxidatie te integreren met een combi-

natie van thermische druk hydrolyse en anaerobe vergisting als voorbehandelingsstap. Dit proces heeft als voordeel dat er veel minder zuurstof nodig is en dat elektrische energie met een relatief hoog rendement kan worden verkregen door verbranding van biogas in een gasmotor. Technisch gezien is deze route zeer goed mogelijk. Het is echter te verwachten dat de totale kosten van een dergelijk systeem hoger zijn dan die van een superkritische oxidatie proces als enig proces.

Superkritische oxidatie is geschikt voor toepassing op kleine schaal. Op basis van literatuur informatie worden de netto kosten van het proces 10 tot 40% lager geschat dan die van slibverbranding, met name als het gaat om kleinschalige installaties. Toekomstige ontwikkelingen kunnen er toe leiden dat het energierendement van het superkritisch oxidatie proces nog sterk kan worden verbeterd, met name als het gaat om grote verwerkingscapaciteiten. Daarbij kan worden gedacht aan toepassing van luchtzuurstof en de toepassing van superkritische stoomturbines.

Superkritische oxidatie zou op dit moment vooral economisch interessant zijn als het doel is om zoveel mogelijk thermische energie uit het slib te produceren voor industriële doeleinden of voor stadsverwarming. In tegenstelling tot verbranden hoeft het slib niet vooraf intensief ontwaterd en gedroogd te worden.

Voordat eventueel een verder onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van superkritische oxidatie van zuiveringsslib wordt overwogen, wordt aanbevolen enkele operationeel zijnde superkritische oxidatie installaties of demonstratie fabrieken te bezoeken. Met name om informatie te verzamelen over corrosieaspecten en het bedrijven van dergelijke installaties (Bijvoorbeeld: Waterzuiveringsinstallatie City of Orlando; SCFI Group, Cork, Ierland).

#### **VERGELIJKING SUPERKRITISCHE OXIDATIE MET SUPERKRITISCHE VERGASSING**

Superkritische vergassing is een proces waarbij een organische materiaal in superkritisch water wordt omgezet in een energierijk gas (syngas) dat in principe kan worden gebruikt als energiebron of als grondstofbron voor de productie van waardevolle componenten. De afgelopen 10 jaar is relatief veel onderzoek verricht naar superkritische vergassing van biomassa. In zeer beperkte mate en alleen op laboratoriumschaal is onderzoek verricht naar superkritische vergassing van zuiveringsslib.

In Tabel 1 is, op hoofdlijnen (voor nuancering wordt verwezen naar de tekst in dit rapport en in het Aa en Maasrapport), een vergelijking weergegeven tussen superkritische oxidatie en superkritische vergassing van zuiveringsslib. Zoals verderop betoogd wordt, is een combinatie van vergassen en oxideren een combinatie die de voordelen van beide technieken combineert.

TABEL 1: VERGELIJKING SUPERKRITISCHE OXIDATIE VS SUPERKRITISCHE VERGASSING

Type proces	Superkritische oxidatie	Superkritische vergassing
State of the art	Het proces wordt momenteel als toepasbaar beschouwd. Wel is speciale aandacht nodig voor eventuele corrosieproblemen	Ontwikkelingstraject van naar schatting 10 jaar wordt noodzakelijk geacht voor superkritische vergassing van zuiveringsslib
Ervaring met zuiveringsslib	Veel onderzoek ervaring. Beperkte praktijkervaring	Alleen zeer beperkte ervaring met onderzoek op laboratoriumschaal
Complexiteit van de installatie en het proces	Redelijk complex maar wel robuust proces. Benodigde temperatuur verhoging wordt intern in de reactor opgewekt	Complex proces. Benodigde warmte voor het proces moet volledig extern worden toegevoerd. De prestaties van het proces zijn zeer gevoelig voor de toegepaste procescondities. Teervorming mogelijk in de reactor. Uitgebreid nader onderzoek vereist
Netto productie van elektrische energie	Slechts in beperkte mate mogelijk.	Goed mogelijk.
Productie van thermische energie	Zeer goed mogelijk	Zeer goed mogelijk
Toepasbaarheid op kleine schaal	Goed mogelijk, temeer omdat het proces vrij robuust is	Proces is waarschijnlijk te gecompliceerd voor toepassing op kleine schaal
Toepasbaar droge stof gehalte slibslurry	7 tot 20% (voor productie van thermische energie)	15 tot 20% (hoge concentratie nodig voor het verkrijgen van een substantiële netto productie aan elektrische energie)
Vloeistoffase	Geen of nauwelijks na-zuivering nodig	Intensieve na-zuivering nodig. Onderzoek vereist
Gasfase	Geen of nauwelijks na-zuivering nodig	Intensieve na-zuivering nodig. Onderzoek vereist
As	Vrij van koolstof of organische stof	Geringe hoeveelheid koolstof of organische stof in de as
Fosfaat terugwinning uit as	Zeer goed mogelijk	Waarschijnlijk goed mogelijk (is de verwachting, onderzoek nodig)
Inpasbaarheid Thermische druk hydrolyse en Anaerobe vergisting als voor behandelingstap	Zeer goed mogelijk. Resulteert in aanzienlijk hogere elektriciteitsopbrengst. Ook zeer waarschijnlijk hogere investeringskosten	Niet zinvol
Combinatie met Superkritische oxidatie	Niet van toepassing	Waarschijnlijk goed mogelijk als nabehandelingstap
Speciale aandachtspunten bij toepassing of verdere ontwikkeling	Potentiele corrosieproblemen	Efficiënte externe warmtetoever naar de reactor. Vorming van teer/charcoal in de reactor of transport systeem
		Gedrag van Hg

Omdat het droge stof gehalte van het zuiveringsslib in belangrijke mate bepalend is voor het netto elektrisch energierendement dat met superkritische vergassing kan worden verkregen, verdient het aanbeveling om bij de verdere ontwikkeling van superkritische vergassing als eerste stap een oriënterend laboratorium onderzoek naar het maximaal toepasbare slib droge stof gehalte uit te voeren.

### **OVERIGE ASPECTEN**

Naast een analyse en een directe vergelijking van de twee basisprocessen is ook nog oriënterend aandacht besteed aan:

- Superkritische oxidatie van slib als alternatief voor verbranden van slib,
- Vergelijking van superkritische oxidatie en subkritische oxidatie van slib,
- Terugwinningsmogelijkheden van waardevolle componenten uit slib en as via superkritische oxidatie, via superkritische vergassing, via subkritische oxidatie, via conventionele vergassing en via verbranden,
- Onderzoekinstellingen die zich bezig houden met superkritische oxidatie van zuiverings-slib,
- Superkritische oxidatie en superkritische vergassing van mest.



# DE STOWA IN HET KORT

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. Dat zijn alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen en de provincies.

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van inventarisaties van de behoefte bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n 6,5 miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: 033 - 460 32 00.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 2180, 3800 CD Amersfoort.

Email: [stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl).

Website: [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl)

# KAN SUPERKRITISCHE OXIDATIE VAN ZUIVERINGSSLIB EEN ALTERNATIEF ZIJN VOOR SUPERKRITISCHE VERGASSING?

## INHOUD

	SAMENVATTING	
<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>1</b>
1.1	De Energiefabriek	1
1.2	Green Deal Waterschappen	1
1.3	Het onderzoek	1
<b>2</b>	<b>VRAAGSTELLING EN AANPAK</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>SUPERKRITISCHE VERWERKINGSMETHODES VAN ZUIVERINGSSLIB</b>	<b>5</b>
3.1	Superkritisch water	5
3.2	Superkritische oxidatie	6
3.2.1	Algemene Procesbeschrijving	6
3.2.2	Stand der techniek	9
3.2.3	Kritische proces en ontwerp aspecten, ervaringen	9
3.2.4	Vergelijking superkritische sliboxidatie met slibverbranding	13
3.2.5	Mogelijk vervolgonderzoek	14
3.3	Subkritische oxidatie	14
3.3.1	Algemeen	14
3.3.2	Ervaringen VerTech	16
3.3.3	Ervaringen Athos TM	17
3.3.4	Samenvatting belangrijkste resultaten en conclusies aangaande subkritische oxidatie van zuiveringsslib	18
3.3.5	Vergelijking van subkritische oxidatie en superkritische oxidatie	18
3.4	Superkritische vergassing van slib	19
3.4.1	Algemene Procesbeschrijving	19
3.4.2	Stand der techniek	23
3.4.3	Relevante onderzoekaspecten	23

<b>4</b>	<b> Globale energieopbrengst bij superkritische oxidatie en superkritische vergassing</b>	<b>24</b>
<b>4.1</b>	Algemene uitgangspunten energieopbrengstberekening	24
<b>4.2</b>	Superkritische oxidatie	24
4.2.1	Massa- en energiebalans	24
4.2.2	Optimalisatie mogelijkheden	26
<b>4.3</b>	Superkritische vergassing	28
4.3.1	Massa- en energiebalans	28
4.3.2	Optimalisatie mogelijkheden	29
<b>5</b>	<b> Vergelijking van superkritische slibverwerking met conventionele slibverwerking.</b>	<b>32</b>
<b>5.1</b>	Mogelijkheden tot grondstofwinning	32
<b>5.2</b>	Winning van energie	33
<b>5.3</b>	Energetische vergelijking	34
<b>5.4</b>	Evaluatiematrix	34
<b>5.5</b>	Algemene vergelijking superkritische oxidatie met superkritische vergassing	35
<b>6</b>	<b> CONCLUSIES</b>	<b>36</b>
<b>6.1</b>	Superkritische vergassing	36
<b>6.2</b>	Superkritische oxidatie	37
<b>6.3</b>	Vergelijking superkritische vergassing en superkritisch oxidatie	39
<b>6.4</b>	Combinatie van Superkritische Vergassing en Superkritisch Oxidatie	39
<b>6.5</b>	Globale vergelijking van Superkritische processen met Verbranden en Conventioneel Vergassen	39
<b>7</b>	<b> ONDERZOEKAANBEVELINGEN</b>	<b>40</b>
	<b> BIJLAGEN</b>	<b>42</b>
<b>1</b>	Samenvatting enkele relevante literatuurartikelen	42
<b>2</b>	Vergelijking van subkritische en superkritische oxidatie	60
<b>3</b>	Mogelijkheden tot winning van energie en grondstoffen terugwinning bij superkritische verwerking	62
<b>4</b>	Superkritische vergassing en superkritische oxidatie van varkensdrijfmest	69
<b>5</b>	Bedrijven	70

# 1

## INLEIDING

### 1.1 DE ENERGIEFABRIEK

In 2008 daagde de Unie van Waterschappen de 26 waterschappen in Nederland uit om “fris en wild” mee te denken over vernieuwende initiatieven binnen het project “WaterWegen”. De waterschappen willen over 10 jaar een sterke netwerkorganisatie zijn, sturend in de ruimtelijke ontwikkeling en verbonden met de omgeving. Daarbij laten ze zien dat ze innovatief zijn en in staat om te anticiperen op de uitdagingen van morgen. Om dit “handen en voeten” te geven schreef de Unie een wedstrijd uit. Het concept *De Energiefabriek* van waterschap Aa en Maas werd als winnaar geselecteerd. Het concept is gebaseerd op het gegeven dat afvalwater een energie-inhoud heeft. Door deze energie-inhoud van het afvalwater maximaal te benutten kan de energievraag van de processen op een RWZI gedekt worden en wellicht een surplus van energie overgehouden worden voor (externe) energielevering.

De uitgelezen locatie om de doelstelling te bereiken is een RWZI. De huidige RWZI's hebben al een bedrijfsmatige opzet en zijn derhalve goed tot een *energiefabriek* uit te bouwen. Zo ontwikkelen waterschappen zich tot duurzaam ingerichte organisaties, minder afhankelijk van de energiemarkt.

*De Energiefabriek* kan gerealiseerd worden volgens een aantal concepten die per concept variëren qua stand der techniek en energie opbrengst.

### 1.2 GREEN DEAL WATERSCHAPPEN

De waterschappen vormen één van de sectoren waarmee het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie een “Green Deal” heeft afgesloten. De belangrijkste geformuleerde ambitie is dat de waterschappen in 2015 minimaal 12 *energiefabrieken* hebben gerealiseerd en 3 tot 5 locaties waar fosfaat wordt teruggewonnen. Deze activiteiten worden door de waterschappen ingebracht en gerealiseerd zonder verdere financiële ondersteuning, afgezien van ondersteuning van het onderzoeksprogramma en mogelijke bijdragen via de SDE+-regeling die voor alle producenten van hernieuwbare energie in Nederland beschikbaar is. Het totaal aan investeringen dat voor *De Energiefabrieken* en de fosfaat terugwinning wordt geïnvesteerd tot 2015 bedraagt circa 60 tot 80 miljoen euro. Hiermee leveren de waterschappen een belangrijke bijdrage aan het verduurzamen van de energievraag die met hun kerntaken is gemoeid.

### 1.3 HET ONDERZOEK

*De Energiefabriek* kan gerealiseerd worden volgens een aantal concepten. In één van deze concepten wordt de energie in het zuiveringsslib middels vergassing omgezet in synthesegas. Binnen dit concept zijn een aantal procesvarianten te onderscheiden. Zo zijn er bijvoorbeeld verschillende methoden om het slib te drogen en kan er gekozen worden voor superkritisch vergassen of conventioneel vergassen.

Om meer inzicht te verkrijgen in de toepasbaarheid van de verschillende processen heeft STOWA door Ecofys een onderzoeksprogramma op laten stellen waar de volgende onderzoeksactiviteiten in zijn gedefinieerd (Tabel 2):

TABEL 2: DEFINITIE ONDERZOEKSACTIVITEITEN

Onderwerp	Activiteit
Superkritische vergassing/oxidatie	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Vergelijkende studie tussen superkritische vergassing en oxidatie</li> <li>2. Proeven met superkritische vergassing van zuiveringsslib op een schaal van 1:10 (100 l/h) in bestaande onderzoeksfaciliteiten ter bepaling van ontwerp- en procesparameters en toepasbare materialen</li> </ol>
Conventionele vergassing	<ol style="list-style-type: none"> <li>3. Het uitvoeren van een nader onderzoek naar de economische haalbaarheid van de combinatie van toepassing van TDH, droging van het zuiveringsslib en vergassing. Hieruit moet duidelijk worden dat voldoende perspectief bestaat voor het gefaseerd invoeren van deze maatregelen als geheel, maar ook afzonderlijk. Als onderdeel hiervan wordt aandacht besteed aan de warmtehuishouding van de vergasser in combinatie met de droger</li> <li>4. Uitvoeren van onderzoek op praktijkschaal met representatief slib uit Nederland om het gedrag van de installatie en het materiaal te onderzoeken: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Massa en energiebalans,</li> <li>• Samenstelling van de reststoffen,</li> <li>• Optredende emissies in de vorm van rookgassen en afvalwater,</li> <li>• Ondersteuning bij het uitwerken van een ontwerp, c.q. programma van eisen voor de situatie op de RWZI Nieuwegein.</li> </ul> </li> </ol>

Het opgestelde onderzoeksprogramma zal in de periode medio 2012 tot en met eind 2013 uitgevoerd worden en wordt in het kader van de Green Deal Waterschappen ondersteund door het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie.

Dit werkrapport richt zich op activiteit 1 van het onderzoeksprogramma: *“Vergelijkende studie tussen superkritische vergassing en superkritisch oxidatie”*.

In dit rapport wordt een korte, oriënterende, evaluatie van superkritische oxidatie voor de verwerking van zuiveringsslib gegeven. Vervolgens wordt superkritische oxidatie vergeleken met superkritische vergassing aan de hand van de uitkomsten van de “voorstudie superkritische vergassing” die door waterschap Aa en Maas is uitgevoerd. Tevens wordt superkritische oxidatie en vergassing vergeleken met traditioneel vergassen.

# 2

## VRAAGSTELLING EN AANPAK

Uit zowel de slibketenstudie II als de werkrapporten voor *De Energiefabriek* komt de toepassing van superkritische vergassing als veelbelovend naar voren. Superkritische oxidatie is hierin niet beschouwd. Beide technieken bieden het grote voordeel dat de energie-inhoud van het organisch materiaal in zuiveringsslib vrijgemaakt wordt zonder dat het aanwezige water in het (ontwaterde) slib verdampt hoeft te worden. Vergassing biedt als aanvullend voordeel dat de energie in de vorm van brandbaar gas vrijkomt, wat een hoger rendement voor elektriciteitsproductie mogelijk maakt. Bij superkritische oxidatie komt de energie als hoogwaardige warmte vrij. Omdat *De Energiefabriek* in eerste instantie kijkt naar een zo hoog mogelijke netto productie van elektrische energie is er een voorkeur om de focus te leggen op de verdere ontwikkeling van superkritisch vergassen.

Vanwege de grote onzekerheden die nog bestaan op het gebied van superkritische vergassing is, voordat de focus definitief op vergassing wordt gelegd, een vergelijkende studie uitgevoerd naar de kansen en bedreigingen voor het toepassen van zowel superkritische vergassing als superkritische oxidatie.

De primaire vraagstelling voor deze studie is derhalve:

- In hoeverre is superkritische oxidatie een kansrijk proces, dat voor de verwerking van zuiveringsslib op een individuele RWZI toegepast kan worden,
- Wat is de maximale netto productie van elektriciteit die met superkritische oxidatie als stand alone proces kan worden verkregen,
- Wat is de maximale netto productie van elektriciteit die met superkritische oxidatie in combinatie met TDH en slibgisting proces kan worden verkregen,
- Wat zijn de voor- en nadelen van superkritische oxidatie in vergelijking met superkritische vergassing,
- Welk onderzoek programma voor superkritische vergassing is in eerste instantie zinvol.

Het doel van deze oriënterende studie is om de informatie te verschaffen die nodig is om vast te stellen of superkritisch oxideren voldoende perspectief biedt voor slibverwerking en zo ja, welk onderzoek- en ontwikkelingstraject nodig is om deze methode in de praktijk verder uit te kunnen testen en/of toe te passen. Voor de beantwoording van deze onderzoeksvragen is allereerst een kort literatuur onderzoek verricht naar superkritische oxidatie. Middels dit literatuuronderzoek is nagegaan welke detailinformatie over de diverse aspecten van superkritische oxidatie, met name superkritische oxidatie van zuiveringsslib, aanwezig is.

In dit rapport komen verder navolgende aspecten aan de orde:

- Principe van superkritische oxidatie en superkritisch oxideren,
- Vereenvoudigd processchema voor de superkritische oxidatie voor zuiveringsslib,
- Kritische proces- en ontwerpaspecten van een superkritisch oxidatieproces voor zuiveringsslib,
- Korte literatuurrecherche over superkritische oxidatie in het algemeen en superkritische oxidatie van zuiveringsslib in het bijzonder,
- Inschatting van de productie aan elektrische energie bij de superkritische oxidatie van zuiveringsslib,
- Inpasbaarheid van anaerobe vergisting en thermische drukhydrolyse in het superkritische oxidatieproces van slib als voorbehandelingsstap,
- Globale vergelijking tussen superkritische oxidatie, superkritische vergassing, conventionele vergassing en verbranding van zuiveringsslib (allen gericht op winning van energie uit zuiveringsslib),
- VerTech (subkritische natte oxidatie),
- Grondstoffenwinning (overzicht),
- Conclusies,
- Aanbevelingen.

Voor wat betreft de vergelijking van superkritische oxidatie met superkritische vergassing is, voor wat betreft superkritische vergassing, gebruik gemaakt van de uitgangspunten en resultaten uit de “Voorstudie superkritieke vergassing van RWZI Slib, openbare versie” uitgevoerd in opdracht van Waterschap AA en Maas door PROCEDE BIOMASSA B.V..

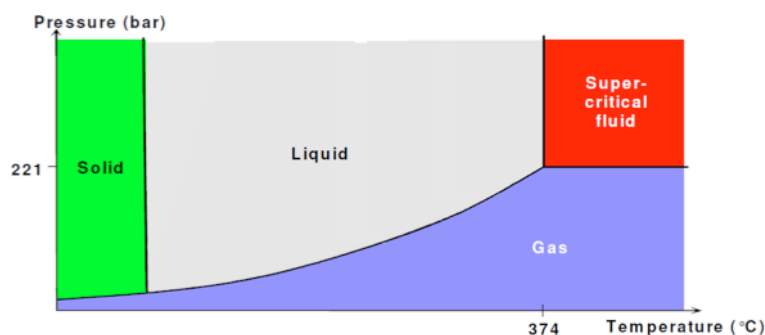
# 3

## SUPERKRITISCHE VERWERKINGSMETHODES VAN ZUIVERINGSSLIB

### 3.1 SUPERKRITISCH WATER

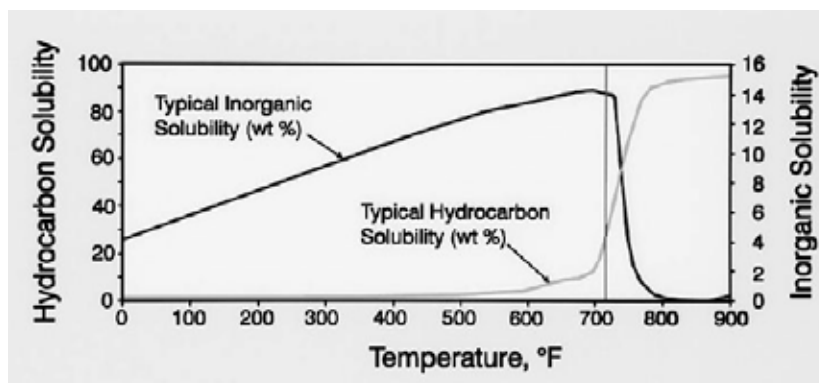
Zoals elk materiaal kent water de verschijningsvormen vast, vloeibaar en gasvormig. Afhankelijk van de druk en de temperatuur zal water één van deze verschijningsvormen aannemen, zoals in Figuur 1 is geschetst. Boven een druk van 221 bar en een temperatuur van 374°C bestaat er echter geen verschil meer tussen de eigenschappen van de waterfase en die van de bijbehorende gasfase. We spreken nu van superkritisch water. Het punt 221 bar en 374°C noemen we het superkritische punt van water.

FIGUUR 1 P-T GRAFIEK VAN WATER



Superkritisch water vertoont zeer specifieke eigenschappen die sterk afwijken van de eigenschappen van water beneden het superkritische punt. Boven het superkritisch punt verliest het water haar polaire eigenschappen, zijn niet-polaire organische verbindingen en zuurstof zeer goed oplosbaar in water, terwijl de oplosbaarheid van zouten en polaire organische verbindingen juist zeer sterk afneemt. Anorganische zouten zijn in superkritisch water nagenoeg onoplosbaar.

FIGUUR 2 OPLOSBAARHEID ORGANISCHE EN ANORGANISCHE VERBINDINGEN





Verder heeft superkritisch water nog enkele andere eigenschappen die sterk afwijken van die van subkritisch water:

- De viscositeit van superkritisch water is lager,
- De moleculaire diffusie in superkritisch water is veel sneller,
- De soortelijke warmte van superkritisch water is aanzienlijk lager.

## 3.2 SUPERKRITISCHE OXIDATIE

### 3.2.1 ALGEMENE PROCESBESCHRIJVING

Onder superkritische omstandigheden en in de aanwezigheid van zuurstof kunnen organische verbindingen zeer snel, vaak binnen enkele seconden of minuten, volledig worden geoxideerd tot  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  indien er voldoende zuurstof aanwezig is. Dit komt voor een deel vanwege de afwezigheid van een vloeistof-gas grensvlak en derhalve de afwezigheid van een transportweerstand over dit grensvlak. Dit geldt voor opgeloste organische verbindingen maar ook voor deeltjes die bestaan uit organische verbindingen en bij gewone temperatuur en druk niet oplosbaar zijn in water. Aanwezigheid van Cl, S, en P in organische verbindingen resulteert in de vorming van zuren. In dit geval chlorides, sulfaten en fosfaten. Van deze eigenschappen wordt gebruik gemaakt om organische verontreinigingen die in deeltjesvorm of opgelost aanwezig zijn in een waterfase, om te zetten in componenten die verder geen milieuprobleem meer vormen, of waarvan de restende milieuproblemen gemakkelijk kunnen worden opgelost middels een aanvullende behandeling na het superkritische oxidatieproces. Het is ook mogelijk energierijke organische verbindingen zoals biomassa en steenkool in superkritisch water te oxideren met het doel om energie te winnen uit deze verbindingen

De producten die uiteindelijk bij de superkritische oxidatie kunnen ontstaan worden samengevat weergegeven in het onderstaande overzicht:

- Organische componenten worden bij het oxidatieproces volledig omgezet in respectievelijk  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- Organische stikstofverbindingen worden nagenoeg volledig omgezet in  $\text{N}_2$ . Vorming van  $\text{NO}_x$  vindt niet plaats vanwege het relatief lage temperatuurniveau waarop het superkritische oxidatieproces plaats vindt. Sporen van  $\text{N}_2\text{O}$ , die eventueel gevormd zouden worden, kunnen gemakkelijk uit de afgassen worden verwijderd,
- Organische verbindingen die Cl, S, P bevatten worden, zoals reeds vermeld, omgezet in anionen van anorganische zuren zoals zoutzuur, zwavelzuur en fosforzuur,
- Zware metalen worden volledig tot de maximale oxidatiestaat geoxideerd en zijn onder superkritische omstandigheden niet meer in opgeloste vorm aanwezig,
- Anorganische verbindingen zoals klei- en zanddeeltjes lossen niet op en kunnen op eenvoudige wijze als deeltjes worden afgescheiden,
- Opgeloste zouten slaan in het algemeen neer onder superkritische omstandigheden.

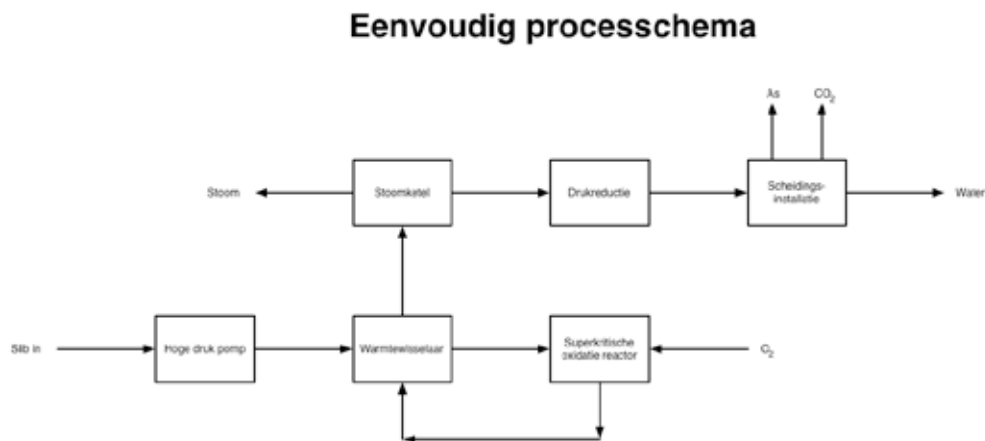
Typische procescondities voor wat betreft temperatuur en druk, die worden toegepast bij superkritische oxidatie zijn:

- Temperatuur: van 550 tot 650°C (maximaal circa 750°C),
- Druk: circa 250 bar,
- Reactietijden om volledige oxidatie te bereiken liggen in de orde van grootte van 10 tot 100 seconden.

De afgelopen tien tot twintig jaar is veel onderzoek verricht aan de superkritische oxidatie van zuiveringsslib. Doel van dat onderzoek was om op basis van superkritische oxidatie een technologie te ontwikkelen die resulteert in een maximale reductie van de uiteindelijke resterende hoeveelheid slib en de winning van een maximale hoeveelheid energie uit het slib. Superkritische oxidatie van zuiveringsslib wordt daarbij gezien als een aantrekkelijk alternatief voor slibverbranding. Een vereenvoudigd processchema van de superkritisch oxidatie van een slurry van zuiveringsschip is weergegeven in Figuur 3.

FIGUUR 3

## SUPERKRITISCHE OXIDATIE



Het proces bestaat uit de volgende stappen:

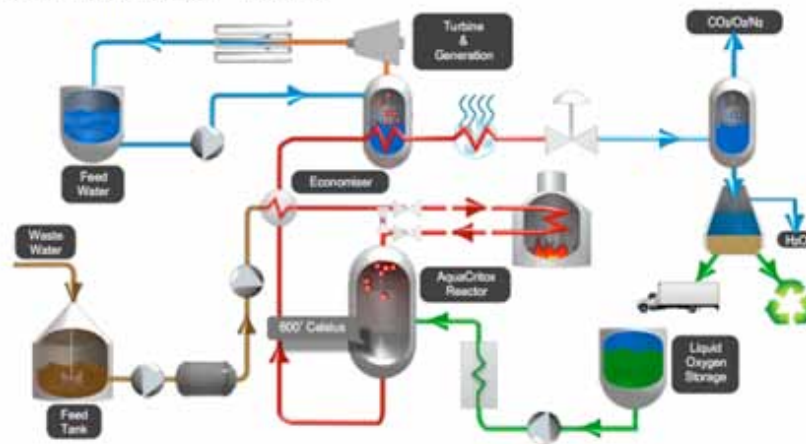
- Met behulp van een hoge druk pomp wordt de vloeistof op druk gebracht en naar de superkritische oxidatiereactor getransporteerd,
- Aan de reactor wordt onder druk zuurstof toegevoerd die benodigd is voor het oxidatieproces,
- In de reactor vindt de oxidatie van de organische fractie van het zuiveringsslib plaats,
- De uit de reactor tredende vloeistofslurry wordt afgekoeld middels een warmtewisselaar, waarbij de ingaande vloeistof voor een deel wordt opgewarmd, en/of via warmteafgifte aan een boiler stoom wordt geproduceerd voor de opwekking van elektrische energie. Via een speciaal drukreductiesysteem wordt de druk afgelaten waarbij de ontstane slurry, bestaande uit deeltjes, een deel in vloeistoffase en een deel in gasfase, wordt gescheiden in een vaste stoffractie, het deel in gasfase en het deel in vloeistoffase,
- Het systeem is verder nog voorzien van een opstartinstallatie waarmee het proces opgestart kan worden en een slibverkleiningsinstallatie waarmee de grotere deeltjes in het slib verkleind worden om verstopping van leidingen en reactor te voorkomen.

Een meer uitgebreid schema van het superkritisch oxidatieproces van slib is weer gegeven in Figuur 4. Het gaat hier om een variant van superkritische oxidatie, die door het bedrijf SCFI geleverd wordt onder de naam Aqua Critox.

FIGUUR 4

## PROCESSHEMA AQUACRITOX

## Diagram of AquaCritox® Process



Het superkritische oxidatieproces kan alleen plaatsvinden indien de slurry niet alleen op voldoende hoge druk, maar ook op voldoende hoge temperatuur is gebracht. Dat laatste gebeurt met de opstartinstallatie.

Behalve door de specifieke procesconfiguratie en procescondities heeft superkritische oxidatie van zuiveringsslib ook nog een aantal andere kenmerkende aspecten:

- Het slib hoeft niet vergaand mechanisch te worden ontwaterd. Indien de focus ligt op de productie van warmte kan met een droge-stofgehalte van circa 7% worden volstaan,
- Er is geen slibdroog proces nodig,
- De warmte wordt in de reactor, in de vloeistoffase, ontwikkeld waardoor veel minder weerstand voor warmteoverdracht aanwezig is,
- Uitwisseling van warmte/onttrekking van warmte aan het systeem geschiedt via vloeistof/vloeistof overdracht en is veel effectiever dan via vloeistof-gas overdracht,
- Er vindt nergens waterverdamping in het systeem plaats waardoor in feite ook geen energie voor verdamping nodig is,
- Er is geen of slechts een zeer milde afgasbehandeling nodig,
- Er is geen intensieve aanvullende effluent behandeling nodig,
- Resterende inerte slib deeltjes kunnen eenvoudig uit de vloeistof worden afgescheiden,
- De zware metalen aanwezig in het slib worden voor een belangrijk deel tezamen met de inerte slibdeeltjes afgescheiden,
- Het superkritische oxidatieproces kan vanwege de zeer korte reactietijd, maar ook vanwege de relatief korte verblijftijd van het slib in de overige procesonderdelen plaats vinden in een zeer compacte installatie,
- Het proces kan efficiënt worden toegepast op kleine schaal,
- Fosfaat kan eenvoudig uit de as worden teruggewonnen,
- Het superkritische oxidatieproces levert een heet waterstroom van een relatief hoog temperatuur niveau op. Het is mogelijk om via een stoomturbine hieruit elektriciteit te produceren. Echter het elektrisch rendement hiervan is betrekkelijk laag.

### 3.2.2 STAND DER TECHNIEK

Superkritische oxidatie is een technologie die al vele jaren in de onderzoeksbelangstelling staat. Pas vrij recent, eigenlijk pas de afgelopen 10 jaar, is er een aantal doorbraken gekomen op het gebied van de toepassing van dit proces op demonstratiefabriek schaal of op praktijk-schaal. Diverse typen afvalwater en afvalstromen zijn daarbij onderzocht.

De specifieke eigenschappen van superkritische oxidatie maken het proces zeer interessant voor de behandeling van waterige stromen die organische verontreinigingen bevatten, al of niet in opgeloste vorm. Het proces is ook geschikt voor de verwerking van relatief droge afvalstromen of reststromen die oxideerbare organische verbindingen bevatten zoals biomassa, afgewerkt ionenwisselaar materiaal, papierslib en zuiveringsslib. Het superkritisch oxidatie proces is in principe ook toepasbaar voor de winning van energie uit steenkool en biomassa.

### 3.2.3 KRITISCHE PROCES EN ONTWERP ASPECTEN, ERVARINGEN

De belangrijkste kritische proces- en ontwerpaspecten worden in het navolgende nader beschreven en geëvalueerd.

#### 3.2.3.1 DROGE STOF GEHALTE VAN DE TOE TE VOEREN SLIBSLURRY.

Het droge stof gehalte van het slib dat aan de reactor wordt toegevoerd, kan variëren van circa 7% tot maximaal circa 15 tot 20%. Bij een gehalte van 7% is het al mogelijk om energie in de vorm van hoogwaardige warmte te produceren. In het algemeen hanteert men een gehalte van 10 tot 15% droge stof. Het gehalte van 15% is technisch gezien nog goed haalbaar omdat bij verhoogde temperatuur en (druk) de viscositeit zeer sterk afneemt met name in het subkritische gebied maar ook nog in het superkritische gebied. Daardoor is ook een slibslurry van 15% (en mogelijk een slurry tot 20% droge stof) nog goed hanteerbaar. In het algemeen geldt dat naarmate het droge stofgehalte van de slurry hoger is de benodigde installatie voor superkritische oxidatie kleiner en efficiënter is waardoor de proceskosten lager zullen zijn. Zuiveringsslib bevat relatief veel anorganisch materiaal. Een hoog droge stof gehalte van de toegevoerde slibslurry betekent dan ook dat het as gehalte van de slurry hoog is. Dat kan aanleiding geven tot erosie. Dat is ook een reden om het droge stof gehalte van het ingaande slib te beperken.

Een aantal aspecten is van belang bij de keuze van het slib droge stofgehalte van 15%:

- Slib moet verpompbaar zijn,
- Slib bevat een relatief hoge fractie anorganisch materiaal. Dit betekent dat ook na het superkritisch oxidatie proces de fractie inerte slibdeeltjes nog relatief hoog is. Een hoog gehalte aan slibdroge stof en inerte slibdeeltjes (na de superkritische oxidatiestap) kan aanleiding geven tot verstopping van het reactor systeem,
- De potentiële energie inhoud per m<sup>3</sup> slibslurry moet voldoende hoog zijn om het superkritisch oxidatie proces zodanig te bedienen dat op een efficiënte manier thermische energie kan worden gewonnen uit het proces.
- Naarmate het droge stof gehalte van het zuiveringsslib hoger is, is ook de warmteproductie per m<sup>3</sup> slibslurry hoog. Aangezien de warmteproductie ook voor een deel verantwoordelijk is voor het temperatuurniveau dat bereikt wordt, is ook het rendement van een eventuele productie van elektrische energie uit de vrijkomende warmte van het superkritische oxidatie proces hoger naarmate het droge stofgehalte van het slib hoger is,
- Kosten van slibontwatering tot circa 15% zijn relatief laag in vergelijking met kosten van slibontwatering met een hoger percentage droge stof.

Verder is het van belang dat de ingaande slibstroom geen grote deeltjes bevat. Dit kan worden voorkomen door toepassing van een geschikte zeef- en/of verkleiningsinstallatie.

### 3.2.3.2 HOGE DRUK POMP

Belangrijk is dat een positieve verplaatsingspomp wordt toegepast die niet gevoelig is voor verstopping door de slibdeeltjes. Dit is zeer goed mogelijk en wordt niet als een technisch probleem ervaren.

### 3.2.3.3 SUPERKRITISCHE REACTOR

De eigenlijke reactorinhoud die benodigd is, is betrekkelijk gering gezien de zeer korte verblijftijd die nodig is om de in het slib aanwezige organische materiaal volledig te oxideren. Echter in de reactor vindt ook een forse productie van warmte plaats die moet worden afgevoerd. De controle van het oxidatieproces en het afvoeren van warmte voor nuttig gebruik is derhalve een belangrijk aspect. In dat opzicht zijn twee factoren van belang: het temperatuurniveau waarop de superkritische reactie plaats vindt en de wijze waarop de geproduceerde warmte wordt gebruikt voor het opwarmen van de ingaande slibslurry en het gebruik van warmte voor de productie van elektrische energie.

Er bestaan in principe vele uitvoeringsvormen van de reactor waaronder:

- Buisvormige reactoren. Deze zijn vele meters lang en hebben een propstroomkarakter. Ze kunnen gemakkelijk gekoppeld worden aan een warmte wisselaar en functioneren voor een deel dus als warmtewisselaar. In feite is dit het meest efficiënte systeem,
- Geroerde drukvaten,
- "Transpiring wall reactors" en "cooling wall reactors" die redelijk goed bestand zijn tegen corrosie en scaling.

Kijkend naar de ervaringen die verkregen zijn met de superkritische oxidatie van slib kunnen de buisreactoren tot nu toe als meest geschikte reactoren worden beschouwd.

### 3.2.3.4 TOEVOER VAN ZUURSTOF

Twee mogelijkheden kunnen worden onderscheiden. Gebruik van zuivere zuurstof (ter plaatse geproduceerd of aangevoerd van elders) of gebruik van luchtzuurstof die wordt toegevoerd met een luchtcompressor. Beiden kosten elektrische energie. Het voordeel van het gebruik van zuivere zuurstof is dat de reactor en het transport van de slurry in de reactor geen hinder ondervinden van de aanwezigheid van een grote hoeveelheid inert stikstof gas en dat een afgasstream wordt verkregen die nagenoeg uit zuivere CO<sub>2</sub> bestaat en dus als zuivere CO<sub>2</sub> eventueel kan worden verkocht. Nadeel zijn de hoge kosten van zuivere zuurstof en de relatief grote hoeveelheid elektrische energie die nodig is voor de productie van zuivere zuurstof waardoor het netto elektrische rendement van de installatie lager wordt. Het blijkt dat tot nu toe een sterke voorkeur bestaat voor zuivere zuurstof als zuurstofbron in plaats van luchtzuurstof. Gebruik van luchtzuurstof maakt het superkritisch oxidatieproces technisch gezien minder efficiënt en complexer als gevolg van de aanwezigheid van luchtstikstof.

Gebruik van luchtzuurstof heeft ook als nadeel dat er een grote hoeveelheid stikstof op superkritische temperatuur moet worden gebracht. De benodigde hoeveelheid energie hiervoor is circa 4 maal de benodigde hoeveelheid energie voor opwarming van de zuurstof tot superkritische temperatuur.

### 3.2.3.5 DRUKREDUCTIE SYSTEEM

Dit systeem vereist een zorgvuldig ontwerp omdat de drukval relatief hoog is en de vloeistof slurry, die dit drukreductie systeem moet passeren, inerte deeltjes (klei, zilt en zand) bevat. Dit vereist een speciale uitvoering van het systeem om erosie te voorkomen. De indruk bestaat dat dit probleem volledig is opgelost.

### 3.2.3.6 AFMETINGEN REACTOR, TRANSPORTSYSTEMEN, EN WARMTEWISSELAARS

Om vervuiling van de warmtewisselaars (voor en na de reactor) en van de reactor zelf te voorkomen is het belangrijk voldoende hoge snelheden in de reactor en in de transportleidingen te handhaven. Echter, het is gelijktijdig ook belangrijk om te voorkomen dat er erosie optreedt. Met de huidige reactorconcepten en toegepaste procescondities kan het probleem van de vervuiling worden voorkomen of beperkt.

### 3.2.3.7 CORROSIE PROBLEMEN EN SCALING PROBLEMEN

De belangrijkste problemen die op kunnen treden bij een superkritisch oxidatieproces zijn corrosie en scaling. Corrosie wordt in de meeste artikelen genoemd als het kernprobleem bij superkritische oxidatie (*Bermejo and Cocero, 2006; Brunner (2009); Kritzer and Dinjus, 2001; Donghai Xu et al., 2012*) Dit aspect heeft vanaf het begin van de ontwikkeling van superkritische oxidatie veel aandacht gekregen en wordt in feite nog steeds als het belangrijkste aandachtspunt beschouwd. Uit de literatuur kan worden afgeleid dat de mate van optreden van corrosie bij superkritische oxidatie sterk afhankelijk is van een aantal factoren:

- Toegepaste temperatuur en druk,
- Samenstelling van het te oxideren materiaal en de aard en concentratie van de stoffen die bij het oxidatieproces vrijkomen zoals chlorides, fluoriden, zuren, basen, zouten, etc,
- pH van het effluent,
- De materialen waaruit de reactor en de warmtewisselaars zijn opgebouwd. Ook het eventuele coatingmateriaal dat wordt toegepast.

Er zijn uitgebreide analyses gemaakt van de diverse vormen van corrosie in het relevante gebied van de subkritische en superkritische oxidatie, de chemische en fysische aspecten van corrosie en de parameters, waaronder procescondities, die invloed hebben op het al of niet optreden van corrosie. Daarnaast wordt uitgebreid ingegaan op de diverse materialen die al of niet geschikt zijn voor toepassing in superkritische reactoren. Men heeft in het begin van deze eeuw gedacht dat men het probleem in voldoende mate was opgelost. Er zijn toen verschillende toepassingen voor superkritische oxidatie gerealiseerd op praktijkschaal, onder andere voor zuiveringsslib. Echter na enkele jaren in bedrijf te zijn geweest, moest de betrokken installatie voor superkritische oxidatie van zuiveringsslib worden gesloten vanwege corrosieverschijnselen in de warmtewisselaar. Sindsdien is het onderzoek naar het voorkomen van corrosie voortgezet waarbij belangrijke voortgang is geboekt. De conclusie is momenteel (2012) dat geen enkel materiaal bestand is tegen corrosie bij alle procescondities die voorkomen in een superkritisch reactorsysteem. Wel kan voor de diverse specifieke procescondities worden aangegeven welke materialen het meest bestand zijn tegen corrosie. In het algemeen zijn legeringen op basis van nikkel goed bestand tegen corrosie in het superkritische gebied.

Titanium is goed bestand tegen corrosie in het subkritische gebied. Verder wordt nog opgemerkt dat specifieke reactorconcepten zoals de “transpiring wall reactors” en “cooling wall reactors” goed bestand zijn tegen corrosie.

Het scaling probleem is minder groot maar vraagt ook aandacht. Onder andere bij "transpiring wall reactors" en "cooling wall reactors" doet zich het scaling probleem in mindere mate voor. Wel zijn deze reactorsystemen wat gecompliceerder dan de lange buisreactoren.

De indruk die uit de meest recente studies wordt verkregen is dat het corrosieprobleem en scaling probleem momenteel als opgelost kan worden beschouwd. In het algemeen bestaat dan ook de indruk dat, op basis van de recente ontwikkelingen, superkritische oxidatie momenteel kan worden beschouwd als een technologie die rijp is om voor veel doeleinden te worden toegepast.

### **3.2.3.8 ENERGIEPRODUCTIE**

In het algemeen is het onderzoek aan superkritisch oxidatie en de toepassing van superkritische oxidatie niet direct gericht op de productie van een netto hoeveelheid elektrische energie, maar veel meer op de productie van hoogwaardige warmte. Er wordt veel aandacht besteed aan het zelfvoorzienend zijn van de energiebehoefte van het systeem en het eventueel leveren van warmte aan derden.

Bij superkritische oxidatie wordt een hete waterstroom geproduceerd op een betrekkelijk hoog temperatuur niveau. Bij kleinschalige installaties ligt dat temperatuur niveau op 250 tot 300°C. Bij grootschalige installaties kan het temperatuurniveau tot circa 600°C stijgen, afhankelijk van de ingangsdroge stof concentratie van de slibstroom die aan de reactor wordt toegevoerd. Dit hete water kan gebruik worden voor verwarmingsdoeleinden. Echter het is ook mogelijk om, in plaats van het produceren van warmte voor verwarmingsdoeleinden, elektriciteit te produceren middels een stoom turbine, of een mix van elektrische energie en thermische energie.

### **3.2.3.9 AFSCHIEDING INERTE SLIBDEELTJES**

De inerte slibdeeltjes aanwezig in het effluent dat de superkritische oxidatiereactor verlaat kunnen technisch goed worden afgescheiden uit de vloeistoffase.

### **3.2.3.10 AFSCHIEDING ZWARE METALEN**

De zware metalen, aanwezig in het slib, worden voor een belangrijk deel tezamen met de inerte slibdeeltjes afgescheiden uit het effluent van de superkritische oxidatie reactor. Het is nog niet duidelijk wat er met eventueel aanwezige Hg verbindingen gebeurt. De verwachting is dat een deel van de aanwezige Hg als onoplosbaar precipitaat ook wordt afgescheiden met de inerte deeltjes. De zware metalen die in de slibdeeltjes (as) achterblijven kunnen worden verwijderd in het extractieproces voor fosfaatterugwinning. Zware metalen die in opgeloste vorm achterblijven in het afgescheiden effluent kunnen voor een deel in de waterzuivering van de RWZI worden afgescheiden met het slib. Eventueel kunnen deze zware metalen, inclusief kwik, uit het effluent van het superkritisch oxidatieproces worden afgescheiden via een precipitatieproces.

### **3.2.3.11 KWIK (HG)**

Het is nog niet duidelijk wat er met de in het slib aanwezige Hg verbindingen gebeurt. Ook Hg wordt bij de superkritische oxidatie volledig geoxideerd. De verwachting is, zoals ook reeds is genoemd in het voorafgaande, dat een deel van de aanwezige Hg als onoplosbaar precipitaat wordt afgescheiden met de inerte deeltjes maar dat een belangrijk deel in oplossing gaat. Dit gebeurt in feite ook bij subkritische oxidatie (*Djafer et al., 2000*) en derhalve waarschijnlijk ook bij superkritische oxidatie. Omdat de scheiding van gas, vloeistof en inerte slibdeeltjes plaats

vindt bij relatief lage temperaturen, is het niet te verwachten dat gasvormige Hg-verbindingen worden afgescheiden met de gasfase. De kwikverbindingen die in onopgeloste vorm in de slibdeeltjes (as) achterblijven, kunnen worden verwijderd in het extractieproces voor fosfaat teruggewinning. Kwikverbindingen die in opgeloste vorm achterblijven in het afgescheiden effluent worden waarschijnlijk voor een deel in de waterzuivering van de RWZI weer afgescheiden met het slib. Eventueel kunnen opgeloste kwikverbindingen uit het effluent van de superkritische oxidatie reactor worden verwijderd via een precipitatieproces.

#### **3.2.3.12 TERUGWINNING FOSFAAT UIT DE AS**

Fosfaat kan op eenvoudige wijze via extractie met behulp van HCl uit de verkregen as worden teruggewonnen. De extraheerbaarheid van fosfaat met HCl uit de as van superkritische oxidatieprocessen is zelfs nog beter dan die uit de as van slibverbrandingsprocessen. (*Stark et al., 2006*).

#### **3.2.3.13 OPERATIONELE TEMPERATUUR**

Het operationele temperatuur gebied van de superkritische oxidatie ligt tussen 500 en 750°C. Meestal past men temperaturen die tussen 550 en 650°C liggen toe.

#### **3.2.3.14 INPASBAARHEID SUPERKRITISCHE OXIDATIE OP EEN RWZI**

Superkritische oxidatie kan worden beschouwd als een hightech systeem. Het proces vindt plaats bij zeer hoge temperatuur en druk. Dit stelt bijzondere eisen aan de installatie. Technisch gezien is het geen probleem om een dergelijke installatie veilig te ontwerpen en te bedienen. Het proces is ook relatief robuust omdat er een volledige oxidatie plaats vindt en er geen of nauwelijks een verdere behandeling van vloeistoffase of gasfase nodig is. Zoals eerder aangegeven is de benodigde verblijftijd van het slib in de superkritische reactor om volledige oxidatie van de organische stof te verkrijgen zeer kort, in de orde van grootte van minder dan 1 minuut. Dat betekent dat slechts een zeer kleine reactor nodig is. Echter de bij het oxidatie proces ontstane warmte moet ook worden afgevoerd via warmtewisselaars. Daarvoor is ook een zekere tijd nodig. Ook hier zijn dit weer tijden die zeer kort zijn vergeleken met bijvoorbeeld de verblijftijd van het slib in een anaerobe reactor. Al met al betekent dit dat de omvang van het totale systeem, inclusief warmtewisselaars, zeer beperkt is. Omdat het toch voor de waterwereld een wat sectorvreemde installatie is, en er nauwelijks praktijkervaring met deze installaties bestaat, zullen wel aanvullende eisen moeten worden gesteld aan de operators die deze installatie gaan bedienen.

### **3.2.4 VERGELIJKING SUPERKRITISCHE SLIBOXIDATIE MET SLIBVERBRANDING**

Het superkritische sliboxidatieproces wordt soms beschouwd als alternatief voor slib verbranding. In Tabel 3 wordt, op hoofdlijnen, een vergelijking gegeven tussen superkritische oxidatie en verbranden.



TABEL 3 VERGELIJKING SUPERKRITISCHE OXIDATIE EN VERBRANDING VAN ZUIVERINGSSLIB

	Superkritische oxidatie	Verbranden	Opmerkingen
Praktijkervaring	Zeer gering	Uitgebreid	
Omvang van de installatie	Gering	Groot	
Complexiteit	Beperkt aantal processtappen, maar wel nog weinig ervaring	Groot, maar wel bekende processtappen	Groot aantal afzonderlijke processtappen bij verbranden
Droge stofgehalte van het slib	7 - 20 %	> 25 %	Indien het doel van verbranding niet direct gericht is op maximale productie elektriciteit. Anders is een hoger droge stofgehalte wenselijk
Zuurstoftoevoer	Zuivere zuurstof onder hoge druk (of vloeibaar)	Luchtzuurstof	
Resterend organische stof gehalte in as	0 %	0 %	
Samenstelling vrijkomende gasfase	Zuivere CO <sub>2</sub>	Mengsel van een groot aantal componenten waaronder CO <sub>2</sub>	In principe is de CO <sub>2</sub> terug te winnen uit de gasfase van een verbrandingsproces
Terugwinning fosfaat uit de as	Zeer goed mogelijk	Zeer goed mogelijk	
Resterende vloeistoffase	Nagenoeg volledig schoon	Wasvloeistof rookgasreiniging. Moet nog na-gezuiverd worden	
Winning netto hoeveelheid elektrische energie	In zeer beperkte mate mogelijk	In redelijke mate mogelijk	Rendement elektriciteitsproductie afhankelijk van droge stof gehalte slib
Winning thermische energie	Goed mogelijk	Goed mogelijk	Bij superkritische oxidatie behoeft het slib slechts in beperkte mate te worden geconcentreerd (minimaal circa 7 % droge stof)
Kleinschalige toepassing	Zeer goed mogelijk	Kostentechnisch waarschijnlijk nog niet haalbaar / niet bekend	Er zijn ontwikkelingen in de richting van betaalbare kleine verbranding installaties
Kosten	Circa 20 tot 40% lager dan verbranden		

### 3.2.5 MOGELIJK VERVOLGONDERZOEK

Voordat eventueel een verder onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van superkritische oxidatie van zuiveringsslib wordt overwogen, wordt aanbevolen enkele operationeel zijnde superkritische oxidatie installaties of demonstratiefabrieken te bezoeken. Met name om informatie te verzamelen over corrosieaspecten en het bedrijven van dergelijke installaties (Waterzuiveringsinstallatie City of Orlando; SCFI Group, Cork, Ierland).

## 3.3 SUBKRITISCHE OXIDATIE

### 3.3.1 ALGEMEEN

Slib kan ook worden geoxideerd onder subkritisch omstandigheden. De eigenschappen van subkritisch water verschillen sterk van die van superkritisch water en zijn in feite vergelijkbaar met die van water onder standaard condities van temperatuur en druk. Omdat subkritische oxidatie plaats vindt bij verhoogde temperatuur is er wel een effect van de temperatuur op deze eigenschappen. Subkritische oxidatie, vaak ook natte lucht oxidatie genoemd, is een proces waarbij opgeloste of niet-opgeloste oxideerbare verbindingen in water bij verhoogde temperatuur en druk onder subkritische omstandigheden geheel of gedeeltelijk worden geoxideerd. Het operationele werkgebied van de subkritische natte oxidatie ligt in het

algemeen tussen 120 en 320°C. In principe is dit werkgebied afhankelijk van de toegepaste temperatuurrange onder te verdelen in drie werkgebieden:

- Lage temperatuur gebied (120 tot 200°C),
- Middelhoge temperatuur gebied (200 tot 260°C)
- Hoge temperatuur gebied (260 tot 320°C) (*Maugans and Ellis, 2002*)

Subkritische oxidatie wordt in de praktijk toegepast voor onder andere de behandeling van zuiveringsslib, behandeling van toxisch industrieel afval, zuivering van industriële afvalwaterstromen die toxische organische componenten bevatten en regeneratie van afgewerkte actieve kool (*Kolaczowska et al, 1999*).

Subkritische oxidatie van zuiveringsslib in het lage temperatuur gebied (170 tot 200°C) is in het verleden vaak toegepast voor het conditioneren van zuiveringsslib ten einde de ontwaterbaarheid van het slib te verbeteren.

De afgelopen tien tot twintig jaar is er steeds meer belangstelling gekomen voor het subkritisch oxideren van zuiveringsslib in het middelhoge tot hoge temperatuur gebied (250 tot 290°C). Het additionele doel van een subkritische oxidatie in dit temperatuurgebied is dan gericht op het verkrijgen van een rest slib dat nog maar een geringe hoeveelheid organische koolstofverbindingen bevat en op de mogelijkheden om via dit oxidatieproces ook energie te winnen uit het slib. De verblijftijd van het slib in de subkritische oxidatiereactor ligt in de orde van enkele tientallen minuten tot één à twee uur.

Het proces wordt vaak als een alternatief voor een conventionele slibverbranding beschouwd. Een belangrijk voordeel van subkritische oxidatie in de waterfase is dat de afgassen die vrijkomen bij dit proces minder intensief behoeven te worden na behandeld dan de afgassen van een conventioneel slibverbrandingsproces.

Een karakteristiek aspect van subkritische oxidatie is dat bij hogere temperatuur er geen complete oxidatie van organische stof plaats vindt. Maximaal wordt circa 95% van de organische stof geoxideerd. Volledige oxidatie vindt niet plaats. Het oxidatieproces gaat onder subkritische omstandigheden in het algemeen niet verder dan azijnzuur en mierenzuur. Deze componenten zijn stabiel onder subkritische omstandigheden. Het is mogelijk om door een juiste keuze van de procescondities een vloeistoffase te verkrijgen waarin de opgeloste organische stof voor maximaal 80% uit azijnzuur bestaat (*Shanableh, 2000*). De slibdeeltjes (as) in het effluent van de reactor bevatten nog een geringe hoeveelheid organische stof. De hoeveelheid organische stof hangt af van de toegepaste procescondities en ligt in orde grootte van minimaal 1 à 2%. De deeltjes kunnen gemakkelijk worden afgescheiden.

Zwavelverbindingen worden onder subkritische oxidatie omgezet in sulfaat, organisch gebonden chloor in chlorides, fosforverbindingen in fosfaten, organisch gebonden stikstof in ammoniak. Ammoniak is zeer stabiel onder subkritische omstandigheden en wordt dan ook niet verder afgebroken. Zware metalen worden bij het subkritische oxidatie proces nagenoeg volledig geïncorporeerd in de as. (*Shanableh and Shimizu, 2000*). Een uitzondering vormt Hg. Een zeer belangrijk deel van de Hg komt in opgeloste vorm in het effluent terecht (*Djafer et al. 2000*).

Toepassing van katalysatoren kunnen de efficiëntie van het subkritische natte oxidatie proces sterk bevorderen. Dit komt tot uiting in een hoger omzettingspercentage van de aanwezige organische stof en een snellere reactie. Als katalysator kunnen heterogene katalysatoren maar ook opgeloste katalysatoren zoals twee waardige koperionen of ijzer ionen worden toegepast.

Koperionen komen uiteindelijk als koperoxides of kopercarbonaat in de as terecht (*Levec and Pintar, 2007; F. Luck, 1999*).

Er bestaan diverse typen subkritische oxidatie reactor systemen, al of niet voorzien van katalysatoren (*Kolaczkowskia et al, 1999, Luck, 1999*).

In de volgende paragraaf worden twee toepassingen van subkritische sliboxidatie in het middelhoge tot hoge temperatuurgebied nader besproken. Eén van deze systemen is het VerTech systeem dat een aantal jaren is toegepast op de RWZI Apeldoorn maar waarvan de toepassing inmiddels weer is beëindigd. Het andere systeem is het Athos TM systeem dat wordt toegepast op de Noordelijke AfvalWaterZuiveringsInstallatie in Brussel. Beide installaties zijn subkritische natte oxidatie installaties maar verschillen sterk van elkaar.

### 3.3.2 ERVARINGEN VERTECH

Het VerTech natte oxidatieproces, dat enige tijd is toegepast op de RWZI Apeldoorn, is een oxidatieproces dat plaats vindt in het subkritische gebied. Het VerTech systeem bestaat uit een verticale lange buisreactor, met een totale lengte van circa 1300 m, die in de bodem is geplaatst (*VerTech, 1993; De Bekker and Van den Berg, 1993; De Bekker and Heerema, 1994*). De reactor is opgebouwd uit twee concentrische buizen. De slibslurry en het oxidatiemiddel (zuurstof) worden toegevoerd aan de bovenzijde van de binnen-buis en stromen naar beneden naar de reactiezone. De reactiezone vormt het onderste deel van de binnen-buis en een deel van de buitenbuis. Deze reactorzone heeft een lengte van enkele tientallen meters. In deze reactorzone heerst een druk van circa 100 à 110 atmosfeer. De druk wordt gevormd door de bovenstaande vloeistofkolom. In dit deel van de reactor vindt de natte oxidatie van slib plaats. Hierbij wordt organische stof afgebroken tot koolstofdioxide, water en eenvoudige organische verbindingen waaronder azijnzuur. Overschot aan warmte wordt in deze reactor zone afgevoerd via een warmtewisselaar. Deze warmtewisselaar kan ook gebruik worden bij de opstart van de installatie. Via de annulaire ruimte tussen binnen-buis en buitenbuis stroomt de geoxideerde slibstroom, inclusief het gevormde gas, weer terug naar de bovenzijde van de reactor. De meegevoerde gasstroom bestaat voor een belangrijk deel uit (opgelost) CO<sub>2</sub>. Het effluent dat aan de bovenzijde de reactor verlaat, wordt in een gas-, vloeistof- vastestofscheider (bij matig hoge druk) gescheiden. De afgassen van het natte oxidatieproces zijn nagenoeg volledig vrij van stikstofoxides, dioxines en dibenzofuranen. Ze bevatten echter wel nog een beperkte hoeveelheid koolmonoxide die via een katalytische naverbranding verder kan worden geoxideerd. Daarbij worden eventuele geurstoffen ook mee-verbrand. De afgescheiden slibdeeltjes worden verder ontwaterd in een filterpers waarbij een slib-koek met 50% droge stof wordt verkregen die vervolgens gedroogd wordt.

De resterende effluentstroom is vervuild met acetaten, andere goed biologisch afbreekbare organische verbindingen en ammoniak. Deze effluentstroom wordt gezuiverd via een aerobe zuivering met een nitrificatie/ denitrificatie stap. Het gezuiverde water wordt vervolgens geloosd op de RWZI.

De natte oxidatie reactie moet worden uitgevoerd bij een temperatuur die hoger is dan circa 175°C. Daarna kan de oxidatie reactie zich zelf in stand houden door middel van de productie van reactie warmte. De temperatuur in de reactiezone in de VerTech reactor ligt op een niveau van 260 tot 290°C. Zoals reeds eerder genoemd wordt het overschot aan warmte aan de reactor onttrokken middels een warmtewisselaar. De vloeistofstroom, die via de warmtewisselaar wordt afgevoerd, heeft een temperatuur van circa 260°C en kan gebruikt worden om stoom te produceren voor een turbine waarmee elektriciteit kan worden opgewekt. Het omzettingsrendement van de organische stof in het slib ligt in de ordegrrootte

van 80 à 90%. De verblijftijd van de slibslurry in de oxidatiezone van de reactor ligt in de orde van grootte van enkele tientallen minuten. Het droge stof gehalte van de slibslurry die de reactor in gaat ligt in de orde van grootte van 5%.

De VerTech reactor verschilt in een aantal aspecten van andere natte oxidatiesystemen voor slib. Een typische kenmerk van de VerTech reactor is dat de concentrische buizen functioneren als een ideale tegenstroom warmtewisselaar. Het temperatuurverschil tussen ingaande slibstroom en uitgaande effluentstroom bedraagt slechts enkel tientallen graden. Verder wordt de VerTech reactor gekenmerkt door het feit dat er geen speciale hoge drukpompen behoeven te worden toegepast en dat er ook geen speciaal drukreductie systeem nodig is. De concentrische buizen werken min of meer als communicerende vaten.

De benodigde zuurstof kan boven in de reactor, bij een relatief lage druk, worden ingevoerd en wordt dan met de naar beneden stromende slurry mee getransporteerd naar de reactiezone. Daardoor is het niet nodig zuurstof onder zeer hoge druk in de reactiezone te injecteren.

Het nadeel van het VerTech natte oxidatie systeem is dat het grootste deel van de reactor zich ondergronds bevindt en derhalve minder toegankelijk is voor het oplossen van storingen, calamiteiten of het aanbrengen van eventuele wijzingen in het systeem. Het VerTech natte oxidatiesysteem is een aantal jaren operationeel geweest. Vanwege corrosie/scaling problemen is de installatie na een aantal jaren echter weer uit bedrijf genomen.

### 3.3.3 ERVARINGEN ATHOS TM

Het natte oxidatieproces dat op de Noordelijke AfvalWaterZuiveringsInstallatie in Brussel wordt toegepast, bestaat uit drie opeenvolgende stappen:

- Een thermische drukhydrolyse (TDH),
- Een anaerobe vergisting,
- Een subkritische oxidatie van het slib uit de anaerobe vergister (*Chauzy et al. 2010*).

In deze installatie wordt het slib behandeld van een waterzuiveringsinstallatie met een capaciteit van 1.100.000 i.e. Op basis van droge stof wordt 77 ton slib per dag verwerkt. Het te behandelen slib wordt eerst ontwaterd met centrifuges tot een droge stof gehalte van circa 15% en vervolgens toegevoerd naar de TDH. De TDH bestaat uit een ideaal gemengde reactor en werkt bij een temperatuur van circa 165°C . Het slib uit de vergister met een droge stof gehalte van circa 8% wordt vervolgens toegevoerd aan de natte oxidatiereactor waarin het slib wordt geoxideerd bij een temperatuur van 250°C en een druk van 54 bar. Voor het oxidatieproces in de natte oxidatie reactor wordt zuivere zuurstof (in de vorm van vloeibare zuurstof) gebruikt. Tevens wordt nog een katalysator toegevoegd om de effectiviteit van het oxidatieproces te bevorderen. De verblijftijd van het slib in de oxidatiereactor bedraagt circa 1 uur. De uit de reactor tredende slibslurry wordt gekoeld en vervolgens gescheiden in een gasfase, vloeistof (effluent) en deeltjes. Scheiding van vloeistof en deeltjes vindt plaats in een lamellenseparator. Het slib wordt vervolgens ontwaterd waarna de verkregen deeltjeskoek wordt gedroogd. De warmte die aan de subkritische oxidatiereactor wordt onttrokken, wordt onder andere gebruikt voor opwarming van de ingaande slibstroom en het drogen van de slibkoek.

Het biogas uit de anaerobe reactor wordt gebruikt voor productie van hoge druk stoom nodig voor de TDH en voor opwekking van elektriciteit (1MW elektrisch). De overige kenmerken van dit subkritisch oxidatieproces, zoals vermeld in de betreffende literatuur, kunnen verder als volgt worden samengevat:

- 75 tot 80% van de inkomende slib COD wordt verwijderd (geoxideerd),
- Het totaal organische koolstofgehalte van het behandelde slib (slibdeeltjes) bedraagt (op droge stofbasis) 3 à 5%,
- De uitredende effluentstroom heeft een COD van 12-15 g/l welke zeer goed biologisch afbreekbaar is en voor het grootste deel uit acetaat bestaat,
- Het ammoniak gehalte in het effluent bedraagt 3,0-3,5 g/l,
- De afgescheiden gasfase bestaat hoofdzakelijk uit CO<sub>2</sub> met nog sporen van CO, vluchtige koolwaterstoffen en ammoniak. In een condensor wordt de ammoniak afgescheiden waarna via een oxidatieproces de sporen aan CO en de vluchtige organische componenten worden verwijderd.

### **3.3.4 SAMENVATTING BELANGRIJKSTE RESULTATEN EN CONCLUSIES AANGAANDE SUBKRITISCHE OXIDATIE VAN ZUIVERINGSSLIB**

Op basis van de resultaten verkregen met de VerTech reactor en met de Athos TM reactor kan, samenvattend, worden vastgesteld dat met subkritische oxidatie een resterend slib wordt verkregen met nog slechts een zeer gering gehalte aan organische stof. De uitredende vloeistoffase bevat geen toxische componenten maar nagenoeg alleen biologisch goed afbreekbare COD en NH<sub>3</sub>. De COD is voornamelijk als acetaat aanwezig (concentratie enigszins afhankelijk van de toegepaste procescondities). De afwezigheid van toxische componenten in deze vloeistoffase is het gevolg van het oxidatieproces. Er van uitgaande dat deze uittredende stroom ook gemakkelijk bij hogere temperatuur kan worden afgescheiden, zou winning van NH<sub>3</sub> en vetzuren (acetaat) een optie kunnen zijn om waardevolle componenten te winnen uit deze uittredende stroom. Ook zou nog kunnen worden overwogen om ammoniak af te scheiden en de effluentstroom vervolgens anaeroob te zuiveren waarbij een extra hoeveelheid biogas zou kunnen worden geproduceerd.

Winning van (grote hoeveelheden) elektrische energie uit de thermische energie die vrijkomt bij het natte oxidatie proces, is in feite geen optie. Elektriciteitsproductie via een voorafgaande THD en anaerobe vergisting is aanzienlijk effectiever. In feite is deze constatering vergelijkbaar met die welke ook al is gemaakt voor superkritische oxidatie.

### **3.3.5 VERGELIJKING VAN SUBKRITISCHE OXIDATIE EN SUPERKRITISCHE OXIDATIE**

Het is interessant om het subkritische oxidatieproces te vergelijken met het superkritische oxidatieproces. In Tabel 4 is deze vergelijking op hoofdlijnen weergegeven. Een meer gedetailleerde vergelijking is weergegeven in bijlage 2.

TABEL 4 VERGELIJKING SUBKRITISCHE OXIDATIE VS SUPERKRITISCHE OXIDATIE VAN ZUIVERINGSSLIB

	Superkritische oxidatie	Subkritische oxidatie
Complexiteit installatie	Complexer	Minder complex
Corrosiegevoeligheid	Groot	Minder groot
Operationeel temperatuurgebied	> 374°C	< 374°C
Verblijftijd in de reactor/reactorzone	Seconden / enkele minuten	Enkele tientallen minuten tot enkele uren
Droge stofgehalte slib in ingaande slibstroom	5 - 20%	5 - 8%
Zuurstoftoevoer	Onder hoge druk (of vloeibaar)	Onder relatief hoge druk (of vloeibaar)
Omzettingsrendement organische stof	100%	Circa 95 %, afhankelijk van de procescondities
Resterend organische stof gehalte in as	0%	Circa 3%, afhankelijk van de procescondities
Omzetting organische N-verbindingen	Volledig oxidatie tot N <sub>2</sub>	Oxidatie tot NH <sub>3</sub>
Omzetting organische verbindingen	Volledig omzetting tot CO <sub>2</sub>	Nagenoeg volledige omzetting tot CO <sub>2</sub> . Geringe hoeveelheden vluchtige vetzuren en NH <sub>3</sub>
Terugwinning fosfaat uit de as	Zeer goed mogelijk	Naar verwachting ook goed mogelijk (nog beperkt onderzocht / niet bekend)
Terugwinning zware metalen uit de as	Zeer goed mogelijk	Naar verwachting ook goed mogelijk (nog beperkt onderzocht / niet bekend)
Resterende vloeistoffase	Nagenoeg volledig schoon	Bevat NH <sub>3</sub> en vetzuren Gemakkelijk biologisch te zuiveren
Gasfase	Bestaat volledig uit CO <sub>2</sub> . Nagenoeg volledig zuiver	Bestaat nagenoeg volledig uit CO <sub>2</sub> . Geringe hoeveelheid vetzuren, geurcomponenten, CO en NH <sub>3</sub> Beperkte zuivering nodig
Winning elektrische energie	In beperkte mate mogelijk	In zeer beperkte mate mogelijk
Winning thermische energie	Goed mogelijk	Goed mogelijk
Gedrag Hg	Waarschijnlijk gaat Hg voor een belangrijk deel in oplossing	Hg gaat voor een belangrijk deel in oplossing

### 3.4 SUPERKRITISCHE VERGASSING VAN SLIB

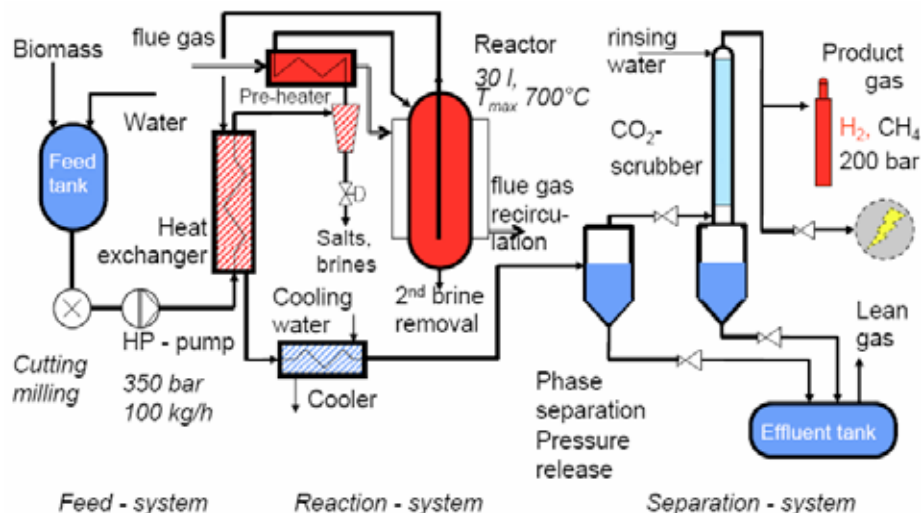
#### 3.4.1 ALGEMENE PROCESBESCHRIJVING

Superkritische vergassing van slib is een proces waarbij de organische stof die aanwezig is in een slibslurry bij een temperatuur boven het superkritisch punt van water, geheel of gedeeltelijk wordt afgebroken tot componenten die kunnen worden afgescheiden als een energierijke gasfase, het syngas. De belangrijkste componenten in dit syngas zijn CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>. Ook bevat de gasfase nog een hoeveelheid CO. Deze energierijke gasfase kan worden gebruikt om elektriciteit te produceren via een gasmotor of gasturbine (in principe ook via een stoom turbine). Bij gebruik van het gas in een gasmotor of gasturbine moet de CO worden verwijderd. Het rendement van een gasmotor of gasturbine is, zeker bij kleinere capaciteiten, in het algemeen hoger dan dat van een stoomturbine.

Waterschap Aa en Maas heeft een voorstudie laten uitvoeren naar de mogelijkheden om superkritische vergassing toe te passen voor winning van elektrische energie uit zuiverings-slib. Voor detail informatie wordt verwezen naar het betreffende rapport. De bevindingen die in dit rapport worden gerapporteerd, zijn hoofdzakelijk gebaseerd op informatie over superkritische behandeling van biomassa. Voor zover kon worden nagegaan is daarbij geen informatie geraadpleegd die specifiek betrekking heeft op de superkritische vergassing van zuiverings-slib. In Figuur 5 is een schema weergegeven van het vergassingsproces zoals dit vermeld is in het (openbaar) rapport van het Waterschap Aa en Maas.

FIGUUR 5

VERGASSINGSPROCES VAN BIOMASSA



Het doel van deze paragraaf is nog eens kritisch te kijken naar dit superkritisch behandelingsproces op basis van de informatie die is verkregen bij het onderzoek aan superkritische oxidatie van zuiveringsslib en de analyse van deze informatie. Daarbij is ook meer specifieke aanvullende literatuur informatie oriënterend geëvalueerd, die is gevonden over superkritische behandeling van zuiveringsslib. Overigens is de gevonden informatie over superkritische vergassing van zuiveringsslib zeer beperkt in vergelijking met de informatie over superkritische oxidatie van slib. Het betreft hier alleen informatie die is verkregen uit laboratoriumonderzoek naar superkritische oxidatie van zuiveringsslib. Voor een belangrijk deel heeft dat laboratorium onderzoek betrekking op mengsels van zuiveringsslib en andere organische stoffen, of op zuiveringsslib waar een katalysator aan was toegevoegd. Op basis van een globale evaluatie van deze aanvullende informatie kan een aantal specifieke conclusies worden getrokken, die, aanvullend op de conclusies van het genoemde Aa en Maas rapport, verder kunnen bijdragen aan een optimale keuze en invulling van het onderzoektraject naar superkritische behandeling van zuiveringsslib. De conclusies zijn:

#### 3.4.1.1 AANTAL LITERATUURREFERENTIES

Het aantal publicaties op het gebied van superkritische vergassing van biomassa is relatief groot. Dit geldt zowel voor de meer fundamenteel georiënteerde publicaties als voor de publicaties die gericht zijn op toepassing van superkritische vergassing in de praktijk. Voor een deel is deze informatie ook van toepassing op de superkritische vergassing van zuiveringsslib. Echter de samenstelling van zuiveringsslib verschilt in het algemeen sterk met die van biomassa. Het as-gehalte van zuiveringsslib is veel hoger dan dat van biomassa. Dat betekent dat de gegevens over superkritische vergassing van biomassa niet zonder meer vertaald kunnen worden naar vergassing van zuiveringsslib.

Het aantal publicaties op het gebied van superkritische vergassing van zuiveringsslib is nog zeer beperkt. Het betreft hier alleen publicaties die betrekking hebben op laboratorium onderzoek of deskstudies. De resultaten met betrekking tot superkritische vergassing van zuiveringsslib, vermeld in de literatuur, zijn vaak summier en niet altijd compleet om een goede evaluatie te kunnen maken. Dit vereist de nodige voorzichtigheid bij het trekken van betrouwbare kwantitatieve conclusies

### 3.4.1.2 SUPERKRITISCH VERGASSEN VAN BIOMASSA IN HET ALGEMEEN

Uit onderzoek naar de vergassing van biomassa komt naar voren dat bij superkritische vergassing een groot aantal procesparameters effect hebben op de samenstelling van het verkregen syngas, de omzettingsgraad van de biomassa in de superkritische reactor en het resterend gehalte aan organische stof in de vrijkomende as. Genoemd kunnen worden onder andere:

- Toegepaste temperatuur. Naarmate deze hoger is verschuift de samenstelling van het syngas meer in de richting van waterstof. De concentratie aan CO in het gas stijgt aanvankelijk met toenemende temperatuur tot een maximale waarde en neemt daarna weer af met een verdere stijging van de temperatuur,
- Verblijftijd van de biomassa in de superkritische reactor. Een langere verblijftijd resulteert in een hogere omzettingsgraad van de organische stof,
- Droge stofgehalte van de biomassa in de toegevoerde slurry. Het droge stofgehalte heeft effect op opbrengst aan biogas en op de samenstelling van het syngas. Een lager droge stofgehalte resulteert in het algemeen in een efficiënter omzettingsproces,
- Snelheid van opwarmen van de biomassa. Snelheid van opwarmen van de biomassa tot de gewenste superkritische temperatuur. Een lage opwarmingsnelheid leidt tot ongewenste reactieproducten zoals teerachtige componenten en resulteert ook in een lagere conversiegraad van de organische stof. Dit is de reden dat in het algemeen een hoge opwarmingsnelheid wenselijk is,
- Toepassen van katalysator. Door toepassing van katalysatoren is het mogelijk het conversieproces in de superkritische reactor in aanzienlijke mate te versnellen en een hogere conversiegraad te verkrijgen. Als katalysatoren kunnen onder andere worden genoemd: kool/actieve kool, kaliumcarbonaat, kaliumhydroxide en edelmetalkatalysatoren.

Bij superkritische vergassing moet de warmte aan de reactor van buitenaf worden toegevoerd. Dit kan via een elektrische verhitting zoals in het Aa en Maas rapport is vermeld of via een standaard warmtewisselaar. Een snellere en mogelijk ook beter controleerbare opwarming is mogelijk door:

- Opwarming tot aan het superkritisch gebied middels warmtewisselaar gevolgd door directe injectie van superkritisch water met bijbehorende hoge temperatuur. Nadeel van deze methode is dat er daarbij tevens een verdunning van de slibslurry plaats vindt,
- Opwarming tot aan het superkritisch gebied middels warmtewisselaar gevolgd door directe injectie van een beperkte hoeveelheid zuurstof. Een beperkt deel van het aanwezige organische stof wordt daarbij geoxideerd en de daarbij vrijkomende warmte zorgt dan voor een snelle temperatuurstijging. Bijkomend voordeel is dat er minder teerproducten ontstaan. Nadeel is dat een deel van de organische stof niet meer beschikbaar is voor syngasproductie,
- Toepassing van geavanceerde warmte uitwisselingstechnieken.

De investeringskosten van een superkritische vergassingsinstallatie worden voor een zeer belangrijk deel bepaald door de investeringen voor warmtewisselaars, de reactor en de apparatuur voor reiniging van het syngas.

### 3.4.1.3 SUPERKRITISCH VERGASSEN VAN ZUIVERINGSSLIB

Bij vergassingstemperaturen in de orde van grootte van 400 tot 550° C en verblijftijden van het slib in de superkritische reactor van enkele tientallen minuten wordt een vloeistof verkregen die nog sterk vervuild is. De vloeistof bevat nog toxisch componenten zoals fenolen. De organische stof in het slib wordt bij deze temperatuur en verblijftijd slechts ten dele omgezet waardoor de uiteindelijk geproduceerde as nog relatief veel (organische) koolstof



bevat. Naarmate de temperatuur hoger is, is in het algemeen ook de conversiegraad van de organische stof hoger en is het resterend koolstof/char gehalte in de as lager.

Bij een vergassingstemperatuur van 800°C wordt voor primair slib (circa 20% slib droge stof) een omzettingpercentages van 100% vermeld in de literatuur. De slibverblijftijd in de superkritische reactor bedroeg daarbij circa 15 minuten. Dit percentage is gemeten middels experimenten op laboratorium schaal. Voor lagere slibconcentraties kan worden volstaan met een kortere verblijftijd.

Het effect van het slib droge stofgehalte op de conversiegraad van de slib organische stof bij superkritische vergassing en de vervuiling van de resterende water fase is vrij groot. Naarmate het watergehalte van het slib lager is, neemt de conversiegraad toe en de vervuiling van de resterende waterfase af. Dit komt ook overeen met de resultaten die in het algemeen worden gevonden voor de superkritisch oxidatie van biomassa.

De samenstelling van de gasfase die bij superkritische oxidatie van zuiveringsslib wordt verkregen, is sterk afhankelijk van een groot aantal procesfactoren. Ook dit correspondeert met hetgeen is gevonden voor superkritische vergassing van biomassa. Met deze sterke variatie moet rekening worden gehouden bij het gebruik van syngas in gasmotoren.

Op basis van de ervaringen met superkritische vergassing van biomassa en van zuiveringsslib, zoals vermeld in de literatuur, is de verwachting dat voor een behandeling van het zuiveringsslib in een superkritische reactor volgens het concept in het Aa en Maas rapport het maximaal toelaatbare slibdroge stof gehalte in de slurry in de orde van grootte van 12% bedraagt in plaats van 24%, zoals aangenomen wordt in het Aa en Maas rapport. De consequentie hiervan is dat aanzienlijk meer energie nodig is voor de verhitting van het slib en de netto productie aan elektrische energie die met de superkritische vergassingsinstallatie kan worden verkregen, lager is.

Het slibdroge stofgehalte en vervuilingsgraad van de verkregen vloeistof en gasfase heeft een zeer sterk effect op netto elektriciteitsproductie. Naarmate het slibdroge stof gehalte, dat toelaatbaar is in de superkritische reactor, lager is en de verkregen vloeistof fase en gasfase sterker vervuild zijn is de netto elektriciteitsproductie lager.

P-verbindingen worden bij de superkritische vergassing van zuiveringsslib omgezet in fosfaat en voor het grootste deel geconcentreerd in de vaste stof fractie. Dit percentage neemt toe met toenemende temperatuur. Een beperkt deel van het fosfaat blijft in opgeloste toestand in de vloeistoffase.

#### **3.4.1.4 SAMENVATTENDE CONCLUSIES MET BETREKKING TOT SUPERKRITISCHE VERGASSING VAN ZUIVERINGSSLIB**

Uit het beknopt literatuuronderzoek naar de superkritische vergassing van zuiveringsslib kan worden geconcludeerd dat de conversiegraad van de organische stof in syngas groter is naarmate de superkritische vergassingstemperatuur hoger is, de opwarmnelheid hoger is en het droge stofgehalte van de slibslurry lager is. Bij deze procescondities is ook de vervuilinggraad van de verkregen gas- en vloeistoffase het geringst. Echter naarmate het droge stof gehalte in van de ingaande slibslurry lager is, is ook de netto elektriciteitsproductie geringer.

De voorafgaande conclusies pleiten ervoor om bij de verdere ontwikkeling van een superkritisch vergassingsproces voor slib eerst een aantal gerichte experimenten op laboratorium schaal uit te voeren en aan de hand van de resultaten hiervan nog eens de haalbaarheid van het superkritisch vergassingsproces door te rekenen en te vergelijken met de alternatieve systemen voor de productie van elektrische energie.

#### 3.4.2 STAND DER TECHNIEK

Behalve laboratoriumschaal testen zijn er geen ervaringen met het superkritisch vergassen van zuiveringsslib. De techniek wordt derhalve als zeer prematuur aangemerkt.

#### 3.4.3 RELEVANTE ONDERZOEKASPECTEN

Om tot een succesvolle implementatie van superkritische vergassing op RWZI schaal te komen dient over de volgende issues, zoals ook beschreven in het Aa en Maas rapport, meer duidelijkheid verkregen te worden:

- Het maximaal toepasbare droge stof (DS) gehalte van de slib. Hoe hoger het DS gehalte hoe hoger de netto energieopbrengst van het proces is. Het Aa en Maas rapport gaat er van uit dat het slib met een DS gehalte van 24% in de reactor gebracht kan worden, waardoor er een positieve energieopbrengst is. In het geval dat het slib met een DS gehalte van 6% in de reactor gebracht wordt is de energieopbrengst van het proces negatief. Andere literatuur, die betrekking heeft op zuiveringsslib, geeft een indicatie dat het DS gehalte maximaal circa 12% kan zijn. Daarbij moet echter wel aangetekend worden dat het hier experimenten betreft op kleine schaal die al in een vroeg stadium aanleiding geven tot verstoppingsproblemen.,
- Neerslag gedrag zouten in de reactor, warmtewisselaars en andere installatie onderdelen. Voorkomen moet worden dat de zouten op plaatsen neerslaan waar dit kan leiden tot verstoppingen en scaling. In de geraadpleegde literatuur over superkritische vergassing van slib komt nog niet duidelijk naar voren hoe dit eventuele probleem voorkomen kan worden,
- Warmteoverdracht in de overgangsfase sub/super kritisch water. Een afkoelende subkritisch wordende stroom in tegenstroom met een superkritisch wordende stroom zal onder bepaalde condities vrijwel geen temperatuurverschil ervaren waardoor er daardoor een slechte warmteoverdracht plaatsvindt,
- De mogelijke aanwezigheid van zware metalen (Hg) in het gevormde productgas,
- De mogelijke aanwezigheid van  $H_2S$ ,  $NH_3$ , teerproducten, in productgas,
- Verwerking van het afvalwater. Het afvalwater uit een superkritische vergassingsinstallatie bevat nog veel verontreinigingen vanwege de niet volledige omzetting van de organische stof in het slib. Het na-schakelen van een superkritische oxidatie stap zou een oplossing kunnen bieden evenals het reinigen van het afvalwater,
- De opschaling van het proces van lab schaal naar demonstratie schaal,
- Toepasbaarheid van het productgas in een gasmotor WKK en de eisen die aan de gas-kwaliteit gesteld worden in het kader van het goed functioneren van de gasmotor en het behalen van de vereiste rookgasemissies (onder andere het probleem van CO bevattend slibgas),
- Winning van fosfaat uit de verkregen as en verder hergebruik van deze as.

## 4

# Globale Energieopbrengst bij Superkritische Oxidatie en Superkritische Vergassing

## 4.1 Algemene uitgangspunten energieopbrengstberekening

Voor de algemene uitgangspunten van de energiebalans zullen de uitgangspunten het Aa en Maas rapport gehanteerd worden. Omdat het hier om een globale inschatting van de elektriciteitsproductie gaat is er voor gekozen om 1 variant door te rekenen. De gekozen variant is de actief slib installatie zonder slibgisting. De belangrijkste parameters staan in tabel 5.

TABEL 5

ACTIEF SLIB PARAMETERS

	Actief slib voor slib gisting
Slib (kg ds/d)	5.477
Chemisch slib (kg ds/d)	922
Organische stof afgevoerd (kg ds/d)	3.297
Asgehalte	40%
kW HHV in slib (23 MJ/t dos)	878
DS gehalte na ontwatering	24%

Voor de massa- en energiebalans zijn met name de hoeveelheid slib (5.477 kg ds/d) en de energie-inhoud van het slib (878 kW) van toepassing.

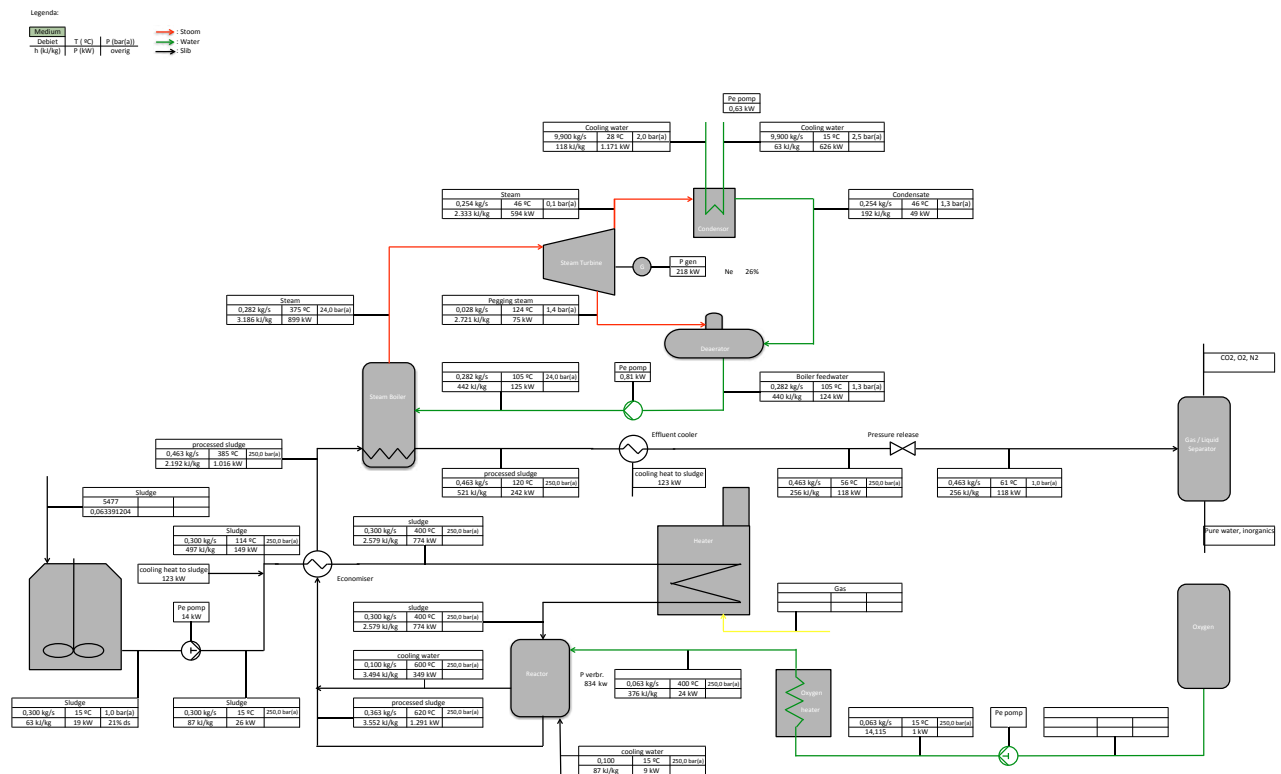
## 4.2 Superkritische Oxidatie

### 4.2.1 Massa- en Energiebalans

De massa- en energiebalans van superkritische oxidatie is opgesteld aan de hand van het globale processchema van de AquaCritox installatie dat ook in het Aa en Maas rapport is vermeldt. Door middel van algemene energetische berekeningen is de theoretische elektriciteitsproductie bepaald voor de situatie dat de hoogwaardige restwarmte die ontstaat in het superkritische oxidatie proces, door middel van een warmtewisselaar omgezet wordt in stoom. De geproduceerde stoom wordt vervolgens in een stoomturbine omgezet in mechanische energie, die vervolgens in een generator omgezet wordt in elektrische energie. De massa en energiebalans is in Figuur 6 opgenomen en tevens in een groter formaat opgenomen in bijlage 1.

FIGUUR 6 MASSA- EN ENERGIEBALANS SUPERKRITISCHE OXIDATIE

## Process flow diagram &amp; warmte balans



Uit de massa en energiebalans volgt dat er met superkritische oxidatie van 5.477 kg ds/d aan zuiveringsslib bruto 5.232 kWh/d elektrische energie geproduceerd kan worden. Dit komt neer op een continue vermogen van 218 kW. Van deze bruto elektriciteitsproductie dient het elektriciteitsverbruik van alle benodigde pompen en het elektriciteitsverbruik voor de productie van zuivere zuurstof nog afgetrokken te worden. Het verbruik van de pompen in de installatie bedraagt circa 18 kW. Het verbruik voor zuurstof productie en voeding aan de reactor, varieert, afhankelijk van de gekozen zuurstof productie variant, tussen 164 kW en 194 kW. De netto elektriciteitsproductie van het natte oxidatieproces varieert daardoor tussen 6 en 36 kW.

Om de energiebehoefte voor de productie van zuivere zuurstof te vermijden, kan overwogen worden om de reactor met omgevingslucht te voeden. De benodigde hoeveelheid gas (lucht) die aan de reactor toegevoerd wordt is dat geval vijf maal hoger dan in het geval van zuivere zuurstof, aangezien lucht 21% zuurstof bevat.

Voeding met lucht zuurstof resulteert echter niet in een hogere netto elektriciteitsproductie omdat de benodigde energie voor de compressie van de lucht vijf maal hoger is dan de energie die benodigd is om zuivere zuurstof van omgevingsdruk te comprimeren naar de reactor druk. Het benodigde elektrische vermogen voor de compressie van lucht bedraagt circa 250 kW.

We kunnen daarom concluderen dat met het superkritisch oxideren van zuiveringsslib nauwelijks netto elektriciteit te produceren is.

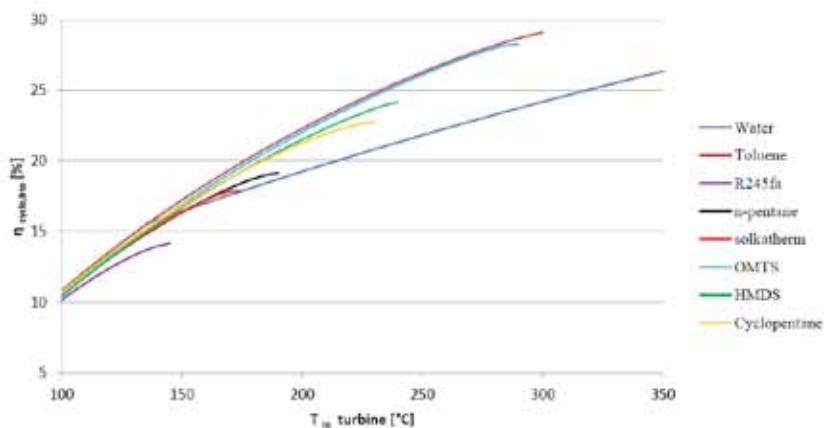
## 4.2.2 OPTIMALISATIE MOGELIJKHEDEN

### 4.2.2.1 ORC

In de energietechniek vindt de toepassing van Organic Rankine Cycles (ORC) steeds meer plaats. Het specifieke voordeel van een ORC ten opzichte van een Stoom / Water Rankine cyclus is dat met een ORC bij lagere temperaturen een hoger netto cyclus rendement behaald kan worden. Dit wordt met name veroorzaakt doordat bij een juiste keuze van het werkmEDIUM er minder verdampingswarmte benodigd is. In een Rankine cyclus wordt de verdampingswarmte in de condensor afgevoerd en resulteert daardoor in een energieverlies voor de cycle. Hoe minder verdampingsenergie afgevoerd hoeft te worden, hoe hoger het rendement van de cyclus kan zijn.

In Figuur 7 is het theoretisch (bruto) rendement van ORC bij verschillende media weergegeven.

FIGUUR 7 THEORETISCH BRUTO RENDEMENT ORC



Uit Figuur 7 blijkt dat ORC met name in het gebied tussen 150°C en 300°C een verbeterd cycluserendement kan behalen. Aangezien de warmte afvoer van een superkritisch oxidatie proces op een hogere temperatuur plaatsvindt, in de berekende energiebalans op 375°C maar na optimalisatie waarschijnlijk rond de 450°C, is niet te verwachten dat door middel van het toepassen van ORC een substantiële verbetering van het netto rendement te behalen valt.

### 4.2.2.2 VOORSCHAKELN VAN THERMISCHE DRUKHYDROLYSE EN VERGISTER

Het is in principe mogelijk om het elektrisch energierendement van het superkritisch sliboxidatie proces sterk te verhogen door middel van een combinatie van thermische drukhydrolyse en anaerobe vergisting als voorbehandelingsstap, gevolgd door superkritische oxidatie van het resterende slib.

Technisch gezien is deze route zeer goed mogelijk. Aangenomen wordt daarbij dat door middel van een thermische drukhydrolyse in combinatie met een anaerobe vergisting circa 50% van de in het slib aanwezige organische stof kan worden omgezet in biogas. Ten behoeve van de thermische drukhydrolyse is een beperkte slib-concentrerings nodig, tot circa 15%. Ook na de anaerobe vergisting is een beperkte slib-concentrerings nodig, bijvoorbeeld tot een slibdroge stof gehalte van 10 à 15%. Dit slib wordt toegevoerd aan de superkritische oxidatiereactor waar een volledige oxidatie van de resterende slibdroge stof plaats vindt. Bij dit oxidatieproces wordt heet water verkregen dat kan worden benut voor stoomopwekking. Deze stoom kan gedeeltelijk worden benut voor de slibverwarming in de TDH en gedeeltelijk voor opwekking van elektriciteit. Ook het biogas kan worden benut voor elektriciteitsproductie middels

een gasmotor. Daarbij kan een elektrisch rendement van circa 40% worden verkregen. De vrijkomende warmte kan eventueel gebruikt worden voor opwarming van het slib dat wordt toegevoerd aan de thermische drukhydrolyse.

Vergelijking van de netto elektriciteitsproductie middels volledige superkritisch oxidatie van slib en de elektriciteitsproductie ingeval van een combinatie van TDH, anaerobe vergisting en superkritische oxidatie levert, zeer globaal, het volgende resultaat op:

- Superkritische oxidatie, conform de in paragraaf 5.2.1 beschreven energiebalans:
  - Continue vermogen elektriciteitsproductie: 218 kW,
  - Verbruik voor zuurstof toevoer: 164 kW,
  - Verbruik pompen: 18 kW,
  - Netto elektriciteitsproductie: 36 kW.
  
- TDH, anaerobe vergisting en superkritische oxidatie:
  - Biogasproductie 50% van de organische stof. Indien we aannemen dat dit 50% van de energetische waarde in het slib vertegenwoordigd zal het biogas 439 kW (HHV) bevatten, wat overeenkomt met circa 390 kW (LHV),
  - De gasmotor zet het biogas met een rendement van 40% om in elektrische energie. Uit de 390 kW (LHV) zal dus 156 kW geproduceerd worden,
  - De resterende energie-inhoud van het slib zal middels superkritische oxidatie omgezet worden in elektrische energie. Als we het superkritische oxidatie proces recht evenredig met de verminderde energie inhoud afschalen, zal de superkritische oxidatie 109 kW produceren (50% van 218 kW),
  - Het zuurstof verbruik van het superkritische oxidatieproces zal ook recht evenredig met de verminderde energie-inhoud teruglopen (aanneme). De resulterende energie input voor zuurstof productie bedraagt dan 82 kW (50% van 164 kW),
  - Het elektriciteitsverbruik van de overige randapparatuur van het superkritische oxidatieproces veronderstellen we gelijk, dat wil zeggen 18 kW,
  - De netto elektriciteitsproductie bedraagt dan: 156 kW (gasmotor WKK) + 109 kW (SKO stoomturbine) – 82 kW (zuurstofproductie) – 18 kW (SKO randapparatuur) = 165 kW.

Op de meeste rioolwaterzuiveringen waar slibverwerking plaatsvindt, wordt het slib vergist en het geproduceerde biogas middels een gasmotor omgezet in elektrische energie. Bij veel van deze zuiveringen vinden ook initiatieven plaats om een TDH te installeren. Het superkritische oxidatie proces moet daarom in deze context beschouwd worden, dus het na-schakelen van een superkritisch oxidatie proces achter een reeds bestaande slibverwerking met slibgisting en TDH.

In vergelijking met een slibverwerkingsproces met alleen TDH en slibgisting vindt er door toevoeging van superkritische oxidatie netto 9 kW extra elektriciteitsproductie plaats. In deze situatie vindt er echter geen afvoer van slib naar een eindverwerker plaats, zodat er gesteld kan worden dat met deze procesopzet het rest slib, met een kleine energiewinst, volledig verwerkt kan worden. Een vergaande slibontwatering, zoals nodig is voor de afzet van slib naar een eindverwerker is niet nodig.

Samenvattend kan geconcludeerd worden:

- Technisch gezien zijn de processen TDH, anaerobe vergisting en superkritische oxidatie goed met elkaar te combineren. Bij een batchgewijs werkende TDH kan eventueel ammoniak via strippen van de hete slibslurry worden teruggewonnen,
- TDH in combinatie met vergisting en superkritische oxidatie levert, netto gezien, aanzien-

lijk meer elektrische energie op dan alleen superkritische oxidatie,

- Ten opzichte van TDH met slibgisting levert de toevoeging van superkritische oxidatie een kleine netto verbetering van de elektriciteitsproductie. Het voordeel in deze situatie is dat het rest-slib volkomen energieneutraal verwerkt wordt,
- De voordelen van superkritische oxidatie alleen (nauwelijks verontreinigde gasfase en vrijkomende vloeistofstroom) blijven behouden,
- De verwachting is dat de combinatie van TDH, anaerobe vergisting en superkritische oxidatie echter duurder is dan superkritische oxidatie alleen.

#### **OPMERKING:**

In het algemeen is een thermische drukontsluiting er primair op gericht om een hogere biogasproductie te kunnen verkrijgen in het anaerobe vergistingsproces. De hogere biogasproductie geeft ook een extra reductie van de organische stof die in het slib aanwezig is. Naast een hogere biogas productie blijkt echter ook de mechanische ontwatering van het vergiste slib te verbeteren. Beide factoren resulteren bij conventionele slibverwerking in een extra sterke reductie van de hoeveelheid nat af te voeren slib-koek waardoor de transportkosten en de verdere verwerkingskosten van het slib aanzienlijk dalen. In feite is het positieve effect van de lagere hoeveelheid slib die hoeft te worden afgevoerd, veel groter dan het positieve effect van de grotere hoeveelheid biogas die wordt geproduceerd. Bij superkritische oxidatie van slib is de betere ontwaterbaarheid minder relevant en vervalt voor een deel het voordeel van de veel lagere transport en afzetkosten van het slib. Overigens is een goede ontwaterbaarheid na de slibgisting ook van belang voor de aansluitende superkritische oxidatie.

### **4.3 SUPERKRITISCHE VERGASSING**

#### **4.3.1 MASSA- EN ENERGIEBALANS**

Voor de massa- en energiebalans van superkritische vergassing verwijzen wij naar het rapport van Aa en Maas. De belangrijkste conclusies uit dit rapport zijn:

- Onder de uitgangspunten, zoals ook gehanteerd in paragraaf 5.2, te weten: Slib uit een actief slib zuivering en 878 kW HHV energetische inhoud, kan met een superkritisch vergassingsstelsel 215 kW elektrische energie geproduceerd worden,
- Deze energie productie is alleen mogelijk indien het slib vooraf ontwaterd wordt tot een droge stof gehalte van 24%. Indien het slib een met een droge stof gehalte van 6% aan de reactor toegevoerd wordt, is de elektriciteitsproductie 8 kW negatief. Dit wordt veroorzaakt doordat er veel (elektrische) energie aan de reactor toegevoerd moet worden om het slib op de reactie temperatuur te brengen,
- Er wordt veronderstelt dat het productgas in een gasmotor met een rendement van 40% omgezet kan worden in elektrische energie. Wij achten deze aanname aan de hoge kant, aangezien het laag calorische gas een negatieve invloed heeft op het rendement van de gasmotor.

#### **ALGEMENE CONCLUSIE:**

De theoretische netto elektriciteitsopwekking met een superkritische vergassingsinstallatie ligt beduidend hoger dan met een superkritische oxidatie installatie. Het grote verschil tussen de netto elektriciteitsproductie wordt veroorzaakt door de energie die benodigd is om zuurstof aan het superkritische oxidatie proces toe te voeren. Wel moet opgemerkt worden dat de netto elektriciteitsproductie van het superkritische vergassingsproces zeer gevoelig is voor het droge stof percentage van de ingangsstroom.

#### 4.3.2 OPTIMALISATIE MOGELIJKHEDEN

Zoals eerder genoemd is het superkritische vergassingsproces zeer gevoelig voor het droge stof percentage in de ingangsstroom. In het rapport van Aa en Maas wordt gesteld dat het slib met een d.s. gehalte van 24% in de reactor gevoerd kan worden. Deze aanname vereist verder onderzoek.

De gevoeligheid voor het d.s. gehalte van de invoerstroom wordt veroorzaakt door het verschil in ingaande slibtemperatuur en de temperatuur van het verwerkte slib. Hierdoor wordt er minder energie aan de installatie toegevoerd dan dat er in het verwerkte slib afgevoerd wordt. Dit verschil moet met hoogwaardige energie, zoals elektrische energie in het reactorvat toegevoerd worden.

Het proces kan daarom geoptimaliseerd worden door:

- Het droge stof gehalte op te voeren. Het totale debiet door de installatie wordt hierdoor verminderd, waardoor er bij een gelijkblijvend temperatuurverschil tussen invoer uit uitgangsstroom, minder energie verloren gaat. Het droge stof gehalte waar in het Aa en Maas rapport mee gerekend wordt is echter al aan de hoge kant en het ligt niet in de verwachting dat dit verder opgevoerd kan worden,
- Het temperatuurverschil tussen de ingang- en uitgangsstroom wordt gereduceerd. Dit kan bewerkstelligt worden door een betere warmte uitwisseling te bereiken. Hierdoor kan met name bereikt worden dat met gelijkblijvende efficiëntie het droge stof gehalte van de ingangsstroom verlaagt kan worden.

##### 4.3.2.1 COMBINATIE SUPERKRITISCH VERGASSEN MET SUPERKRITISCHE OXIDATIE ALS NABEHANDELING

Behalve een energetische optimalisatie zoals eerder beschreven kan het proces ook proces technisch geoptimaliseerd worden door een combinatie van superkritische vergassing, gevolgd door superkritische oxidatie als nabehandlingsstap om eventueel specifieke problemen van superkritische slibvergassing, zoals een sterk vervuilde vloeistoffase, op te lossen.

Bij superkritische vergassing bij 500 à 600°C wordt de organische stof van het slib voor het grootste gedeelte omgezet in syngas. Dit syngas kan worden gebruikt voor de productie van elektrische energie middels een gasmotor of gasturbine. Op deze wijze kan de energie-inhoud van de organische stof van het slib voor een belangrijk deel worden omgezet in elektriciteit. De ervaringen met superkritische vergassing van zuiveringsslib zijn echter zeer beperkt. Op basis van deze beperkte ervaringen en de ruime ervaringen die men heeft op het gebied van de superkritische vergassing van biomassa kunnen een aantal problemen worden verwacht bij de superkritische vergassing van zuiveringsslib:

- Aankoeken, scaling, verstopping in de superkritische reactor. Deze verschijnselen zijn min of meer inherent aan een vergassingsproces, maar worden mogelijk nog versterkt door de wijze van slibverwarming. In de Aa en Maas studie is het voorstel om een elektrische verwarming via de wand van de superkritische reactor toe te passen. De mate waarin aankoecken, scaling, verstoppingen zich kunnen voordoen hangt onder andere af van de snelheid van verwarming, het uiteindelijke temperatuurniveau van het superkritisch vergassingsproces en de tijd dat het zuiveringsslib op dit temperatuurniveau gehandhaafd blijft,
- De verkregen gasfase is naar verwachting relatief sterk vervuild, onder andere met ammoniak en teercomponenten. Ook is de verwachting dat het gas een geringe hoeveelheid CO bevat. Toepassing in een gasmotor vereist een intensieve syngasbehandeling. Ook de afgassen van de syngasmotor moeten intensief worden behandeld,



- De afgescheiden vloeistoffase die de superkritische vergasser verlaat, is vervuild met organische verbindingen, waarvan sommige mogelijk ook toxisch zijn, en ammoniak en moet verder intensief worden gezuiverd voordat lozing op de RWZI plaats vindt,
- Er is op de RWZI extra capaciteit nodig om deze vloeistoffase verder na te behandelen,
- De as die wordt afgescheiden bevat naar verwachting nog een zekere hoeveelheid organische stof die mogelijk problemen kan opleveren bij de verdere verwerking van deze as. Met name wat de terugwinning van fosfaten betreft,
- Naarmate de opwarmingssnelheid van het slib in de superkritische reactor hoger is, het uiteindelijke temperatuurniveau hoger is en de behandeldingsduur op dit temperatuurniveau langer is, zijn bovengenoemde problemen geringer.

De vraag kan worden gesteld of de vuile vloeistoffase en de nog niet volledig geoxideerde organische stof in de slibdeeltjes, die uit de superkritische vergassingsreactor worden afgescheiden, middels een superkritisch oxidatieproces zodanig kunnen worden na behandeld dat een schone vloeistoffase kan worden verkregen en een deeltjesfractie die nagenoeg vrij is van organische componenten. Bij de vraag hoe een superkritisch oxidatie proces na-geschakeld kan worden en of een dergelijke na-schakeling zinvol is kan worden, spelen een aantal overwegingen een rol:

- Voordat de vloeistof en deeltjesfase, die een superkritische vergassing hebben ondergaan via een superkritische oxidatieproces, verder kunnen worden gezuiverd, moet eerst de gasfase (syngas) worden afgescheiden. Deze afscheiding kan niet plaats vinden in het superkritische gebied en moet dus plaats vinden bij een temperatuur beneden de kritische temperatuur van water, 374° C. Indien de afscheiding van de gasfase bij hoge temperatuur, (maar beneden de superkritische temperatuur), plaats vindt, zal de gasfase ook relatief veel waterdamp en vluchtige componenten uit de vloeistof fase bevatten. Dit betekent dat een intensiever zuiveringsproces voor de gasfase nodig is om deze geschikt te maken voor toepassing in een gasmotor. Indien de syngas afscheiding plaats vindt bij lagere temperatuur, eventueel bij kamertemperatuur, dan zal de gasfase niet extra verontreinigd worden, maar moet de gehele vloeistof slurry die de superkritische reactor verlaat worden gekoeld,
- Om de vloeistoffase weer op een superkritisch niveau te brengen, nodig voor de superkritische oxidatie, zal extern warmte moeten worden toegevoerd. In principe zou dat kunnen via een tegenstroomwarmtewisselaar met aan een zijde de slurry die de superkritische vergasser verlaat en aan de andere zijde de waterige vloeistofstroom met de slibdeeltjes waaruit de gasfase is afgescheiden. In het superkritisch gebied moet dan nog zuivere zuurstof worden toegevoerd om het superkritisch oxidatieproces te laten plaatsvinden. Dat betekent overigens dat er ook nog voldoende organische stof in de slurry aanwezig moet zijn. Daarna moet deze slurry weer worden afgekoeld. De daarbij vrijkomende warmte kan weer voor opwarming worden benut.

Een belangrijk aspect bij de bovengeschetste nabehandeling middels een superkritisch oxidatie proces is de toepassing van warmtewisselaars en de juiste regeling van temperatuur. Dit brengt uiteraard extra kosten met zich mee, naast de kosten van de superkritische oxidatie. Bij de reiniging van het afgescheiden syngasfase ontstaat een kleine waterstroom die waarschijnlijk sterk vervuild is met onder andere teerproducten en ammoniak. Het is in principe mogelijk deze vervuilde waterstroom weer op te mengen in de vloeistofslurry die voor nabehandeling naar een superkritische oxidatiereactor wordt gestuurd. Dit bespaart een verdere reiniging van deze stroom op de RWZI.

Voor een technisch/economische analyse om vast te stellen in welke mate deze combinatie voordelen biedt ten opzichte van een standaard systeem waarbij alleen superkritische vergassing wordt toegepast, zijn meer gedetailleerde gegevens nodig over de samenstelling van het syngas, en de vloeistoffase.

# 5

## VERGELIJKING VAN SUPERKRITISCHE SLIBVERWERKING MET CONVENTIONELE SLIBVERWERKING

### 5.1 MOGELIJKHEDEN TOT GRONDSTOFWINNING

In bijlage 3 is een korte beschouwing en evaluatie gegeven over de mogelijkheden van terugwinning van grondstoffen uit zuiveringsslib bij de drie typen processen die in dit rapport zijn beschreven en geëvalueerd. Deze processen zijn:

- Superkritische oxidatie,
- Superkritische vergassing.

Daarnaast wordt, oriënterend, ook een evaluatie gegeven van de mogelijkheden van terugwinning van grondstoffen uit zuiveringsslib bij:

- Conventionele vergassing,
- Verbranding (met energierugwinning).

Ook combinaties van deze processen onderling of combinaties van deze processen met een thermische drukhydrolyse (TDH), gevolgd door winning van biogas via anaerobe vergisting van het thermische gehydrolyseerde slib, worden daarbij in beschouwing genomen.

Onder grondstoffen wordt daarbij verstaan:

- thermische energie (in de vorm van warmte van een hoog of laag temperatuur niveau),
- elektrische energie,
- $PO_4$  (of P in het algemeen),
- $NH_3$ ,
- syngas (gericht op waardevolle producten),
- $CO_2$ ,
- vluchtige vetzuren,
- zware metalen.

In Tabel 6 zijn de resultaten van deze beknopte evaluatie samengevat.

De winning van energie is hierin niet vermeld omdat een kwantitatieve onderbouwing veel meer toelichting vraagt.

TABEL 6 TERUGWINNINGSMOGELIJKHEDEN BIJ VERSCHILLENDE PROCESSEN VAN ZUIVERINGSSLIB

	Fosfaat (of P)	NH <sub>3</sub>	Syn gas	Vet zuren	CO <sub>2</sub>	Zware metalen	Opmerkingen
Superkritische Oxidatie	+++		-		++	+++	Veel elektrische energie nodig
Superkritische oxidatie +TDH / AN	+++	+	-		++	+++	Elektrische energie nodig
Subkritische oxidatie	++	+++	-	+++	++	++	Veel elektrische energie nodig
Subkritische oxidatie +TDH/AN	++	+++	-	++	++	++	Elektrische energie nodig
Superkritische vergassing	++	++	-			++	Nog veel onderzoek nodig om belangrijke knelpunten op te lossen. Energie nodig voor de behandeling van de uitredende water- en gasstroom
Superkritische vergassing + superkritische oxidatie	+++	+	-			+++	Nog veel onderzoek nodig
Conventionele vergassing	++	++	-			++	Veel thermische energie nodig voor droogproces
Conventionele vergassing +TDH / AN	++	++	-			++	Thermische energie nodig voor droogproces
Verbranding (+energie-winning)	+++		-			+++	Veel energie nodig voor droogproces

Verklaring: +++ hoog ++ middelhoog + laag - niet of niet van toepassing (of negatief)

## 5.2 WINNING VAN ENERGIE

Om ter plekke van de RWZI netto elektrische energie te produceren uit zuiveringsslib komt in principe een viertal processen in aanmerking:

- verbranden,
- conventioneel vergassen,
- superkritisch vergassen,
- superkritisch oxideren.

Allen voorzien van systemen voor energieopwekking.

Het ontwikkelingsstadium van deze processen en de ervaring met de verwerking van zuiveringsslib zijn zodanig verschillend dat op dit moment in feite alleen verbranding kan worden toegepast in de praktijk. In het kader van het vaststellen van nieuwe kansrijke ontwikkelingen is het zinvol om deze processen met elkaar te vergelijken. In Tabel 7, Tabel 8 en Tabel 9 is een poging gedaan om deze vergelijking op hoofdlijnen te maken, gebaseerd op beperkte informatie over de innovatieve processen.

### 5.3 ENERGETISCHE VERGELIJKING

De in de vorige paragrafen vergeleken methoden om zuiveringsslib om te zetten in elektrische energie worden in Tabel 1 op energetische aspecten vergeleken:

TABEL 7 ENERGETISCHE VERGELIJKING PROCESSEN ZUIVERINGSSLIB

	Verbranding	Conventioneel Vergassen	Superkritische Oxidatie	Superkritische vergassing volgens AA en Maas rapportage
% droge stof ingaand	30%	90%	7 – 20%	24% Bij lager %ds neemt netto energie productie snel af
Slibaanvoer (kW HHV)	878	878	878	878
Benodigde externe warmte (kWth)	0	350	0	55 (elektrisch, meegenomen in netto energieopbrengst)
Bruto Elektriciteitsproductie (kWe)	125	220	218	304
Netto Elektriciteitsproductie (kWe)	120	215	Maximaal 36 kW	215
Warmte productie (kWth, °C)	0	0	Hoger als genoeg genomen wordt met minder elektriciteit	412 kWth te gebruiken voor indampen zoutslurry en strippen CO <sup>2</sup>
Rendement Elektriciteit productie (kWe netto / kW HHV slib)	14%	24%	4%	24%

De in Tabel 7 genoemde waarden zijn afgeleid van eerdere onderzoeken naar verbranding en vergassing van zuiveringsslib. Voor een uitgebreide analyse van het conventioneel vergassen van zuiveringsslib wordt verwezen naar Stowa publicatie 2013-15 'Economische haalbaarheid van vergassing van zuiveringsslib voor de Nederlandse situatie'.

### 5.4 EVALUATIEMATRIX

In Tabel 8 is een evaluatiematrix weergegeven gebaseerd op de gegevens uit het rapport. Hiermee wordt inzichtelijk gemaakt welke aspecten voordelig en welke aspecten minder voordelig uitpakken bij de diverse mogelijkheden voor het omzetten van zuiveringsslib.

TABEL 8 EVALUATIEMATRIX

	Energetisch rendement (elektriciteit)	Stand der techniek	Kosten	Grondstoffen terugwinning	Innovatief	Bijdrage aan grondstoffen en Energiefabriek doelstellingen	Totaal oordeel
Verbranden	+ / -	++	--	+ / -	-	-	+ / -
Conventioneel vergassen	+ / -	+ / -	-	+ / -	+	+	+ / -
Superkritische oxidatie	-	+ / -	+	++	++	+	-
Superkritische vergassing	+	--	-	++	++	+	+

Verklaring: +(+ ) gunstig(er) -(-) ongunstig(er)

#### OPMERKING:

Indien TDH + vergisten wordt geïntegreerd met deze processen kan het beeld sterk wijzigen

## 5.5 ALGEMENE VERGELIJKING SUPERKRITISCHE OXIDATIE MET SUPERKRITISCHE VERGASSING

In Tabel 9 worden superkritische oxidatie en superkritische vergassing op hoofdpunten vergeleken.

TABEL 9 VERGELIJKING SUPERKRITISCHE OXIDATIE VS SUPERKRITISCHE VERGASSING

Type proces	Superkritische oxidatie	Superkritische vergassing
State of the art	Het proces wordt momenteel als toepasbaar beschouwd. Wel is speciale aandacht nodig voor eventuele corrosieproblemen	Ontwikkelingstraject van naar schatting 10 jaar wordt noodzakelijk geacht voor superkritische vergassing van zuiveringsslib
Ervaring met zuiveringsslib	Veel onderzoekervaring. Beperkte praktijkervaring	Alleen zeer beperkte ervaring met onderzoek op laboratoriumschaal
Complexiteit van de installatie en het proces	Redelijk complex maar wel robuust proces. Benodigde temperatuurverhoging wordt intern in de reactor opgewekt	Complex proces. Benodigde warmte voor het proces moet volledig extern worden toegevoerd. De prestaties van het proces zijn zeer gevoelig voor de toegepaste procescondities. Teervorming mogelijk in de reactor. Uitgebreid nader onderzoek vereist
Netto productie van elektrische energie	Slechts in beperkte mate mogelijk.	Goed mogelijk.
Productie van thermische energie	Zeer goed mogelijk	Zeer goed mogelijk
Toepasbaarheid op kleine schaal	Goed mogelijk, temeer omdat het proces vrij robuust is	Proces is waarschijnlijk te gecompliceerd voor toepassing op kleine schaal
Toepasbaar droge stof gehalte slibslurry	7 tot 20% (voor productie van thermische energie)	15 tot 20% (hoge concentratie nodig voor het verkrijgen van een substantiële netto productie aan elektrische energie)
Vloeistoffase	Geen of nauwelijks na-zuivering nodig	Intensieve na-zuivering nodig. Onderzoek vereist
Gasfase	Geen of nauwelijks na-zuivering nodig	Intensieve na-zuivering nodig. Onderzoek vereist
As	Vrij van koolstof of organische stof	Geringe hoeveelheid koolstof of organische stof in de as
Fosfaat terugwinning uit as	Zeer goed mogelijk	Waarschijnlijk goed mogelijk (is de verwachting, onderzoek nodig)
Inpasbaarheid Thermische druk hydrolyse en Anaerobe vergisting als voor behandelingstap	Zeer goed mogelijk. Resulteert in aanzienlijk hogere elektriciteitsopbrengst. Ook zeer waarschijnlijk hogere investeringskosten	Niet zinvol
Combinatie met Superkritische oxidatie	Niet van toepassing	Waarschijnlijk goed mogelijk als nabehandelingstap
Speciale aandachtspunten bij toepassing of verdere ontwikkeling	Potentiele corrosieproblemen	Efficiënte externe warmtetoevoer naar de reactor. Vorming van teer/charcoal in de reactor of transport systeem  Gedrag van Hg

# 6

## CONCLUSIES

### 6.1 SUPERKRITISCHE VERGASSING

Bij superkritische vergassing wordt de organische stof van het slib bij hoge temperatuur en druk onder superkritische omstandigheden en in afwezigheid van zuurstof voor het grootste gedeelte omgezet in syngas. De belangrijkste componenten in dit syngas zijn  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2$ . Ook bevat de gasfase nog een hoeveelheid  $\text{CO}$ . Dit syngas kan worden gebruikt voor de productie van elektrische energie middels een gasmotor of gasturbine. Op deze wijze kan de energie-inhoud van de organische stof van het slib voor een belangrijk deel worden omgezet in elektriciteit. Het syngas kan ook gebruikt worden voor de productie van warmte.

De ervaringen met superkritische vergassing van zuiveringsslib zijn zeer beperkt en hebben, voor zover kon worden nagegaan, alleen betrekking op laboratoriumschaal onderzoek. Op basis van deze beperkte ervaringen en de relatief ruime ervaringen die men heeft op het gebied van de superkritische vergassing van biomassa kunnen een aantal problemen worden verwacht bij de superkritische vergassing van zuiveringsslib.

Een belangrijke problematiek bij de superkritische vergassing wordt gevormd door mogelijkheid tot aancoeken, scaling en verstopping van de superkritische reactor en de bijbehorende aan- en afvoerleidingen. Deze verschijnselen zijn min of meer inherent aan een vergassingsproces, maar worden mogelijk nog versterkt door de wijze van slibverwarming. In het Aa en Maas rapport wordt voorgesteld om een elektrische verwarming via de wand van de superkritische reactor toe te passen. De mate waarin aancoeken, scaling en verstopping zich kunnen voordoen, hangt onder andere af van de snelheid van verwarming, het uiteindelijke temperatuurniveau van het superkritische vergassingsproces en de tijd dat het zuiveringsslib op dit temperatuurniveau gehandhaafd blijft.

De verkregen gasfase is naar verwachting relatief sterk vervuild, onder andere met ammoniak en teercomponenten. Ook is de verwachting dat het gas een geringe hoeveelheid  $\text{CO}$  bevat. Toepassing in een gasmotor vereist een intensieve syngas behandeling. Ook de afgassen van de syngas motor moeten intensief worden behandeld.

De afgescheiden vloeistoffase die de superkritische vergasser verlaat, is vervuild met organische verbindingen (waarvan sommige mogelijk ook toxisch zijn) en ammoniak en moet verder intensief worden gezuiverd voordat lozing op de RWZI plaats vindt.

De as die wordt afgescheiden bevat naar verwachting nog een zekere hoeveelheid organische stof die mogelijk problemen kan opleveren bij de verdere verwerking.

Naarmate de opwarmingssnelheid van het slib in de superkritische reactor hoger is, het uiteindelijke temperatuurniveau hoger is en de behandelingsduur op dit temperatuurniveau langer is, zijn bovengenoemde problemen geringer.

Op basis van de informatie die momenteel over superkritisch vergassen beschikbaar is kan ten aanzien van de toepasbaarheid van superkritische vergassing van zuiveringsslib het volgende worden geconcludeerd:

- superkritische vergassing is in principe een geschikt systeem voor de productie van grote hoeveelheden elektrische energie uit zuiveringsslib,
- technisch gezien is er nog een lang ontwikkelingstraject nodig (naar schatting 10 jaar), alvorens superkritische vergassing van zuiveringsslib kan worden toegepast in de praktijk,
- vanwege het ontbreken van voldoende gegevens en de vele potentiële problemen die nog moeten worden opgelost, is het niet mogelijk om op dit moment een redelijk nauwkeurige kostenschatting te maken van superkritische slibvergassing,
- het proces is geschikt voor toepassing op kleine schaal.

## 6.2 SUPERKRITISCHE OXIDATIE

Het is mogelijk om middels superkritische oxidatie zuivering slib volledig tot CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O te oxideren. De stikstof aanwezig in organische componenten wordt bij de oxidatie nagenoeg volledig omgezet in N<sub>2</sub>. Organisch gebonden Cl, S, P wordt volledig omgezet in de corresponderende zure anionen. Het effluent dat verkregen wordt na afscheiding van de gasfase en de resterende slibdeeltjes bevat, behalve een relatief lage concentratie aan opgeloste zouten, nagenoeg geen verontreinigingen meer.

Bij gebruik van zuivere zuurstof bevat de uittredende gasfase nagenoeg uitsluitend zuiver CO<sub>2</sub> met nog een geringe concentratie aan zuurstof. Na-reiniging is in principe niet nodig.

De as die wordt verkregen bij superkritische oxidatie bevat geen organische verbindingen meer. Fosfaat kan gemakkelijk via zure extractie uit deze as worden gewonnen.

Er is reeds betrekkelijk veel onderzoek uitgevoerd naar superkritische oxidatie van afvalwater, afvalstromen of reststromen.

Belangrijkste knelpunt bij superkritische oxidatie van zuiveringsslib is mogelijke corrosie. Hieraan is de laatste jaren veel aandacht besteed. De algemene indruk die uit de literatuur wordt verkregen, is dat het corrosieprobleem momenteel als opgelost kan worden beschouwd.

Demonstratie fabrieken zijn beschikbaar in het buitenland om superkritische oxidatie van zuiveringsslib te onderzoeken. Onder andere in Cork, Ierland (SCFI Group). Verder is in Orlando City (USA) een praktijkinstallatie operationeel.

Een globale analyse van de literatuur op het gebied van onderzoek en toepassing van superkritische oxidatie van zuiveringsslib geeft een overzicht van de kritische procesaspecten van het systeem:

- het type reactor (buisvormig),
- materiaal en afmetingen van de reactor en de toe- en afvoerleidingen,
- toevoer zuurstof (zuivere zuurstof of luchtzuurstof),
- benodigde elektrische energie bij de productie van zuivere zuurstof (verschillende systemen),
- diameter van de slib toevoer- en afvoerleidingen, en snelheid slibslurry of geoxideerde slibslurry in deze leidingen. Van invloed op de eventuele vervuiling van de reactor, transportleidingen en op het optreden van erosie,



- drukreductie systeem,
- warmte uitwisseling,
- buitenlandse ontwikkelingen op het gebied van de superkritische oxidatie zijn al gevorderd. Veel onderzoek is overigens nog onderweg. Het systeem wordt al in de praktijk toegepast. Focus is daarbij echter niet direct op maximale elektriciteitsproductie,
- eventuele betrokkenheid Nederlandse bedrijfsleven bij de toepassing en verdere ontwikkeling van het superkritisch oxidatie systeem voor zuiveringsslib:
  - niet wat betreft de reactor. Het is twijfelachtig of op korte termijn een betere reactor kan worden ontwikkeld. Mogelijk overname kennis uit het buitenland,
  - vooral wat betreft de overige apparatuur en de inpassing van het systeem op een RWZI kan het Nederlandse bedrijfsleven een rol spelen,
- kennis leemtes (mogelijk ook knelpunten/knelpunten):
  - Terugwinning drukenergie? Bij het reduceren van de druk?
  - maximum productie van elektrische energie?
  - gebruik van luchtzuurstof in plaats van zuivere zuurstof. Effect op de werking van reactor en warmtewisselaars, samenstelling afgassen, netto energie rendement wat betreft de opwekking van elektrische energie?
  - meest optimale systeem om elektriciteit te produceren uit de superkritische waterstroom?

Vanuit het concept *De Energiefabriek* is superkritische oxidatie van zuiveringsslib als alleenstaand proces geen interessante slibverwerkingsmethode indien de focus ligt op de productie van elektrische energie. Het proces is wel interessant indien de focus ligt op productie van hoogwaardige warmte, bijvoorbeeld voor stadsverwarming.

Op basis van deze oriënterende studie, voor een belangrijk deel gebaseerd op een literatuur evaluatie, kan ten aanzien van de toepasbaarheid van superkritische oxidatie voor zuiveringsslib het volgende worden geconcludeerd:

- Technisch gezien kan superkritische oxidatie op korte termijn, binnen een termijn van 1 à 2 jaar worden toegepast. Het probleem van de corrosie vraagt speciale aandacht maar wordt nu wel als oplosbaar beschouwd,
- Vanwege de grote hoeveelheid elektrische energie die nodig is voor de toevoer van zuurstof voor het oxidatieproces, is de netto productie van elektrische die met het superkritische oxidatieproces kan worden opgewekt, beperkt. Wel kan op een efficiënte manier hoogwaardige warmte worden geproduceerd,
- Het proces is geschikt voor toepassing op kleine schaal,
- De netto kosten van het proces worden 10 tot 40% lager geschat dan die van slibverbranding. Met name als het gaat om kleinschalige installaties,
- Het elektrisch energie rendement van het superkritisch oxidatieproces kan sterk worden verbeterd als het proces gecombineerd wordt met een voorafgaande thermische drukhydrolyse van het slib en een anaerobe vergisting. Echter in dat geval zullen zeer waarschijnlijk ook de netto kosten van het totale verwerkingsproces stijgen,
- Toekomstige ontwikkelingen kunnen er toe leiden dat het energierendement van het superkritisch oxidatieproces nog sterk kan worden verbeterd, met name als het gaat om grote verwerkingscapaciteiten. Daarbij kan worden gedacht aan toepassing van luchtzuurstof en de toepassing van superkritische stoomturbines,
- Superkritisch oxidatie lijkt, technisch gezien, goed toepasbaar als nabehandelingsstap bij een superkritisch slibbehandelingsproces. Het is echter de vraag of dit qua kosten een aantrekkelijke combinatie is.

In het algemeen kan worden gesteld dat de recente ontwikkelingen op het gebied van superkritische oxidatie het probleem van corrosie, scaling en verstopping zodanig hebben opgelost dat superkritische oxidatie nu kan worden beschouwd als een technologie die rijp is om voor veel doeleinden te worden toegepast.

### 6.3 VERGELIJKING SUPERKRITISCHE VERGASSING EN SUPERKRITISCH OXIDATIE

In Tabel 10 is, op hoofdlijnen (voor nuancering wordt verwezen naar de tekst in het rapport), een vergelijking weergegeven tussen superkritische oxidatie en superkritische vergassing van zuiveringsslib.

TABEL 10 VERGELIJKING SUPERKRITISCHE OXIDATIE VS SUPERKRITISCHE VERGASSING

	Superkritische oxidatie	Superkritische vergassing
State of the art	Het proces wordt momenteel als toepasbaar geacht. Wel aandacht voor eventuele corrosieproblemen	Ontwikkelingstraject van naar schatting 10 jaar nodig
Ervaring	Beperkte praktijkervaring Veel onderzoek ervaring	Alleen zeer beperkte ervaring op laboratoriumschaal
Complexiteit van de installatie	Redelijk complex, maar wel robuust	Complex proces . Prestaties zijn zeer gevoelig voor de toegepaste procescondities
Netto productie van elektrische energie	Zeer beperkt mogelijk	Goed mogelijk
Productie van thermische energie	Zeer goed mogelijk	Zeer goed mogelijk
Toepasbaarheid op kleine schaal	Goed mogelijk	Goed mogelijk
Droge stof gehalte slibslurry	7 tot 20% (voor productie thermische energie)	15 tot 20% (voor substantiële netto productie van elektrische energie)
Vloeistoffase	Geen of nagenoeg geen na-zuivering nodig	Intensieve na-zuivering nodig
Gasfase	Geen of nagenoeg geen na-zuivering nodig	Intensieve na-zuivering nodig
As	Koolstofvrij/organische stof vrij	Geringe hoeveelheid koolstof/organische stof . sterk afhankelijk van de toegepaste procescondities
Fosfaat teruggewinning uit as	Zeer goed mogelijk	Waarschijnlijk goed mogelijk (nog niet bekend, nog onderzoek nodig)
Inpasbaarheid Thermische druk hydrolyse en Anaerobe vergisting als voorbehandeling	Zeer goed mogelijk. Aanzienlijk hogere elektriciteitsopbrengst. Ook hogere kosten	Niet zinvol

### 6.4 COMBINATIE VAN SUPERKRITISCHE VERGASSING EN SUPERKRITISCH OXIDATIE

Een combinatie van superkritisch vergassen en superkritisch oxideren kan mogelijk de voordelen van beide processen versterken. De eerste stap is daarbij een ver doorgevoerde superkritische vergassingsstap waarbij zoveel mogelijk organische stof wordt omgezet in syngas. De na-geschakelde superkritische oxidatiestap is er op gericht de nog niet geoxideerde verbindingen in de slibdeeltjes en de vloeistoffase volledig te oxideren.

Voor een technisch/economische analyse nodig om vast te stellen in welke mate deze combinatie naast technische voordelen ook financiële voordelen biedt t.o.v. een standaard systeem waarbij alleen superkritische vergassing wordt toegepast, zijn meer gedetailleerde gegevens nodig over de samenstelling van het syngas en de vloeistoffase.

### 6.5 GLOBALE VERGELIJKING VAN SUPERKRITISCHE PROCESSEN MET VERBRANDEN EN CONVENTIONEEL VERGASSEN

Dit aspect is slechts zeer summier onderzocht. Voor de relevante bevindingen uit dit onderzoek wordt verwezen naar de volgende tabellen en bijlagen in dit rapport

## 7

## ONDERZOEKAANBEVELINGEN

Vanwege de ten opzichte van superkritische oxidatie hogere te verwachten netto elektriciteitsproductie van superkritische vergassing wordt aanbevolen om het superkritische vergassingsproces nader te onderzoeken op toepasbaarheid op rioolwaterzuiveringen. Daarbij zou in principe onderscheid kunnen worden gemaakt tussen onderzoekaspecten die wat meer van fundamentele aard zijn en onderzoekaspecten die veel meer met opschaling, engineering en implementatie te maken hebben. Voor dit laatste is vaak uitgebreid en langdurig pilot plant of demonstratiefabriek onderzoek voor nodig. Omdat het hier volledig nieuwe toepassing is, kan een dergelijke onderzoekstap niet worden overgeslagen. Een goede evaluatie van de technische/economische haalbaarheid kan pas worden gegeven op basis van de resultaten van een dergelijk onderzoek.

In een vervolgonderzoek dient antwoord gevonden te worden op onderstaande vragen (er is hierbij geen onderscheid gemaakt tussen de verschillende typen onderzoek):

- Het maximaal toepasbare droge stof gehalte van de slib moet bepaald worden. Hoe hoger het DS gehalte hoe beter de netto energieopbrengst van het proces. In het rapport van Aa en Maas wordt er van uitgegaan dat het slib met een DS gehalte van 24% in de reactor gebracht kan worden, waardoor er een positieve energieopbrengst is. In het geval dat het slib met een DS gehalte van 6% in de reactor gebracht wordt is de energieopbrengst van het proces negatief. Andere literatuur die betrekking heeft op zuiveringsslib, geeft een indicatie dat het DS gehalte maximaal 12% kan zijn. Aan dit onderdeel zou prioriteit moeten worden gegeven omdat het maximaal toepasbare droge stof gehalte in belangrijke mate bepalend is voor het maximaal haalbare rendement wat betreft de productie van elektrische energie,
- Neerslag gedrag zouten in de reactor, warmtewisselaars en andere installatie onderdelen. Voorkomen moet worden dat de zouten op plaatsen neerslaan waar dit kan leiden tot verstoppingen en scaling. In de geraadpleegde rapporten komt nog niet duidelijk naar voren hoe dit eventuele probleem voorkomen kan worden,
- Warmteoverdracht in de overgangsfase sub/super kritisch water. Een afkoelende subkritisch wordende stroom in tegenstroom met een superkritisch wordende stroom zullen onder bepaalde condities vrijwel geen temperatuurverschil ervaren waardoor er een slechte warmteoverdracht plaatsvindt,
- De mogelijke aanwezigheid van zware metalen (Hg) in het gevormde productgas,
- De mogelijke aanwezigheid van  $H_2S$ ,  $NH_3$ , teerproducten in productgas,
- Verwerking van het afvalwater. Het afvalwater uit een superkritische vergassingsinstallatie bevat nog veel verontreinigingen vanwege de niet volledige omzetting van de organische stof in het slib. Het na-schakelen van een superkritische oxidatie stap zou een oplossing kunnen bieden, evenals het reinigen van het afvalwater,
- Hoe kan het proces opgeschaald worden van lab schaal naar demonstratie schaal,
- Toepasbaarheid van het productgas in een gasmotor WKK en de eisen die aan de gas-kwaliteit gesteld worden in het kader van het goed functioneren van de gasmotor en het behalen van de vereiste rookgasemissies (probleem van slibgas). Ook in relatie tot het

Besluit Verbranding Afvalstoffen (BVA) en de vraag daarbij of het productgas gemakkelijk geschikt te maken is voor BVA in een motor,

- Gedrag van eventueel in het slib aanwezige Hg verbindingen tijdens superkritische vergassing,
- De technische/economische haalbaarheid van een combinatie van een zo ver mogelijk doorgevoerde superkritische vergassing gevolgd door een superkritische oxidatie.

Aangezien meerdere instanties zich op dit moment bezighouden met onderzoek naar superkritische vergassing van zuiveringsslib en andere stoffen, dient een eventueel vervolgonderzoek zoveel mogelijk afgestemd te worden op deze andere lopende onderzoeken. Daarom wordt voorgesteld om enkele informatie sessies te beleggen waarin de begeleidingscommissie superkritisch vergassen zich op de hoogte stelt van de reeds lopende en geplande onderzoeken en de onderzoeksvragen die in deze onderzoeken beantwoord dienen te worden. Aan de hand van deze sessie kan bepaald worden welke onderzoeksvragen in aanmerking komen om in een STOWA vervolg onderzoek te laten beantwoorden.

Voordat eventueel een verder onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van superkritische oxidatie van zuiveringsslib wordt overwogen, wordt aanbevolen enkele operationeel zijnde superkritische oxidatie installaties en demonstratiefabrieken te bezoeken. Met name om informatie te verzamelen over corrosieaspecten en het bedienen van dergelijke installaties (Waterzuiveringsinstallatie City of Orlando; SCFI Group, Cork, Ierland).

Te overwegen valt om te zijner tijd, als er wat meer gegevens beschikbaar zijn, een meer uitvoerige en diepgaandere studie over verbranding en vergassing in relatie tot de twee superkritische processen uit te voeren. Een dergelijke studie heeft alleen zin indien aan een aantal voorwaarden wordt voldaan:

- De meest geavanceerde verbrandingsprocessen en (conventionele) vergassingsprocessen zouden in deze studie moeten worden meegenomen. Wat (conventioneel) vergassen betreft wordt verwezen naar het TAUW rapport dat op korte termijn gereed is,
- Bij verbranden en vergassen speelt voorafgaande droging (en ontwatering) van slib een belangrijke rol. Er zou in de studie uitgegaan moeten worden van de meest recente ontwikkelingen, ook inclusief het gebruik van warmtepompen,
- Wat drogen betreft, wordt o.a. verwezen naar het Grontmij rapport dat op korte termijn wordt afgerond,
- Bij superkritische oxidatie, conventioneel vergassen en verbranden kan integratie met thermische drukhydrolyse en vergisting interessant zijn. Ook dit zou opgenomen kunnen worden in de studie,
- De focus van de studie zou zowel gericht moeten zijn op productie van een maximale hoeveelheid elektrische energie als op de productie van warmte. Beide routes kunnen daarbij vergeleken worden,
- Met het oog op de integratie van het energieproductiesysteem op een RWZI zouden in deze studie ook verschillende combinaties van processen/technologieën alsmede verschillende schaalgroottes moeten worden beschouwd.

## BIJLAGE 1

# SAMENVATTING ENKELE RELEVANTE LITERATUURARTIKELEN

Zoals eerder aangegeven is superkritische oxidatie een technologie die al vele jaren in de onderzoeksbelangstelling staat. Pas vrij recent, eigenlijk pas de afgelopen 15 jaar, is er een aantal doorbraken gekomen op het gebied van de toepassing van dit proces op demonstratiefabriek schaal of op praktijkschaal. Diverse typen afvalwater en afvalstromen zijn daarbij onderzocht. Soms ook met elkaar tegensprekende resultaten. Via een korte literatuur rechte is nagegaan welke relevante gegevens beschikbaar zijn over dit proces.

Een aantal artikelen is wat uitvoeriger bekeken waarbij ook de belangrijkste resultaten zijn vermeld en bediscussieerd, althans voor zover relevant voor de onderhavige studie. Alle literatuur verwijzingen zijn verder opgenomen in een separate lijst.

## GANDERS GIDNER ET AL.

Het betreft hier een onderzoek aan een demonstratiefabriek voor superkritische oxidatie van zuiveringsslib:

- De demonstratiefabriek is voorzien van een lange buisvormige superkritische oxidatie-reactor en heeft een verwerkingscapaciteit van 250 tot 1000 kg slib per uur. Het temperatuurgebied waarin het proces wordt bedreven is 400 tot 600°C. Als oxidatiemiddel wordt vloeibare zuivere zuurstof gebruikt. Hoge drukstoom wordt als energiedrager geproduceerd,
- Om overstijgen van de maximale reactortemperatuur (gesteld op tot 600°C) te voorkomen, wordt de zuurstof in 2 stappen met tussentijdse koeling toegevoerd,
- De drukreductie die nodig is voordat de behandelde slibstroom (slurry van inerte anorganische deeltjes) de reactor verlaat, vindt plaats door toepassing van lange capillairen en het injecteren van een bepaalde hoeveelheid water in de slurry voor het drukreductiesysteem,
- De reactietijd voor een complete oxidatie van het slib bedraagt 30 tot 90 seconden. Deze is korter naarmate de temperatuur hoger is,
- Er vindt een nagenoeg volledige omzetting vindt plaats van organische verbindingen en stikstof. Sporen van azijnzuur en N<sub>2</sub>O worden nog teruggevonden in het effluent. Er vindt geen vorming van dioxines en NO<sub>x</sub> plaats. Voor een nagenoeg volledige omzetting van ammoniak en andere stikstof bevattende verbindingen in luchtstikstof is een minimale temperatuur van circa 540°C vereist. Bij een reactortemperatuur van 580°C en een verblijftijd van 60 seconden wordt een COD in het effluent van 5 mg/l (influent 110 000 mg/l) verkregen en een Totaal-N van 12 mg/l (influent 4 400 mg/l),
- Op basis van het uitgevoerde onderzoek is een kostenrekening gemaakt voor een fabriek met een capaciteit van 7 m<sup>3</sup> slib per uur met een slibdroge stof gehalte van 15%, overeenkomend met een verwerkingscapaciteit van 1 ton slibdroge stof per uur,
- De zuurstof consumptie bedraagt circa 1 kg/kg droge stof,
- De netto kosten van het superkritische oxidatieproces worden geschat op 149 GBP per ton slibdroge stof. De kosten van de benodigde zuurstof bedragen 52 GBP per ton droge stof, de kapitaalslasten 79 GBP per ton droge stof en de opbrengst van de geproduceerde stoom

19 GBP per ton droge stof. In deze kosten zijn de kosten om het slib te concentreren tot 15% droge stof niet meegenomen.

### **SVANSTROM ET AL. (2003)**

Deze publicatie heeft betrekking op een onderzoek naar de milieu-impact van superkritische oxidatie van zuiveringsslib middels een LCA methodiek. Verder zijn nog veel aanvullende algemene procesgegevens over superkritische slib oxidatie in deze studie vermeld. De studie is gedaan aan de hand van een bestaande superkritische slib oxidatie plant in Harlingen (USA) (zie ook Griffith et al. (2002)). Deze fabriek, geopend in 2001 (maar weer enkele jaren later gesloten wegens corrosieproblemen met de warmtewisselaars) heeft een capaciteit van circa 10 ton slib droge stof per dag. Het slib is vooraf niet vergist. Het gaat de reactor in met een totaal gehalte aan vaste stof (TS) van 7%. De zuurstof wordt als zuivere zuurstof in overmaat toegevend. De zuurstofconsumptie bedraagt 1.5 kg/kg TS. Het reactorsysteem dat bestudeerd is, is niet geoptimaliseerd voor wat betreft de winning van een netto hoeveelheid energie.

De belangrijkste conclusie uit dit onderzoek is dat superkritische sliboxidatie vanuit milieuperspectief een aantrekkelijk verwerkingsoptie is. De milieu impact wordt weliswaar voor een deel bepaald door het natte oxidatie proces zelf en het gebruik van zuivere zuurstof, maar ook voor een belangrijk deel door de processen die allemaal aan deze superkritische oxidatiestap zijn gekoppeld. Verder wordt geconstateerd dat de benodigde elektriciteit voor de productie van zuivere zuurstof een belangrijke negatieve milieu-impact heeft. Reductie van de overmaat aan zuurstof kan al een belangrijk verbetering van de milieu-impact geven. In de publicatie worden nog een aantal relevante gegevens vermeld die bij de studie als uitgangspunt zijn gehanteerd. De belangrijkste zijn:

- Reactietijden variëren tussen 0,1 en 100 seconden,
- Omzettingsrendementen voor organische stof variëren van 99,9 tot meer dan 99,99%,
- Gecontroleerde afscheiding van neergeslagen zouten in het superkritische gebied. Mogelijk neerslag op de inerte slibdeeltjes die bij het oxidatieproces worden verkregen. Overigens is niet duidelijk of men hier praktische ervaring mee heeft,
- Eventuele pH correctie om corrosie te voorkomen. Overigens verwacht men eigenlijk weinig problemen met zout en aan organisch verbindingen gebonden atomen zoals Cl, S, P vanwege de relatief lage concentraties van deze verbindingen in zuiveringsslib.

In het algemeen worden de netto kosten voor het natte oxidatie proces van slib geschat op 120-200 USD per ton droge stof bij een slibconcentratie in de slurry van 10% droge stof. Voor de afscheiding van inerte deeltjes uit het effluent worden hydrocyclonen gebruikt.

### **GRIFFITH ET AL. (2002)**

Het betreft hier de eerste commerciële superkritische slib oxidatie installatie in Harlingen (USA). Deze installatie wordt gekenmerkt door:

- Het beoogde slibgehalte van de slurry die wordt toegevoerd aan de superkritische oxidatie reactor bedraagt circa 6 tot 9%. Het COD gehalte van het slib ligt in de orde van grootte van 100.000 tot 125.000 mg/l,
- De installatie gebruikt zuivere zuurstof,
- De installatie heeft een capaciteit van maximaal 10 ton slib droge stof per dag en levert warmte en CO<sub>2</sub>.

Uit het artikel is af te leiden dat de installatie in de opstartfase (2001) uitgebreid is getest en op dat moment nog niet optimaal was. De vermelde gegevens zijn wat moeilijk te interpreteren, ook omdat ze vaak niet compleet zijn. Uit eerdere experimenten was gebleken dat een

conversiegraad voor COD van meer dan 99,9 % haalbaar was. Voor  $\text{NH}_3$  bedroegen de verwijderingspercentages maximaal 85%. De netto kosten van het systeem worden geschat op 180 USD per ton droge stof. Opbrengsten worden verkregen door de verkoop van warmte en  $\text{CO}_2$ . Interessant is om te vermelden dat men voor de reductie van de druk een capillair drukreductie systeem gebruikt.

In een latere publicatie is vermeld dat deze installatie enige jaren later weer is gesloten wegens corrosieproblemen in de warmtewisselaars.

#### **STARK ET AL. (2006)**

In dit artikel wordt het terugwinnen van fosfaat uit de as van een verbrandingsinstallatie vergeleken met de terugwinning van fosfaat uit de as van een superkritisch oxidatie proces. De terugwinning van fosfaat vindt plaats door middel van extractie met HCl. Deze extractie methode geeft in het algemeen de beste resultaten voor wat betreft het extractierendement. Het blijkt dat voor HCl als extractie middel fosfaat veel gemakkelijker kan worden teruggevoerd uit de as van een superkritisch oxidatieproces dan uit de as van een verbrandingsinstallatie. Voor de as van een superkritische oxidatie proces zijn minder intensieve procescondities nodig en wordt een nagenoeg volledige extractie van fosfaat verkregen.

#### **SCFI GROUP (2008)**

Het betreft hier informatie van een bedrijf dat een grote demonstratie installatie heeft gebouwd op het gebied van de superkritische oxidatie en het systeem gepatenteerd heeft onder de naam Aqua Critox (R) SCWO technology. De technische toepassing van het systeem is succesvol gedemonstreerd voor het behandelen van ontinkings-slib, het terugwinnen van inert vulmateriaal in de papier industrie, het behandelen van sterk vervuilde afvalstromen en afvalwaterstromen van de farmaceutische industrie, het behandelen van snijvloei-stoffen en het behandelen van zuiveringsslib. Wat dat laatste betreft worden omzettingsrendementen voor de organische fractie van meer dan 99,99% vermeld. Stikstofcomponenten worden volledig omgezet in luchtstikstof. Het zoutgehalte van de slibslurry is relatief laag en vormt in feite geen probleem. Aanwezigheid van relatief hoge concentraties van chloride ionen geeft geen corrosie in het superkritische gebied omdat in feite in dat gebied geen chloride ionen worden gevormd. Een corrosieprobleem kan zich eventueel wel voor doen in het overgangsgedrag tussen subkritisch en superkritisch (300 tot 370°C). Het bedrijf stelt dat zij een oplossing hebben gevonden voor dit probleem en deze oplossing ook gecheckt hebben in langdurige experimenten. De SCFI Group beschikt in Cork, Ierland over een demonstratie installatie voor het superkritisch oxidieren. De plant heeft een behandelingscapaciteit van 250 kg/uur en voldoet aan de European Pressure Directive (PED).

#### **DONGHAI ET AL. (2012)**

Dit artikel gaat in op de verschillende technische aspecten van superkritische oxidatie van zuiveringsslib. Met name wordt aandacht besteed aan de corrosie, verstopping en kosten van superkritische oxidatie.

Corrosie wordt genoemd als een kernprobleem bij superkritische oxidatie. Er wordt een uitgebreide analyse gemaakt van de diverse vormen van corrosie in het relevante gebied van de superkritische oxidatie, de chemische en fysische aspecten van corrosie en de parameters, waaronder procescondities, die invloed hebben op het al of niet optreden van corrosie. Daarnaast wordt uitgebreid ingegaan op de diverse materialen die al of niet geschikt zijn voor toepassing in superkritische reactoren. Er wordt een overzicht gegeven van de weerstand tegen corrosie van verschillende materialen. De conclusie is dat geen enkel materiaal bestand is tegen corrosie bij alle procescondities die voorkomen in een superkritische oxidatiereactor systeem.

Wel kan voor de diverse specifieke procescondities worden aangegeven welke materialen het meest bestand zijn tegen corrosie. In het algemeen zijn legeringen op basis van nikkel goed bestand tegen corrosie in het superkritische gebied. Titanium is goed bestand tegen corrosie in het sub kritische gebied. Verder wordt nog opgemerkt dat specifieke reactorconcepten zoals de “transpiring wall” reactors goed bestand zijn tegen corrosie. De indruk die uit deze recente studie (2012) wordt verkregen, is dat het corrosieprobleem momenteel als opgelost kan worden beschouwd.

Ook scaling wordt genoemd als een serieus probleem dat kan optreden bij de superkritische oxidatie van zuiveringsslib. Vooral scaling in het superkritische gebied kan een probleem zijn. Oplossingen voor dit probleem zijn er in feite en moeten vooral gezocht worden in specifieke reactor configuraties.

Veel aandacht wordt besteed aan de kosten van superkritische oxidatie. De investeringen voor een superkritische oxidatie reactor zijn relatief hoog vanwege de extreme condities waaronder het oxidatieproces moet worden toegepast. Een belangrijke kostenpost zijn de kosten van zuurstof, zoals in feite in veel literatuurreferenties is genoemd. Ook wordt genoemd dat er een zekere overmaat aan zuurstof nodig is om een volledige oxidatie te bewerkstelligen. Echter de overmaat aan zuurstof kan ook weer worden teruggewonnen voor hergebruik. Gewezen wordt verder op de mogelijkheden de producten uit het superkritisch oxidatieproces te commercialiseren. Deze producten zijn primair CO<sub>2</sub> en hoogwaardig heet water. Uit ervaringen met de superkritisch oxidatie plant voor zuiveringsslib in Harlingen, USA, (in de periode begin 2000) bleek dat de opbrengst uit deze producten 120 US dollar per ton slib droge stof bedroegen.

Er is ook een globale kostenvergelijking met verbranden (zonder energierugwinning) gemaakt. Daarbij zijn de kosten van verbranden geschat op 250 tot 300 USA dollar per ton slib droge stof. Een belangrijke kostenpost bij verbranding zijn de kosten van de rookgasbehandeling. Ook de ontwateringskosten van het slib zijn relatief hoog. Bij superkritische oxidatie kan volstaan worden met een slibontwatering tot 10 à 15%. Verder zijn er bij superkritische kritische oxidatie nauwelijks nabehandelingkosten van het vrijkomende effluent en de gasfase. Men heeft verschillende bronnen geraadpleegd om de kosten van superkritische oxidatie in te schatten en deze te vergelijken met verbranden (zonder energierugwinning). Voor de installatie in Harlingen bedroegen de netto behandelingskosten (dus inclusief de opbrengst van de verkoop van CO<sub>2</sub> en heet water) 60 USA dollar per ton slib droge stof. Op basis van diverse literatuurbronnen liggen de geschatte kosten van superkritische oxidatie gemiddeld circa 30% lager dan die van verbranden (verbranden zonder energierugwinning). De lagere kosten van superkritische oxidatie komen vooral tot uiting bij kleinere installaties.

Overige specifieke aspecten die aan de orde komen, zijn:

- Overmaat oxidatiemiddel nodig (tot 30%). Kosten oxidatiemiddelen zijn betrekkelijk hoog. Daarom focus op terugwinning van oxidanten voor hergebruik,
- Verschillende reactortypen worden genoemd die mogelijk geschikt zijn,
- Systeem is minder geschikt voor de productie van elektriciteit maar veel meer geschikt voor de productie van hoogwaardige. In toekomst mogelijk wel combinaties van hoogwaardige warmte en elektriciteit,
- Goede temperatuurcontrole is noodzakelijk,
- Geen energie-intensieve slibdroging noodzakelijk,
- In vergelijking met slibverbranding (waarschijnlijk zonder energierugwinning uit het verbrandingsproces) liggen de kosten van superkritische oxidatie 20-50% lager.



**SVANSTROM ET AL. (2004)**

Dit artikel geeft een evaluatie van het superkritische oxidatieproces van slib in een buisvormige reactor. De evaluatie is gebaseerd op experimenteel onderzoek en theoretische berekeningen met behulp van Aspen simulatie. Het oxidatieproces wordt toegepast op een slibslurry met 10% slib droge stof bij circa 600°C. Voor het oxidatieproces wordt zuivere zuurstof gebruikt. De belangrijkste resultaten vermeld in dit artikel kunnen als volgt worden samengevat:

- Alvorens de slibslurry de superkritische reactor ingaat moet het voorverwarmd worden tot een temperatuur van circa 330°C. Deze voorverwarming kan plaats vinden met behulp van de slurry die de superkritische reactor verlaat,
- De toepassing van een buisvormige reactor waarin de slurry met voldoende snelheid stroomt, voorkomt verstopping van de reactor,
- De energie-inhoud van het slib kan nagenoeg volledig worden teruggewonnen als heet water of hoge druk stoom,
- Er is een overmaat zuurstof nodig voor het oxidatie proces maar die overmaat kan weer gemakkelijk worden teruggewonnen uit de vrijkomende gasstroom die uit CO<sub>2</sub> en zuurstof bestaat,
- Afgasreiniging is niet nodig,
- Zware metalen komen voor een belangrijk in de as terecht,
- De netto kosten van slibverwerking in een kleinschalige installatie voor superkritische oxidatie worden geschat op 240 USD per ton slib droge stof en liggen aanzienlijk lager dan die van slibverbranding.

**K.STENDAHL ET AL.**

Deze publicatie is behalve op superkritische oxidatie ook sterk gericht op de terugwinning van fosfaat uit de as. Andere aspecten die worden genoemd zijn:

- Geen NO<sub>x</sub> als gevolg van de relatief lage temperatuur,
- In het algemeen : maximaal 15% DS als ingangconcentratie, anders kans op verstopping,
- De as bevat in het algemeen nagenoeg alle zware metalen.

**BERMEJO ET AL. (2008)**

Het betreft hier een experimenteel en modelmatig onderzoek in een pilot installatie naar de superkritische oxidatie van afvalwaterstromen die hoge concentraties aan ammoniak bevatten naast organische verontreinigingen. Uit het onderzoek blijkt dat ammoniak middels superkritische oxidatie volledig kan worden omgezet in luchtstikstof mits de temperatuur hoog genoeg is. Voor relatief lage concentraties aan ammoniak (in aanwezigheid van isopropylalcohol als een organische brandstof) is een temperatuur van 710°C nodig om ammoniak volledig om te zetten. Voor hogere ammoniak concentraties zijn temperaturen nodig die kunnen oplopen tot 750 tot 800°C. De resultaten werden gevonden voor verblijftijden in de orde van grootte van 35 tot 45 seconden. Dit algemene beeld wat betreft ammoniakverwijdering wordt bevestigd door andere onderzoeken die in de literatuur zijn vermeld. Verwacht kan worden dat dit ook het geval is bij de superkritische oxidatie van een slurry van zuiveringsslib waar in het algemeen de concentratie aan ammoniak relatief laag is.

**LAVRIC AT AL. (2005)**

In dit artikel worden de resultaten beschreven van een onderzoek naar de superkritische oxidatie van een afvalwater stroom die 2,4 gewichtsprocent n-hexaan bevat. Het betreft een deskstudie waarbij gebruik is gemaakt van modellering met de ASPEN Plus proces simulator. In de studie is gebruik gemaakt van procescondities die in de literatuur zijn vermeld voor

experimenteel onderzoek naar de superkritische oxidatie van organische stoffen of voor commerciële installaties die superkritische oxidatie toepassen. Temperaturen die bij commerciële installaties worden toegepast liggen in de orde van grootte van 550 tot 650°C. In de berekeningen wordt uitgegaan van 650°C. Gesteld wordt dat boven deze temperatuur mogelijk corrosieproblemen kunnen ontstaan. De benodigde druk ligt in de orde van grootte van 250 bar. Uit het literatuuronderzoek naar procescondities komt naar voren dat voor een volledige oxidatie een zuurstofovermaat nodig is van 5 à 10%. In het algemeen wordt de voorkeur gegeven aan het gebruik van zuivere zuurstof (vloeibare zuurstof) boven het gebruik van luchtzuurstof. Verder wordt een buisvormige reactor als meest ideale reactor beschouwd (kleinste volume, propstroom). De studie richt zich vooral op de vraag of het systeem zelfvoorzienend kan zijn wat betreft de energiebehoefte. In het ontwerp wordt de uit de superkritische reactor tredende vloeistofstroom met een temperatuur van 650°C gesplitst in twee stromen: een voor de voorverwarming van de vloeistoffase die naar de reactor wordt geleid en de ander voor opwekking van elektrische energie in een superkritische stoomturbine. Gesteld wordt wel dat deze superkritische stoomturbines technisch mogelijk zijn maar nog niet beschikbaar zijn. Deze bewering is momenteel echter achterhaald. Verder wordt opgemerkt dat voor praktijk afvalwaterstromen het effluent uit de superkritische reactor, dat nog opgeloste zouten en deeltjes kan bevatten, in feite niet geschikt is voor een dergelijk wijze van stroomopwekking. Een van de andere systemen die mogelijk wel interessant is voor toepassing is de Organic Rankine Cycle (ORC). Hierbij wordt een organische vloeistof als werkmedium (in een gesloten systeem) gebruikt. Deze systemen zijn zeer flexibel wat betreft capaciteit en temperatuurtraject waar ze kunnen worden toegepast. Ze zijn met name erg geschikt voor de productie van elektriciteit uit gasvormige of vloeibare stromen bij relatief lage temperaturen.

#### **GARCIA-JARANA ET AL (2012)**

Het betreft hier een onderzoek naar de superkritische oxidatie van een N,N -Dimethylformamide (DMF) en een onderzoek naar de superkritische oxidatie van een waterige snijvloeistof. De superkritische oxidatie is uitgevoerd in het temperatuurgebied van 400 tot 450°C bij een verblijftijd van de vloeistof in de superkritische reactor van 10 seconden of minder. Bij dit onderzoek is waterstofperoxide als zuurstof bron gebruikt. De belangrijkste conclusie uit dit onderzoek is dat een meervoudig injectiesysteem van het oxidatiemiddel betere resultaten geeft dan dosering via een injectiepunt.

#### **KRITZER EN DINJUS (2001)**

In dit artikel worden een aantal algemene problemen van superkritische oxidatie behandeld. Met name corrosie en verstopping door zouten. Belangrijkste conclusie uit dit artikel is dat om corrosieproblemen in het superkritisch gebied te voorkomen andere constructie materialen nodig zijn dan voor het voorkomen van corrosieproblemen in het subkritische gebied. Voor het subkritische gebied is titanium in het algemeen een geschikt materiaal in afwezigheid van fluorionen. In het superkritische gebied zijn nikkellegeringen vaak geschikt. Het voorkomen dat zouten neerslaan op reactorwand of in de toe- en afvoerleidingen naar de reactor is mogelijk door precipitatie op een mobiele fase (in het geval van zuiveringsslub zouden dat bijvoorbeeld de anorganische slibdeeltjes kunnen zijn). Wat betreft de kosten van superkritische oxidatie wordt gewezen op de hoge kosten van de toevoer van zuurstof. Verder wordt superkritische oxidatie gezien als een gecompliceerd proces, dat ook de nodige procesregeling vereist alsmede een gekwalificeerde staf.

**MARIAS ET AL. (2008)**

Het betreft hier een algemeen artikel over superkritische oxidatie van biomassa, organische restproducten, organische componenten bevattende afvalwaterstromen en anorganisch afvalstromen. Vooral gebaseerd op eigen ervaringen met een tweetal laboratorium reactorsystemen. De nadruk ligt op de winning van energie maar ook andere aspecten komen aan de orde. Wat de algemene aspecten betreft wordt ook hier weer het gebruik van zuivere zuurstof als oxidatie middel genoemd, evenals de toepassing van lange buisvormige reactoren waarbij de zuurstoftoevoer verdeeld is over de lengte van de reactor. Corrosie en scaling ziet men als belangrijkste problemen, vooral in het superkritische temperatuur en druk gebied. Dit beperkt het gebruik van roestvast staal en andere op nikkel gebaseerde legeringen. Men gaat er van uit dat beneden 300°C het corrosieprobleem gemakkelijk kan worden opgelost. Voor de superkritische reactor, die bij hoge temperaturen van 600 tot 700°C wordt bedreven, is Inconel een geschikt materiaal om corrosie te voorkomen. Men gaat er vanuit dat dit materiaal niet kan worden gebruikt voor transportleidingen, pompen, warmtewisselaars, etc. Beneden temperaturen van 300°C wordt de kans op scaling gering geacht. Aan de hand van een aantal berekeningen aan een aantal basisconcepten van een compleet systeem wordt de conclusie getrokken dat het systeem eigenlijk niet geschikt is voor de productie van een substantiële hoeveelheid elektriciteit, maar wel zeer geschikt is voor de productie van een hoogwaardige waterstroom van 300°C. Deze zou kunnen worden gebruikt voor industriële bedrijven met een grote warmtevraag of voor stadsverwarming

In het artikel wordt nog een interessant verwijzing gemaakt naar een artikel van *Bermejo et al. (2004)*. Daarin wordt een theoretische studie beschreven naar de maximale hoeveelheid elektrische energie die geproduceerd kan worden uit de warmte die verkregen wordt bij de superkritische oxidatie van afval. In deze studie werd er van uitgegaan dat de superkritisch stoom op eenvoudige wijze kon worden ontdaan van de deeltjes en rechtstreeks gevoed zou kunnen worden bij 550°C aan een stoomturbine. Op deze wijze zou een rendement aan elektrische energie van maximaal 41% kunnen worden verkregen. De centrale vraag is echter hoe een schone deeltjesvrije superkritische vloeistofstroom van 650°C kan worden verkregen.

**WELLIG ET AL. (2004)**

Deze publicatie rapporteert over een onderzoek op laboratorium schaal naar de mogelijkheid om scaling en neerslag van deeltjes in de superkritische reactor te voorkomen. Het idee hierbij is om de reactor wand te voorzien van een interne poreuze wand, aan de binnen wand van de reactor, via welke een kleine superkritische waterstroom wordt toegevoerd. Deze vormt dan een dunne film die de vorming van neerslagen voorkomt. Het onderzoek laat inderdaad zien dat vorming van neerslagen wordt voorkomen. De vraag is echter in hoeverre dit concept realiseerbaar is op praktijkschaal

**BERMEJO ET AL (2006)**

In deze publicatie wordt een zeer uitgebreid overzicht (review) gegeven van nagenoeg alle technische aspecten van superkritische oxidatie

Ook in dit artikel wordt weer benadrukt dat er bij superkritische oxidatie een volledige oxidatie plaats vindt van de oxideerbare stoffen en dat de ontstane gas en vloeistof stroom nagenoeg volledig vrij zijn van dioxines en stikstof oxides en CO. Reactietijden van minder dan 1 minuut zijn voldoende voor volledige oxidatie. Maximaal toelaatbare temperaturen in de oxidatie reactor liggen in de orde van 700 tot 750°C

In het gebied boven het superkritisch punt van temperatuur en druk veranderen de eigenschappen van de superkritische vloeistof zoals diffusiesnelheid en viscositeit slechts in beperkte mate met stijgende temperatuur. Deze eigenschappen kunnen goed worden berekend

als functie van temperatuur en dichtheid. Gewezen wordt op het feit dat bij het opstellen van energiebalansen een goede inschatting van de thermodynamische eigenschappen zoals diffusie coëfficiënt, thermische geleidbaarheid en viscositeit belangrijk is. Hierover is betrekkelijk veel informatie in de literatuur te vinden.

Voor het oxidatieproces komen in principe drie oxidatiemiddelen in aanmerking: gasvormige of vloeibare zuivere zuurstof, luchtzuurstof en waterstofperoxide. Waterstofperoxide komt vanwege de hoge kosten eigenlijk niet in aanmerking voor praktische toepassing. De efficiency van het oxidatieproces is onafhankelijk van het type oxidatiemiddel. Stoichiometrische hoeveelheden oxidatiemiddel zijn nodig maar in principe ook voldoende voor het oxidatieproces. Boven de superkritische druk (221 atmosfeer) geeft een verdere drukverhoging geen verbetering van het oxidatieproces.

Productie van elektrische energie uit de hete waterstroom is in principe mogelijk via een superkritische stoom turbine. In een theoretische studie naar de winning van elektrische energie via een superkritisch oxidatieproces van steenkool (lucht als zuurstofbron) wordt een elektrisch energie rendement van circa 40% berekend indien een stoomtemperatuur van 650°C en een druk van 300 atmosfeer wordt toegepast. Het gaat hierbij dan wel om een grootschalige installatie.

Er wordt uitgebreid ingegaan op het corrosieprobleem bij superkritische oxidatie. Corrosie wordt beschouwd als het belangrijkste knelpunt. Eerst wordt stilgestaan bij de verschillende vormen van corrosie. Daarbij wordt gewezen op het typische gedrag van superkritisch water onder oxidatieve omstandigheden. Tot aan het superkritische punt neemt bij toenemende temperatuur het probleem van corrosie toe. Boven het superkritische punt is het corrosieprobleem aanvankelijk aanzienlijk geringer, maar boven een temperatuur van 650 tot 700°C neemt het weer toe.

De mate van optreden van corrosie bij superkritische oxidatie is sterk afhankelijk van een aantal factoren:

- Toegepaste temperatuur en druk,
- Samenstelling van het te oxideren materiaal en de aard en concentratie van de stoffen die bij het oxidatieproces vrijkomen zoals chlorides, fluoriden, zuren, basen, zouten, etc,
- pH van het effluent,
- De materialen waaruit de reactor en de warmtewisselaars zijn opgebouwd. Ook het eventuele coatingmateriaal dat wordt toegepast.

Het is in de context van deze evaluatie niet mogelijk om alle aspecten van het corrosieprobleem uitvoerig te behandelen. Daarvoor wordt verwezen naar het betreffende artikel. De eindconclusie wat betreft het corrosieprobleem is dat er geen eenduidig materiaal bestaat dat bestand is tegen corrosie in het gehele gebied van mogelijke temperaturen, drukken, en te behandelen afvalstromen of reststromen. De twee temperatuurtrajecten bij superkritische oxidatie vereisen verschillende constructiematerialen, ook sterk afhankelijk van de aard van de te oxideren rest of afvalstroom. De algemene indruk uit dit artikel is dat het corrosieprobleem een serieus probleem is waar voldoende aandacht aan moet worden besteed en dat dan het probleem geen directe belemmering is voor de toepassing van superkritische oxidatie.

Er wordt ook ingegaan op het probleem van scaling, voor een belangrijk deel veroorzaakt door de sterke afname van de oplosbaarheid van opgeloste anorganische zouten onder superkritisch omstandigheden. Naast scaling kunnen deze zouten ook onopgeloste deeltjes vormen

die, afhankelijk van toegepaste transportsystemen en transportcondities, erosie en verstopping kunnen veroorzaken.

Veel informatie wordt over het oxidatie mechanisme. Verwijdering van onoplosbare zout deeltjes die zich onder superkritische omstandigheden vormen kan plaatsvinden met bv hydrocyclonen. Dat kan gemakkelijk worden gerealiseerd, zo stelt men, zolang de zoutdeeltjes niet aan de wanden gaan hechten.

Verskillende praktijktoepassingen zijn inmiddels gerealiseerd waaronder de oxidatie van zuiveringsslib met een verwerkingscapaciteit van 9 ton slib droge stof (deze installatie kwam in bedrijf in 2001 en maar is na enkele jaren alweer gesloten vanwege corrosieproblemen), chemische wapens waaronder zenuwgassen, munitie, afvalwater met pesticiden, afgewerkte katalysatoren, raketvloeistoffen.

Wat betreft typen reactoren die kunnen worden toegepast om zoveel mogelijk het probleem van verstopping, scaling, en corrosie te voorkomen, komt met name de lange buisvormige reactor (eenvoudig van uitvoering) en de transpiring wall reactor en de cooling wall reactor in aanmerking. Deze twee laatste typen reactoren zijn gecompliceerder dan de buisvormige reactor. Er bestaat een groot aantal uitvoeringsvormen van de transpiring wall reactor. Bij deze reactor vindt wel een zekere verdunning plaats, waardoor minder energie kan worden gewonnen. De meeste toepassingen zijn gerealiseerd in de VS en in Japan.

Testfaciliteiten zijn onder andere aanwezig bij ETH Zurich (Zwitserland), bij ITC-CPV Karlsruhe (Duitsland) en bij de UVa (Spanje).

#### *Slotopmerking*

Dit overzichtsartikel bevestigt hetgeen ook reeds in de diverse andere literatuur binnen naar voren komt. Benadrukt wordt dat corrosie het grootste probleem is. Productie van elektrische energie ligt met de huidige concepten minder voor de hand. Meer perspectief biedt de toepassing van een superkritische stoomturbine bij 650°C en 300 atmosfeer. Echter dat moet nog experimenteel bevestigd worden.

#### **TAKEHIRO MIZUNO**

Deze publicatie is primair gericht op het effect van een beperkte zuurstoftoevoer op superkritische vergassing van een materiaal bestaande uit organische en anorganische componenten. De studie toont duidelijk aan dat bij superkritische oxidatie bij een constante temperatuur en constante reactietijd (30 minuten), waarbij gestart wordt met de toevoeging van een beperkte hoeveelheid zuurstof, het eindgehalte organische stof in de resterende as daalt naarmate meer zuurstof voor de superkritische behandeling beschikbaar is. Voor temperaturen boven 450°C is een stoichiometrische hoeveelheid oxidatiemiddel voldoende voor een volledige oxidatie van de organische componenten.

#### **DAVID S. SLOAN (2009)**

Op basis van een studie naar de verschillende mogelijkheden voor slibverwerking heeft de City van Orlando gekozen voor de verdere bestudering en ontwikkeling van een demonstratie installatie voor slibverwerking op praktijkschaal op basis van superkritische oxidatie. Deze studie loopt sinds 2006. Doel is de haalbaarheid van het superkritisch oxidatieproces vast te stellen.

In het proces van Orlando wordt een slurry met 10% slib op droge stof basis toegepast. De capaciteit van deze plant bedraagt 5 ton slib droge stof per dag. In het proces wordt een overmaat aan zuivere zuurstof gebuikt. Echter de overmaat zuurstof die nog in de uittredende gasfase aanwezig is, wordt gescheiden van de CO<sub>2</sub> en wordt weer hergebruikt in het proces. Bij het superkritische oxidatieproces wordt energie geproduceerd die nuttig kan worden gebruikt. Daarbij claimt men dat het proces ook interessant is voor de productie van elektriciteit, wat toch als twijfelachtig moet worden beschouwd. Zeker als men de elektrische energie, die nodig is voor de productie/toevoer van zuurstof mee zou wegen.

Verder noemt men ook hier weer de specifieke kenmerken van superkritische oxidatie: geen vervuilde vloeistoffase, geen vervuilde gasfase, CO<sub>2</sub> wordt geproduceerd evenals energie. Belangrijke redenen om voor superkritische oxidatie te kiezen.

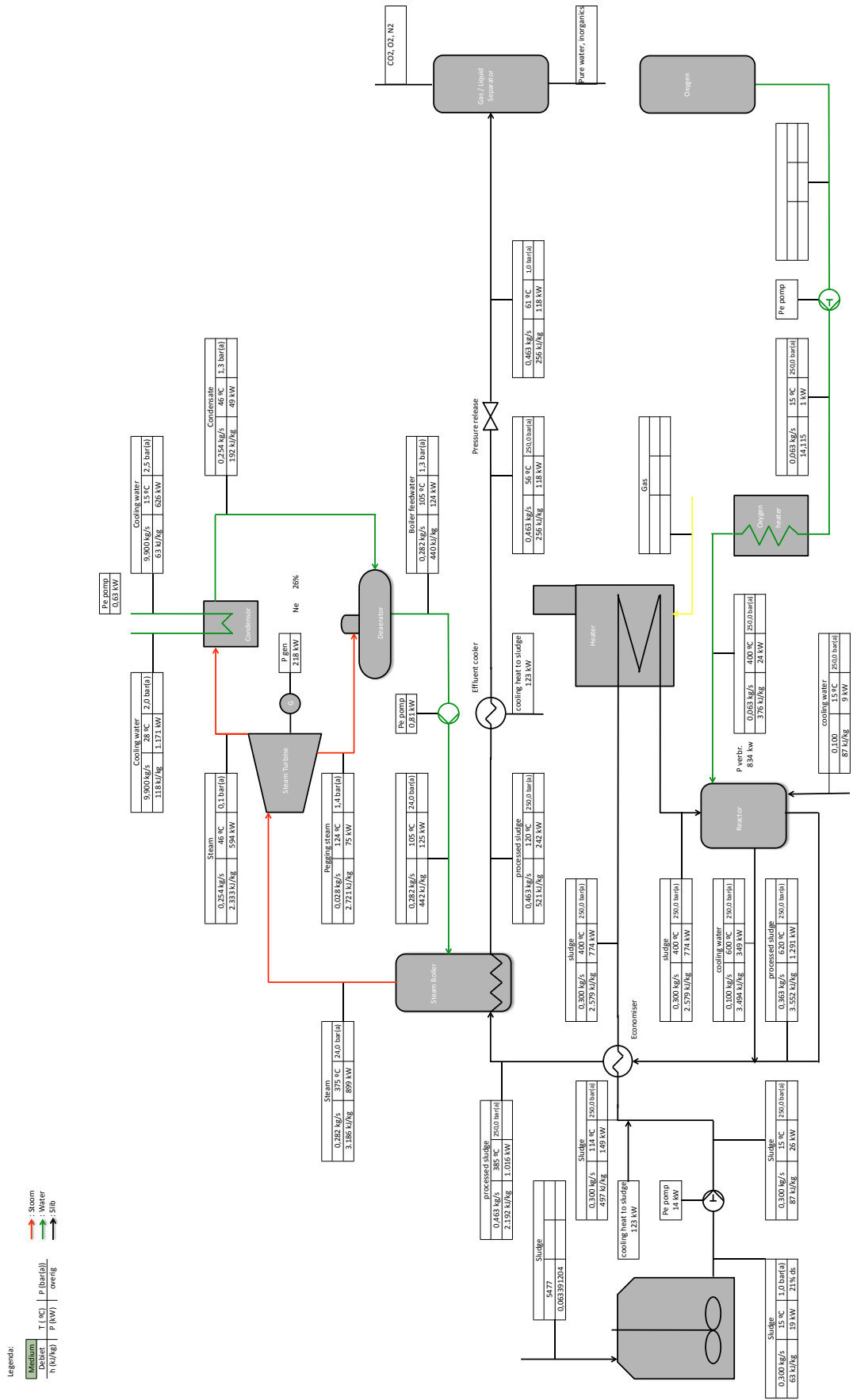
Verbranden wordt gezien als een alternatief voor superkritische oxidatie. Echter verbranden wordt in technisch/financieel/maatschappelijk opzicht nauwelijks haalbaar geacht vanwege de strenge eisen die van overheidswege aan de luchtkwaliteit worden gesteld en het verzet van omwonenden.

Uit een economische analyse komt naar voren dat superkritische sliboxidatie aanzienlijk goedkoper is dan verbranden. De bruto kosten van superkritische oxidatie worden geschat op 300 tot 400 USD per ton slib droge stof. De inkomsten uit energie en CO<sub>2</sub> worden geschat op 150 tot 200 USD per ton slibdroge stof, zodat de netto kosten in de orde van 150 tot 250 USD per ton slibdroge stof bedragen.

Er is slechts beperkte informatie gevonden over de verdere voortgang van dit project sinds 2009. De installatie is gebouwd. In 2010 is men begonnen met het uittesten van de installatie met oxidatie van zuiveringsslib in het subkritische gebied. In 2011 zijn experimenten voortgezet met superkritische oxidatie van zuiveringsslib. Waarschijnlijk zullen die nog wel enig tijd worden voortgezet. Geen informatie is gevonden wat betreft het optreden van corrosie problemen. Het is zinvol om deze testfase eerst af te wachten voordat definitieve conclusies kunnen worden getrokken aangaande dit project.

MASSA- EN ENERGIEBALANS SUPERKRITISCH OXIDEREN

Process flow diagram & warmte balans



## REFERENTIES

### LITERATUUR SUBKRITISCHE OXIDATIE

- James W. Griffith , Dennis H. Raymond  
The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant  
Waste Management 22 (2002) 453–459
- K. Stark , E. Plaza, B. Hultman  
Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base  
Technical Note. Chemosphere 62 (2006) 827–832
- E.D. Lavric, H. Weyten, J. De Ruyck , V. Plesu , V. Lavric  
Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical water oxidation process  
Energy Conversion and Management 46 (2005) 1345–1364
- Frédéric Marias, F. Mancini, F. Cansell, and Mercadier  
Energy Recovery in Supercritical Water Oxidation Process  
Environmental Engineering Science Volume 25, Number 1, 2008
- M. D. Bermejo and M. J. Cocero  
Supercritical Water Oxidation: A Technical Review  
American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 52: 3933–3951, 2006
- Donghai Xu, Shuzhong Wang, Xingying Tang, Yanmeng Gong, Yang Guo, Yuzhen Wang, Jie Zhang  
Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge  
Chemical Engineering Research and Design 90 (2012) 288–297.
- M. Svanstrom, M. Modell and J. Tester (2004)  
Direct energy recovery from primary and secondary sludges by supercritical water oxidation  
Water Sci Technol. 49, 201–208, IWA publishing
- Huacheng Xu, Pinjing He, Weimei Gu, Guanzhao Wang, Liming Shao  
Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash  
Journal of Environmental Sciences 2012, 24(8) 1533–1538
- G. Brunner  
Review  
Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes  
J. of Supercritical Fluids 47 (2009) 382–390
- Magdalena Svanström , Morgan Fröling , Michael Modell , William A. Peters , Jefferson Tester  
Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge  
Resources, Conservation and Recycling 41 (2004) 321–338



Shuzhong Wang , Yang Guo, Liang Wang, Yuzhen Wang, Donghai Xu, Honghe Ma  
Supercritical water oxidation of coal: Investigation of operating parameters effects,  
reaction kinetics and mechanism  
Fuel Processing Technology 92 (2011) 291-297

Yasunori Kikuchia,, Kohjiro Kurataa, Jun Nakatanib, Masahiko Hiraoa, Yoshito Oshimac  
Analysis of supercritical water oxidation for detoxification of waste organic  
solvent in university based on life cycle assessment  
Journal of Hazardous Materials 194 (2011) 283-289

Marc Hodes , Philip A. Marron , Glenn T. Hong, Kenneth A. Smith , Jefferson W. Tester ,  
Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: fundamentals  
and research  
J. of Supercritical Fluids 29 (2004) 265-288

A. Leybrosa, A. Roubauda,, P. Guichardonb, O. Boutinb  
Ion exchange resins destruction in a stirred supercritical water oxidation reactor  
J. of Supercritical Fluids 51 (2010) 369-375

Giovanni Del Re, Gabriele Di Giacomo  
Removal and destruction of toxic micropolluting organic compounds from waste waters by a  
combined NF and SCWO process  
Desalination 138 (2001) 61-64

Seiichiro Koda  
Review  
Oxidation reactions of solid carbonaceous and resinous substances in supercritical water  
J. of Supercritical Fluids 47 (2009) 400-406

Peter Kritzer, Eckhard Dinjus  
An assessment of supercritical water oxidation (SCWO). Existing problems, possible solutions  
and new reactor concepts  
Chemical Engineering Journal 83 (2001) 207-214

A. Fourcault , B. Garcia-Jaranab, J. Sanchez-Onetob, F. Mariasa,, J.R. Portelab  
Supercritical water oxidation of phenol with air. Experimental results and modelling  
Chemical Engineering Journal 152 (2009) 227-233

Y. Calzavara, C. Joussot-Dubien , H.-A. Turc, E. Fauvel , S. Sarrade  
A new reactor concept for hydrothermal oxidation  
J. of Supercritical Fluids 31 (2004) 195-206

Anders Gidner and Lars Stenmark  
SUPERCRITICAL WATER OXIDATION OF SEWAGE SLUDGE – STATE OF THE ART  
Chematur Engineering AB  
Box 430, 691 27 Karlskoga, Sweden

M.D. Bermejo, M.J. Cocero, F. Fernandez-Polanco

A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water  
Fuel 83 (2004) 195–204

M.D. Bermejo, F. Fdez-Polanco, M.J. Cocero

Experimental study of the operational parameters of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation  
J. of Supercritical Fluids 39 (2006) 70–79

M. D. Bermejo, I. Bielsa, and M. J. Cocero

Experimental and Theoretical Study of the Influence of Pressure on SCWO  
3966 DOI 10.1002/aic Published on behalf of the AIChE November 2006 Vol. 52, No. 11 AIChE Journal

Donghai Xu, Shuzhong Wang, Xingying Tang, Yanmeng Gong, Yang Guo, Yuzhen Wang, Jie Zhang

Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge  
Chemical Engineering Research and Design 90 (2012) 288–297

Kristin Johansson, Maria Perzon, Morgan Froling , Agnes Mossakowska , Magdalena Svanstrom ,

Sewage sludge handling with phosphorus utilization. A life cycle assessment of four alternatives  
Journal of Cleaner Production 16 (2008) 135-151

B. Wellig, K. Lieball, Ph. Rudolf von Rohr

Operating characteristics of a transpiring-wall SCWO reactor with a hydrothermal flame as internal heat source  
J. of Supercritical Fluids 34 (2005) 35–50

Wim Rulkens

Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy:  
Overview and Assessment of the Various Options  
Energy & Fuels 2008, 22, 9–15

Rulkens, W.H. et al. 1989

Feasibility study of wet oxidation processes for treatment of six selected waste streams  
Dutch Rijkswaterstaat Report No. DBW/RIZA 89-079.

David S. Sloan, Roy A. Pelletier, and Michael Modell

Sludge Management in the City of Orlando-It's Supercritical!

This article was presented as a technical paper at the 2008 Florida Water Resources Conference in May.

## LITERATUUR SUPERKRITISCHE BEHANDELING VAN MEST

PROCEDE TWENTE

Hydrolyse van varkensdrijfmest. Een haalbaarheidsstudie.(Onderzoek gesubsidieerd door Financieringsoverleg Mest- en Ammoniak Onderzoek).

PROCEDE Twente BV, November 1995

Ir.J.M.G. Geurden en ing H.H.B. Vonken (DSM Research BV).

Superkritische behandeling van varkensdrijfmest: een tweede-generatie technologie. Pt/ procestechniek 43 (1988), nr 4

## LITERATUUR SUBKRITISCHE OXIDATIE

Clayton B. Maugans and Claude Ellis

Wet Air Oxidation: A Review of Commercial Sub-critical Hydrothermal Treatment

IT3'02 Conference, May 13-17, 2002, New Orleans, Louisiana USA

J. Chauzy, J.C. Martin, D. Cretenot, J. P. Rosiere

Wet Air Oxidation of Municipal Sludge: Return Experience of the North Brussels Waste Water Treatment Plant

Water Practice & Technology Vol 5 No 1 © IWA Publishing 2010 doi: 10.2166/WPT.2010.003

Giorgio Bertanza, Carlo Collivignarelli

Novel processing routes for effective sewage sludge management. Midterm report of Wet Oxidation of primary and mixed sludge

Deliverable 2.2

ENV.2010.3.1.1-2

Contract N. 265156 June, 2012

SEVENTH FRAMEWORK PROGRAMME (EU)

Shanableh, A., Shimizu, Y.

Treatment of sewage sludge using hydrothermal oxidation - Technology application challenges (Review)

Water Science and Technology Volume 41, No 8, 2000, Pages 85-92

M. Djafer, F. Luck, J.P. Rose and D. Cretenot

Transforming sludge into a recyclable and valuable carbon source by wet air oxidation

Water Science and Technology Vol 41 No 8 pp 77-83 © IWA Publishing 2000

Janez Levec , Albin Pintar

Catalytic wet-air oxidation processes: A review

Catalysis Today 124 (2007) 172-184

S.T. Kolaczowski, P. Plucinski, F.J. Beltran, F.J. Rivas, D.B. McLurgh

Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design

Chemical Engineering Journal 73 (1999) 143-160

F. Luck

Wet air oxidation: past, present and future  
Catalysis Today 53 (1999) 81–91

de Bekker, P.H.A.M.J., van den Berg, J.J.

Modelling and construction of a deep well aqueous phase oxidation process (Conference Paper) Water Science and Technology Volume 27, No 5-6, 1993, Pages 457-468

VerTech

Sludge Treatment Plant Apeldoorn  
Special Magazine  
Revue Arts Uitgevers BV (1993)

Pieter de Bekker and Klaas Heerema

Dutch deep shaft takes the pressure off wet oxidation  
Water Quality International, Number 3, 1994, p28,29

#### **LITERATUUR P-TERUGWINNING UIT AS**

K. Stark , E. Plaza, B. Hultman

Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. Technical Note.  
Chemosphere 62 (2006) 827–832

Donatello, S., Tong, D., Cheeseman, C., 2010.

Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA).  
Waste Management 30 (8-9), 1634-1642.

Franz, M., 2008.

Phosphate fertilizer from sewage sludge ash(SSA).  
Waste Management 28 (10), 1809-1818.

Huacheng Xu, Pinjing He, Weimei Gu, Guanzhao Wang, Liming Shao

Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash.  
Journal of Environmental Sciences 2012, 24(8) 1533–1538

Y. Cohen

Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid  
Environ. Technol., 30 (2009), pp. 1215–1226

Petzet, S., Peplinski, B., Bodkhe, S.Y., Cornel, P., 2011.

Recovery of phosphorus and aluminium from sewage sludge ash by a new wet chemical elution process (SESAL-Phos-recovery process).  
Water Science and Technology 64 (3), 29-35.

S. Petzet, B. Peplinski , P. Cornel

On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both

Water Research 46 (2012), 3769-3780

Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Ichioka, T., Hatyakawa, S., Miyajiri, H., 2001b.

Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge.

Chemosphere 44 (1), 23-29.

Montag, D., Gethke, K. and Pinnekamp, J., 2007.

Different approaches for prospective sludge management incorporating phosphorus recovery.

Journal of Residuals Science & Technology 4, 173-178.

### LITERATUUR SUPERKRITISCHE VERGASSING

Andrea Kruse

Hydrothermal biomass gasification (Review)

J. of Supercritical Fluids 47 (2009) 391-399

Edgar Gasafi, Marion-Yvonne Reinecke, Andrea Kruse , Liselotte Schebek

Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production

Biomass and Bioenergy 32 (2008) 1085-1096

H. Schmieder , J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht  
Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes

Journal of Supercritical Fluids 17 (2000) 145-153

Yukihiko Matsumura

Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan

Energy Conversion and Management 43 (2002) 1301-1310

Lei Li , Z.R. Xu , Chunlei Zhang, Jianping. Bao , Xiaoxuan Dai

Quantitative evaluation of heavy metals in solid residues from sub- and super-critical water gasification of sewage sludge

Bioresource Technology 121 (2012) 169-175

X. Xu, M.J. Antal,

Gasification of sewage sludge and other biomass for hydrogen production in supercritical water,

Environ. Prog. 17 (1998) 215-220.

W. Zhu, Z.R. Xu, L. Li, C. He

The behavior of phosphorus in sub- and super-critical water gasification of sewage sludge

Chemical Engineering Journal 171 (2011) 190-196

Z.R. Xu, W.Zhu, M.Li

Influence of moisture content on the direct gasification of dewatered sludge via supercritical water

International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 6527-6535

L.H. Zhang, C.B. Xu, P. Champagne,

Energy recovery from secondary pulp/papermill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment,

BioresourceTechnology. 101 (2010) 2713–2721.

I. Rönnlund, L. Myréen, K. Lundqvist, J. Ahlbeck, T. Westerlund

Waste to energy by industrially integrated supercritical water Gasification. Effects of alkali salts in residual by-products from the pulp and paper industry

Energy 36 (2011) 2151-2163

Wilkinson, N., Wickramathilaka, M., Hendry, D., Miller, A., Espanani, R., Jacoby, W.,

Rate Determination of Supercritical Water Gasification of Primary Sewage Sludge as a Replacement for Anaerobic Digestion

Bioresource Technology (2012)

Z.R. Xu , W. Zhu , M. Li

Influence of moisture content on the direct gasification of dewatered sludge via supercritical water

International journal of hydrogen energy 37 (2012) 6527 - 6535

## BIJLAGE 2

# VERGELIJKING VAN SUBKRITISCHE EN SUPERKRITISCHE OXIDATIE

## SUBKRITISCHE OXIDATIE

- Temperatuur < 374°C (subkritische temperatuur). In het algemeen ligt deze in de praktijk van de sliboxidatie tussen 250 en 290°C,
- De verblijftijd van het slib in de superkritische reactor ligt in de orde van grootte van enkele tientallen minuten tot enkele uren,
- Het droge stof gehalte van het slib dat de oxidatiereactor ingaat ligt in de orde van grootte van 5 tot 8%,
- In het algemeen wordt vloeibare zuurstof gebruikt als oxidatiemiddel. De benodigde zuurstof kan onder matig hoge druk worden toegevoerd. De benodigde elektrische energie voor deze toevoer hiervoor is beperkt. Wel is relatief veel elektrische energie nodig voor de productie van zuurstof,
- Het omzettingsrendement van de organische stof is relatief sterk afhankelijk van de proces temperatuur en de toegevoerde hoeveelheid zuurstof. Het rendement neemt toe met toenemende temperatuur. Het maximale verwijderingsrendement van de organische stof uit de slibslurry bedraagt circa 95%. Voor de organische stof, aanwezig in de geoxideerde slibdeeltjes (as-deeltjes) in het effluent van de oxidatiereactor, is dit verwijderingsrendement maximaal circa 98%. Dit laatste betekent dat minimaal nog 1 à 2% organische stof op droge stof basis in de geoxideerde slibdeeltjes aanwezig is. De resterende organische stof in de vloeistoffase is als goed biologisch afbreekbare COD in opgeloste vorm aanwezig in deze vloeistoffase. Afhankelijk van de toegepaste procescondities bestaat deze COD vaak voor meer dan 70% als azijnzuur,
- Stikstof aanwezig in organische stikstofverbindingen wordt afgebroken tot NH<sub>3</sub>,
- NH<sub>3</sub> wordt niet afgebroken in het subkritische oxidatieproces,
- Het verkregen effluent bevat nauwelijks of geen toxische verbindingen en kan goed worden behandeld in een aerobe zuivering met nitrificatie/denitrificatie of een ander biologisch verwijderingssysteem voor stikstof,
- De aanwezige goed afbreekbare COD kan bij een nitrificatie/denitrificatieproces eventueel worden gebruikt als koolstofbron,
- De vrijkomende gasfase is slechts in beperkte mate verontreinigd met geurstoffen, ammoniak en een geringe concentratie CO. CO en geurcomponenten kunnen worden verwijderd middels een thermisch oxidatieproces,
- Zware metalen blijven voor het grootste deel achter in de as deeltjes met uitzondering van Hg,
- Het is te verwachten dat fosfaten gemakkelijk kunnen worden geëxtraheerd uit de verkregen as,
- Er zijn bij subkritische oxidatie minder potentiële corrosieproblemen te verwachten dan bij superkritische oxidatie. In feite kunnen de corrosieproblemen bij superkritische oxidatie momenteel als opgelost worden beschouwd,
- Het rendement voor winning van thermische energie is hoog,
- Winning elektrische energie is slechts in beperkte mate mogelijk.

### SUPERKRITISCHE OXIDATIE

- Temperatuur > 374 °C (superkritische temperatuur). In het algemeen tussen 550 en 650 °C,
- De verblijftijd van het slib in de oxidatiereactor ligt in de orde van grootte van enkele seconden tot enkele minuten,
- Het droge stof gehalte van het slib dat de reactor ingaat ligt in de orde van grootte van 8 tot 20%,
- Zuurstof moet onder zeer hoge druk worden toegevoerd. Voor de productie van zuurstof en de toevoer van zuurstof is zeer veel elektrische energie nodig,
- Organische stof wordt volledig omgezet in CO<sub>2</sub>. Het omzettingsrendement van organische stof is afhankelijk van de procestemperatuur en neemt toe met toenemende temperatuur. Het maximale omzetverwijderingsrendement van nagenoeg 100% wordt echter al verkregen bij temperaturen boven circa 450 à 550 °C,
- Stikstofverbindingen worden omgezet in N<sub>2</sub>. Het omzettingsrendement van NH<sub>3</sub> en andere stikstofverbindingen is enigszins afhankelijk van de temperatuur en bedraagt in het temperatuurgebied van 550 tot 700 °C nagenoeg 100%,
- De resterende vloeistoffase is nagenoeg volledig schoon en hoeft in principe niet te worden na-gezuiverd,
- De vrijkomende gasfase bevat nagenoeg geen verontreinigingen meer en hoeft in principe niet of nauwelijks te worden na-gezuiverd,
- Zware metalen blijven nagenoeg geheel voor het grootste deel achter in de as-deeltjes,
- Fosfaten kunnen zeer gemakkelijk uit de as worden verwijderd via zure extractie,
- Rendement winning van thermische energie is hoog,
- Winning van elektrische energie is maar in zeer beperkte mate mogelijk.

### SAMENVATTEND

Belangrijkste overeenkomsten zijn: beide processen gebruiken zuivere zuurstof voor de oxidatie, beide processen resulteren in een laag rendement wat betreft eventuele productie van elektrische energie, samenstelling as is vergelijkbaar, technische gecompliceerdheid is vergelijkbaar. Uit een vergelijking van subkritische oxidatie en superkritische oxidatie kan verder de conclusie worden getrokken dat deze processen, gecombineerd met een TDH en een anaerobe vergisting als voorbehandelingsstap, netto meer elektriciteit produceren en dat deze extra elektriciteitsproductie, zeer globaal, met elkaar vergelijkbaar is.

Belangrijkste verschillen zijn: maximaal toepasbare ingangs-concentratie slib droge stof ligt bij superkritische oxidatie hoger dan bij subkritische oxidatie, superkritische oxidatie resulteert in een zuivere vloeistoffase en een niet verontreinigde gasstroom, subkritische oxidatie in mindere mate, potentiële corrosie/scaling problemen zijn groter bij superkritische oxidatie, procescondities bij superkritische oxidatie zijn extremer.



**BIJLAGE 3**

# MOGELIJKHEDEN TOT WINNING VAN ENERGIE EN GRONDSTOFFEN TERUGWINNING BIJ SUPERKRITISCHE VERWERKING

**ALGEMEEN**

In deze bijlage wordt een korte beschouwing en evaluatie gegeven van de mogelijkheden van energiewinning en terugwinning van grondstoffen uit zuiveringsslib bij de drie typen processen die in dit rapport zijn beschreven en geëvalueerd. Deze processen zijn:

- Superkritische oxidatie,
- Subkritische oxidatie,
- Superkritische vergassing.

Daarnaast wordt, oriënterend, ook een evaluatie gegeven van de mogelijkheden van energie winning en terugwinning van grondstoffen uit zuiveringsslib bij:

- Conventionele vergassing,
- Verbranding (met energierterugwinning).

Ook combinaties van deze processen onderling of combinaties van deze processen met een thermische drukhydrolyse (TDH), gevolgd door winning van biogas via anaerobe vergisting van het thermische gehydrolyseerde slib, worden daarbij in beschouwing genomen.

Onder grondstoffen wordt daarbij verstaan:

- thermische energie (in de vorm van warmte van een hoog of laag temperatuur niveau),
- elektrische energie,
- $\text{PO}_4$  (of P in het algemeen),
- $\text{NH}_3$ ,
- syngas (gericht op waardevolle producten),
- $\text{CO}_2$ ,
- vluchtige vetzuren,
- zware metalen.

De beschouwing en evaluatie is in hoofdzaak kwalitatief en is beknopt weergegeven, met slechts een summier toelichting. Voor nadere detailinformatie wordt verwezen naar de relevante specifieke literatuur. In een aantal gevallen is deze literatuur referentie specifiek vermeld

## ENERGIE

### *Superkritische oxidatie*

Energie wordt voornamelijk in de vorm van hoogwaardige warmte verkregen. De netto productie aan elektrische energie is gering vanwege het feit dat voor de huidige systemen zuivere zuurstof wordt toegepast als oxidatiemiddel en voor de productie van zuivere zuurstof relatief veel elektrische energie nodig is. Indien alleen thermische energie wordt gewonnen en geen elektriciteit dan is het totale energierendement, hoofdzakelijk in de vorm van hoogwaardige thermische energie, relatief hoog. Wordt echter een THD en een aanvullende anaerobe zuiveringsstap als voorzuiveringsstap toegepast dan verandert het energie plaatje drastisch en wordt toch nog een relatief grote netto hoeveelheid elektrische energie geproduceerd. Dit is het gevolg van het feit dat bij deze voorbehandeling bijna 55% van de aanwezige organische stof wordt omgezet in biogas en voor het resterende deel van de organische stof, dat in de superkritische reactor wordt geoxideerd, veel minder zuivere zuurstof nodig is. Echter ook de dan opgewekte totale netto hoeveelheid elektrische energie is te gering voor de volledige energievoorziening die nodig is voor de beluchting op de zuivering.

### *Subkritische oxidatie*

De energie die hierbij kan worden geproduceerd is hoofdzakelijk thermische energie en een beperkt deel elektrische energie. Echter voor het natte oxidatieproces wordt zuivere zuurstof gebruikt. Voor de productie van zuivere zuurstof is elektrische energie nodig. Wordt echter een THD en een aanvullende anaerobe zuiveringsstap toegepast als voorzuiveringsstap dan verandert het energie plaatje drastisch en wordt toch nog een relatief grote hoeveelheid elektrische energie geproduceerd

### *Superkritische vergassing*

Hierbij ligt de focus primair op de productie van syngas dat wordt gebruikt voor de opwekking van elektrische energy. Echter voor het slibvergassingsproces is ook nog een bepaalde hoeveelheid elektrische en/of thermische energie nodig. Ook de verdere zuivering van de verkregen vloeistoffase en gasfase vergt nog een zekere hoeveelheid elektrische energie. De output uit het proces is echter primair elektriciteit. Wordt het proces gekoppeld aan een superkritische oxidatiestap als nabehandelingstap dan is de netto productie aan elektriciteit geringer maar kan waarschijnlijk bespaard worden op energiegebruik bij de zuivering van vloeistoffase en gasfase

### *Conventionele vergassing*

Hierbij ligt de focus ook primair op de productie van syngas dat wordt gebruikt voor de opwekking van elektrische energie. Dit proces wordt gecombineerd met een slib-droogproces. Voor dit droogproces is relatief veel thermische energie nodig die moet worden geleverd door rechtstreekse verbranding van een deel van het syngas. Wordt echter een THD en een aanvullende anaerobe zuiveringsstap toegepast als voorzuiveringsstap dan verandert het energie plaatje wat betreft elektriciteitsproductie in gunstige richting.

### *Verbranding (met energiewinning)*

Bij het verbrandingsproces van slib wordt elektrische energie geproduceerd. Het elektrisch rendement van een verbrandingsproces is echter betrekkelijk gering. Het verbrandingsproces wordt in het algemeen gecombineerd met een slib-droogproces. Voor dit droogproces is relatief veel thermische energie nodig die voor een deel vrijkomt als restwarmte bij de slibverbranding.

## FOSFAAT

*Superkritische oxidatie, Superkritische vergassing + superkritische oxidatie  
Verbranding (met energierterugwinning)*

De as van een superkritische oxidatieproces, de as van een gecombineerd superkritisch vergassingsproces en superkritisch oxidatieproces en de as van een verbrandingsproces bevat nagenoeg geen organische verbindingen meer. De as bevat fosfor in de vorm van fosfaat. Het gehalte aan fosfaat ligt in de orde van grootte van 14 à 25% (6-11% P). Verder bevat de as nog zware metalen en vaak ook nog grote hoeveelheden ijzer en aluminium afhankelijk van de wijze van slibconditionering en slibverwijdering die op de RWZI wordt toegepast. De overige verbindingen bestaan voornamelijk uit inert materiaal zoals silicaten en aluminaten. Er bestaat een aantal mogelijkheden om het fosfaat, aanwezig in de as nuttig te kunnen, hergebruiken:

- Verwijderen van zware metalen uit de as via een thermische proces. Hierbij worden chlorides ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  of  $\text{CaCl}_2$ ) aan de as toegevoegd. Het geheel wordt verhit bij een temperatuur van circa  $1000^\circ\text{C}$ . Daarbij vervluchtigen de meeste zware metalen zoals  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  en  $\text{Cd}$  als chlorides. Deze worden weer uit de gasfase verwijderd en geconcentreerd.  $\text{Cr}$ ,  $\text{As}$  en  $\text{Ni}$  worden slechts in beperkte mate via deze route verwijderd. Kalium wordt eveneens voor een deel verwijderd bij dit proces waardoor een deel van het kalium als kunstmest component verloren gaat. Het resultaat van dit proces is dat uiteindelijk een as wordt verkregen die eventueel als meststof in de agrarische sector kan worden toegepast. Indien  $\text{MgCl}_2$  wordt gebruikt als chloride bij het thermische verwijderingsproces van zware metalen neemt de beschikbaarheid van fosfaat in deze as voor planten sterk toe,
- Terugwinning van P uit de as via de thermische fosfor productie zoals die onder andere plaats vindt bij Thermphos. De as wordt daarbij als een substituut voor fosfaat erts beschouwd. Een voorwaarde daarbij is dat de as geen al te hoge concentraties aan Fe bevat en ook geen aromatische koolstof verbindingen,
- Gebruik van de as als vervanger voor fosfaat erts in de kunstmest industrie (bijvoorbeeld bij ICL Fertilizers),
- Terugwinnen van fosfaat in relatief zuivere vorm via nat fysisch/chemische routes. Deze processen komen er op neer dat via een zure uitloging met behulp van  $\text{HCl}$  of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fosfaten in oplossing worden gebracht. Vaak gaan daarbij de zware metalen ook in oplossing. Middels een selectieve scheiding kan  $\text{PO}_4$  als calcium fosfaat worden teruggewonnen. Er bestaan verschillende uitvoeringsvormen van deze nat fysisch/ chemisch processen. (Huacheng et al.,2012; Petzet et al.,2012; Stark et al., 2006). Sommige van deze processen zijn wat meer toegespitst op verwijdering van Fe. Enkele van deze processen kunnen in de praktijk al worden toegepast.

*Subkritische oxidatie, Superkritische vergassing en Conventionele vergassing*

De as van een subkritisch oxidatie proces en de as van een superkritisch of conventioneel vergassingsproces bevat in het algemeen nog een geringe hoeveelheid organisch materiaal/organische koolstof. In het algemeen zal dat waarschijnlijk geen probleem zijn bij de winning van fosfaat uit deze as. Er is echter momenteel nog nauwelijks ervaring met de winning van fosfaat uit deze assen. Door Thermphos worden wel voorwaarden gesteld aan de aard van de eventuele koolstof die zich nog in de as bevindt.

**NH<sub>3</sub>**

Diverse processen komen in aanmerking om NH<sub>3</sub> te verwijderen uit ammoniak houdende effluenten verkregen bij thermische processen. Daarbij kan mogelijk gebruik worden gemaakt van het feit dat het effluent op een verhoogd temperatuurniveau kan worden verkregen of dat een deel van het effluent bij hoge temperatuur geflashed wordt. Als belangrijkste technieken om NH<sub>3</sub> terug te winnen kunnen worden genoemd:

- Stoomstrippen in combinatie met absorptie van NH<sub>3</sub> in een geconcentreerd zuur,
- Luchtstrippen in combinatie met absorptie van NH<sub>3</sub> in een geconcentreerd zuur,
- Stoomstrippen/luchtstrippen, gericht op het produceren van een geconcentreerde ammoniak oplossing (in combinatie met een rectificatieproces),
- Strippen bij verhoogde temperatuur,
- Verwijdering van NH<sub>3</sub> via struvietvorming (eventueel in combinatie met hergebruik van PO<sub>4</sub> en Mg),
- Concentrering van NH<sub>3</sub> via transmembraan chemisorptie in een geconcentreerd zuur,
- Toepassing van bipolaire electrodialyse waarbij een ammoniumhydroxide oplossing wordt geproduceerd. Mogelijk in combinatie met de concentrering van vluchtige vetzuren. NH<sub>3</sub> aanwezig in een gasfase kan daaruit worden verwijderd via een condensatieproces of via een zure gaswassing.

*Superkritische oxidatie*

Bij het superkritische oxidatie proces worden alle stikstofverbindingen, inclusief ammoniak omgezet in N<sub>2</sub>. NH<sub>3</sub> kan bij dit proces niet worden teruggewonnen. Wel vindt er nog een extra productie van warmte plaats bij de oxidatie van NH<sub>3</sub> tot N<sub>2</sub>. Daar staat wel tegenover het gebruik van zuivere zuurstof, nodig voor het superkritische oxidatie proces.

Indien het superkritische oxidatie proces voorafgegaan wordt door een TDH en een anaeroob vergistingsproces zou NH<sub>3</sub> in belangrijke mate kunnen worden teruggewonnen.

*Subkritische oxidatie*

Bij het subkritische oxidatie proces wordt N-organisch omgezet in NH<sub>3</sub>. In principe kan deze NH<sub>3</sub> goed uit het effluent van de subkritische reactor worden verwijderd

Indien het subkritische oxidatie proces voorafgegaan wordt door een TDH en een anaeroob vergistingsproces kan de NH<sub>3</sub> eveneens goed worden teruggewonnen.

*Superkritische vergassing*

Bij superkritische vergassing komt een deel van de ammoniak terecht in het syngas en een deel in de vloeistoffase. In principe kan NH<sub>3</sub> hieruit worden teruggewonnen. Het is echter de vraag in hoeverre daarbij een voldoende zuiver product kan worden verkregen dat ook weer nuttig kan worden hergebruikt in de agrarische sector.

Indien het subkritische oxidatie proces wordt gecombineerd met een superkritisch oxidatieproces dan kan NH<sub>3</sub> alleen worden teruggewonnen uit de gasfase (syngas).

*Conventionele vergassing*

Bij conventionele vergassing kan NH<sub>3</sub> voor een deel worden teruggewonnen uit de drooggassen die vrijkomen bij het slib-droogproces en voor een deel uit het verkregen syngas.

Indien het conventioneel vergassingsproces voorafgegaan wordt door een TDH en een anaeroob vergistingsproces kan NH<sub>3</sub> eveneens goed worden teruggewonnen worden uit het effluent van de slibvergister.

*Verbranding*

Bij de slibverbranding kan  $\text{NH}_3$  alleen worden teruggewonnen uit de drooggassen die vrijkomen bij het slib-droogproces.

**SYNGAS, GERICHT OP WINNING VAN WAARDEVOLLE COMPONENTEN**

Syngas komt alleen vrij bij superkritische vergassing en conventionele vergassing.

*Superkritische vergassing*

Bij superkritische vergassing wordt een externe energiebron gebruikt om het slib tot de gewenste temperatuur te verhitten. De verkregen syngasstroom is mogelijk met teerachtige componenten vervuild. In combinatie met een relatief kleinschalige productie van syngas is het niet te verwachten dat winning van waardevolle componenten uit dit syngas als grondstof voor de productie van speciale chemicaliën economisch haalbaar is.

*Conventionele vergassing (al of niet met een voorafgaande TDH en anaerobe slibgisting)*

Bij conventionele vergassing, zoals die momenteel voor zuiveringsslub wordt beoogd, wordt een beperkte hoeveelheid lucht gebruikt. Bovendien is het mogelijk vervuild met teerachtige componenten en ammoniak. In combinatie met een relatief kleinschalige productie van syngas is het niet te verwachten, dat winning van waardevolle componenten uit dit syngas als grondstof voor de productie van speciale chemicaliën economisch, haalbaar is.

**VLUCHTIGE VETZUREN**

Vetzuren komen in economisch winbaar geachte hoeveelheden alleen vrij bij de volgende typen processen:

- Subkritische oxidatie,
- Subkritische oxidatie +TDH/AN.

De vetzuren zijn relatief eenvoudig af te scheiden en kunnen worden gebruikt voor o.a. de productie van bioplastics. Het is ook mogelijk de vetzuren te benutten voor de winning van biogas.

**CO<sub>2</sub>**

CO<sub>2</sub> kan in relatief zuivere vorm en op een economisch haalbaar geachte wijze alleen worden geproduceerd bij superkritische en subkritische oxidatie.

*Superkritische oxidatie*

Bij superkritische oxidatie wordt een nagenoeg zuivere CO<sub>2</sub> gasstroom verkregen die nuttig kan worden toegepast in bijvoorbeeld kassen.

Indien het superkritische oxidatie proces voorafgegaan wordt door een TDH en een anaeroob vergistingsproces is de zuivere CO<sub>2</sub> stroom, die bij het superkritisch oxidatie proces wordt geproduceerd, geringer van omvang. In principe zou zuivere CO<sub>2</sub> ook nog uit het biogas dat bij de anaerobe vergisting wordt verkregen, kunnen worden teruggewonnen.

*Subkritische oxidatie*

Bij subkritische oxidatie kan ook een nagenoeg zuivere CO<sub>2</sub> gasstroom worden geproduceerd. Wel is nog een aanvullende zuiveringstap nodig.

Indien het subkritische oxidatieproces voorafgegaan wordt door een TDH en een anaeroob vergistingsproces is de zuivere CO<sub>2</sub> stroom, die bij het subkritisch oxidatieproces wordt geproduceerd, geringer in omvang. In principe zou zuivere CO<sub>2</sub> ook nog uit het biogas dat bij de anaerobe vergisting wordt verkregen, kunnen worden teruggewonnen.

**ZWARE METALEN***Superkritische oxidatie*

Stedelijk afvalwater bevat een aantal zware metalen (Cu, Zn, Cr, Pb, Ni) die eventueel voor nuttig hergebruik kunnen worden teruggewonnen. De zware metalen zijn in stedelijk afvalwater voor het grootste deel aanwezig als deeltjes (diameter >0,45micrometer). Dat geldt met name voor Cu en Zn, maar ook in belangrijke mate voor Pb en Cr. Ni is voor het grootste deel aanwezig in opgeloste vorm. Bij het zuiveringsproces op de RWZI worden met name de metalen Cu, Zn, Cr, Pb voor het overgrote deel geconcentreerd in het zuiveringsslib. Dat geldt ook voor Hg en Cd die als sporen aanwezig zijn. De concentraties van deze metalen in stedelijk afvalwater en derhalve ook in zuiveringsslib op basis van slib droge stof (ds) varieert sterk en bedraagt, zeer globaal: Cu 400 mg/kg ds, Zn 1000 mg/kg ds, Cr 100 mg/kg ds, Pb 100 mg/kg ds, Ni 40 mg/kg ds, Cd 2 mg/kg ds, Hg 1 mg/kg ds.

De as die vrijkomt bij de superkritische oxidatie van zuiveringsslib bevat een groot gedeelte van de zware metalen die op de RWZI worden geloosd. Het gaat daarbij met name om die zware metalen die bij het zuiveringsproces in belangrijke mate met het slib verwijderd worden. Dit geldt met name voor bv Cu, Zn, Pb, Cr, maar geldt in mindere mate voor Ni. Terugwinning van zware metalen uit de as kan relatief eenvoudig plaatsvinden via oplossen en precipitatie middels de nat fysisch/chemische processen die ook worden toegepast voor terugwinning van PO<sub>4</sub> voor hergebruik. De zware metalen worden daarbij afgescheiden als een mengsel van metaal hydroxiden of metaal sulfiden. Verdere opwerking van deze mengsels van zware metalen en scheiding van deze metalen is mogelijk. Echter een meer voor de hand liggende route is de selectieve afscheiding van de zware metalen bij het fosfaatwinningsproces zelf. Deze selectieve afscheiding van de afzonderlijke zware metalen kan worden verkregen via een pH en pS gestuurd precipitatie proces of door middel van selectieve (bijvoorbeeld pH gestuurde) complexvorming van zware metalen in combinatie met ultrafiltratie.

Het is niet duidelijk wat er bij superkritische oxidatie met Hg gebeurt. Waarschijnlijk komt een belangrijk deel in opgeloste vorm in de vloeistoffase terecht.

Indien een THD en een aanvullende anaerobe zuiveringstap wordt toegepast als voorzuive-

ringsstap dan zal de samenstelling van de as die uiteindelijk wordt verkregen niet of nauwelijks veranderen en zijn de terugwinmogelijkheden van zware metalen uit deze as vergelijkbaar met die van de as die bij alleen een superkritische oxidatie wordt verkregen .

#### *Subkritische oxidatie*

Het is te verwachten dat ook bij subkritische oxidatie het grootste deel van de zware metalen Cu, Zn, Cr, Pb in de uiteindelijk verkregen as terecht komt en daaruit kan worden teruggewonnen via de eerder genoemde processen. Het is overigens nog niet duidelijk in hoeverre de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid koolstof/organische stof in de as van het extractieproces van zware metalen negatief beïnvloedt. De in het slib aanwezige Hg-verbindingen komen bij subkritische oxidatie voor een groot deel in de vloeistoffase terecht. (Djafer et al, 2000). Waarschijnlijk kunnen deze kwikverbindingen hieruit op relatief eenvoudige wijze worden verwijderd

Indien een THD en een aanvullende anaerobe zuiveringsstap wordt toegepast als voorzuiveringsstap dan zal de samenstelling van de as die uiteindelijk wordt verkregen niet of nauwelijks veranderen en zijn de terugwinmogelijkheden van zware metalen uit deze as vergelijkbaar met die van de as die bij alleen een subkritische oxidatie wordt verkregen.

#### *Superkritische vergassing*

Het is te verwachten dat ook bij superkritische vergassing het grootste deel van de zware metalen Cu, Zn, Cr, Pb in de uiteindelijk verkregen as achterblijft en daaruit kan worden teruggewonnen via de eerder genoemde processen. Omdat het geen oxidatieproces is komt mogelijk een groter deel van de zware metalen opgelost in de vloeistoffase terecht. Echter hieruit kunnen de zware metalen middels een precipitatie proces al of niet selectief worden afgescheiden. Het is niet bekend wat er met Hg gebeurt. Waarschijnlijk komen die, althans bij voldoende afkoeling van het mengsel van gas, vloeistof en gas, voor een groot deel in opgeloste vorm in de vloeistoffase terecht. Het is overigens ook nog niet duidelijk in hoeverre de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid koolstof/organische stof in de as het extractieproces van zware metalen negatief beïnvloedt.

Superkritische vergassing in combinatie met een navolgend superkritische oxidatie resulteert in een as die vergelijkbaar is met die van alleen superkritische oxidatie. De terugwinmogelijkheden van zware metalen zijn vergelijkbaar.

#### *Conventionele vergassing*

Idem als bij superkritische vergassing. Het is niet duidelijk wat met Hg-verbindingen gebeurt. Waarschijnlijk komen die voor een deel in de gasfase terecht en moeten daaruit worden afgescheiden.

#### *Verbranding*

Idem als bij superkritische oxidatie. Hg komt echter in de gasfase terecht en moet daaruit worden verwijderd.

## BIJLAGE 4

# SUPERKRITISCHE VERGASSING EN SUPERKRITISCHE OXIDATIE VAN VARKENDRIJFMEST

De bevindingen verkregen met superkritische vergassing en superkritisch oxidatie van slib komen op hoofdlijnen overeen met de bevindingen die voor superkritische vergassing en superkritische oxidatie van mest in de literatuur zijn vermeld. Relevante resultaten verkregen met superkritische vergassing en superkritische oxidatie van mest zijn:

## **SUPERKRITISCHE VERGASSING VAN VARKENDRIJFMEST (PROCEDE TWENTE,1995)**

### *Procescondities:*

- Droge stof gehalte circa 10-13%,
- Temperatuur 600°C,
- Druk 400 bar,
- Verblijftijd van de mest in de superkritische reactor: 18 minuten.

### *Resultaten:*

- Productie van energierijk gas,
- Omzettingsgraad op basis van koolstof circa 60%,
- Vloeistoffase nog sterk vervuild,
- Ammoniak wordt nauwelijks afgebroken.

## **Superkritische oxidatie van varkensdrijfmest (DSM,1988)**

### *Procescondities:*

- Droge stof gehalte circa 10%,
- Temperatuur 600°C,
- Druk 225 bar,
- Verblijftijd van de mest in de superkritische reactor: circa 1 minuut,
- Luchtzuurstof als zuurstof bron.

### *Resultaten:*

- Productie van elektrische energie,
- Omzettingsgraad op basis van organische stof circa 98%,
- Ammoniak wordt volledig afgebroken,
- Vloeistoffase heeft oppervlaktewaterkwaliteit,
- Gasfase is alleen verontreinigd met geringe hoeveelheid N<sub>2</sub>O.



## BIJLAGE 5

# BEDRIJVEN

*Onderzoekinstellingen die onderzoek doen aan superkritische oxidatie van zuiveringsslib:*

- School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi Province 710049, China
- HydroProcessing, LLC, 3201 Longhorn Blvd., Suite 101, Austin, TX 78758, USA

*Bedrijven die over een demonstratieplant beschikken voor superkritische oxidatie van zuiveringsslib:*

- SFCI Group, Rubicon Centre, Bishopstown, Cork, Ierland

*Bedrijven/instanties die superkritische oxidatie van zuiveringsslib op praktijk schaal toepassen of toegepast hebben:*

- HydroProcessing, LLC, 3201 Longhorn Blvd., Suite 101, Austin, TX 78758, USA
- City of Harlingen Waterworks System, PO Box 1950, Harlingen, TX 78551
- City of Orlando

*In Nederland houden onder andere de navolgende bedrijven zich bezig met Superkritische vergassing:*

- Gensos (<http://www.gensos.nl/>) [testopstelling 100 liter/uur, bouwt circa 500 liter/uur]
- Sparqle (<http://www.sparqle.com/>) [testopstelling 100 liter/uur]
- Procede (<http://www.procede.nl/>) [testopstelling geen]

*Onderzoekinstituut in Duitsland op het gebied van de Superkritische oxidatie en Superkritische vergassing:*

- Forschungszentrum Karlsruhe, Department of Technology-Induced Material Flow; Institute for Technical Chemistry, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany
- Forschungszentrum Karlsruhe, Division of Chemical- Physical Processing; Institute for Technical Chemistry, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany