

Thermische verwerkingstechnieken voor zuiveringsslib in vogelvlucht!

Er is een groot aantal verschillende thermische verwerkingstechnieken voor communaal zuiveringsslib. Hieronder is in vogelvlucht beschreven welke dat zijn en hoe deze zich tot elkaar verhouden. Dit overzicht biedt inzicht in de afzonderlijke doelen en procescondities van de gebruikte technieken. Dit overzicht is tot stand gekomen in opdracht van de Energie- en Grondstoffenfabriek. Dank gaat uit naar Ir. L Korving van adviesbureau Aiforo en manager projecten J. Boorsma van AquaMinerals BV.

1. Indeling thermische technieken

De grote hoeveelheid thermische technieken voor verwerking van slib verschillen in de gehanteerde procescondities en daarmee ook de beoogde doelen.

Bij de indeling van de thermische technieken zijn twee parameters het meest bepalend:

1. Mate van toevoer van lucht of zuurstof;
2. Met of zonder verdamping van water: ofwel onder druk of niet.

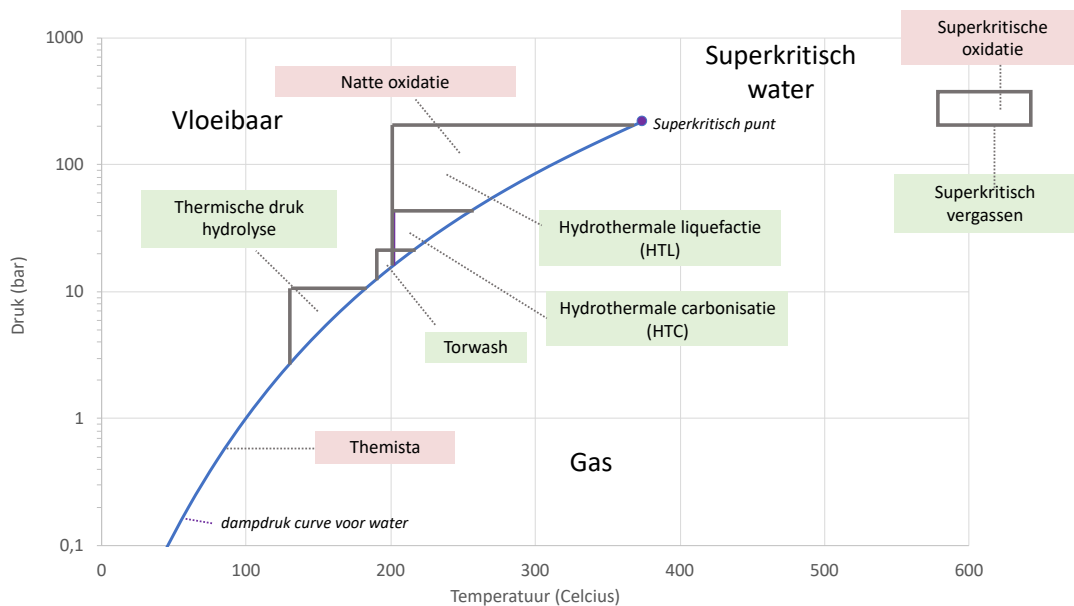
De toevoer van lucht of zuurstof helpt om organische stof af te breken en de oxidatieve reacties geven energie waardoor geen of minder externe energie hoeft te worden toegevoegd. Zonder zuurstof ligt de focus meer op andere doelen: verbeteren van de ontwaterbaarheid, productie van kool, olie of gas.

Een belangrijke andere parameter is de keuze om het proces wel of niet onder druk uit te voeren. Voor natte afvalstromen als zuiveringsslib kan dat interessant zijn omdat een uitvoering onder druk voorkomt dat het water in het slib verdampt. Dit kan nogal schelen in de energiebehoefte van de techniek omdat de verdamping van water veel energie kost. De verdamping van water bij 100 °C kost bijvoorbeeld 2260 kJ/kg water terwijl de opwarming van water onder druk van 25 °C naar 300 °C maar ca. 1240 kJ/kg kost. De druk waaronder het proces moet verlopen wordt sterk bepaald door de temperatuur van het proces omdat de verzadigingsdruk voor water sterk toeneemt met de temperatuur (Figuur 1). Bij een temperatuur van 374 °C en 221 bar wordt het superkritisch punt van water bereikt en is er geen onderscheid meer tussen vloeibaar en gasvormig water en is er dus ook geen faseovergang meer.

De volgende tabel plaatst de verschillende thermische technieken voor verwerking van zuiveringsslib in een matrix met beide parameters als een eerste indeling. De technieken onder druk zijn ook ingetekend in de dampdruk curve voor water in Figuur 1.

Tabel 1: matrix voor indeling thermische verwerkingstechnieken voor zuiveringsslib

	Oxidatieve technieken: Toevoer van zuurstof/lucht	Reducerende technieken: Geen toevoer van zuurstof of lucht
Atmosferische druk: verdamping van water	Verbranding Vergassing	Pyrolyse
Onder druk: geen verdamping water	Themista Lage druk natte oxidatie Hoge druk natte oxidatie Superkritische oxidatie	Thermische druk hydrolyse Torwash Hydrothermale carbonisatie (HTC) Hydrothermale liquefactie (HTL) Superkritisch vergassen



Figuur 1: afhankelijkheid van druk en temperatuur en positie van diverse technieken (onder druk) in relatie tot de dampdruk curve van water (blauw). Groene technieken vinden plaats onder reducerende omstandigheden en rode onder oxidatieve omstandigheden.

2. Oxidatieve technieken

2.1 Bij atmosferische druk

Het voordeel van de toevoeging van lucht of zuurstof is dat hiermee een exotherme reactie wordt verkregen die dus energie oplevert en daarmee kan het thermische proces zich veelal zelf in stand houden. Bij zuiveringsslib ontstaat er zoveel energie dat zelfs met partieel gedroogd slib (ca. 40% ds) de **verbranding** autotherm is. Verbranding van zuiveringsslib vindt typisch plaats bij temperaturen van 850-950 °C en daarbij is de conversie van organische stof naar gas (met name CO₂ en water) volledig. Hogere temperaturen zijn in principe mogelijk

wanneer gedroogd slib wordt gebruikt, maar boven 1000 °C ontstaat er een risico dat de as gaat smelten en daardoor tot aankoekingen leidt in de oven of de stoomketel.

Als minder zuurstof wordt toegevoegd betekent dit dat de verbranding niet meer volledig plaatsvindt en in dat geval is er sprake van vergassing. **Vergassing** levert nog wel zelf energie op, maar minder dan bij verbranding. Vergassing van zuiveringsslib moet daarom altijd gebeuren met gedroogd slib en dan is een externe warmtebron in principe niet nodig om de vergassing in stand te houden. De temperaturen zijn dan vergelijkbaar met verbranding van partieel gedroogd slib (850-950 °C). Vergassing levert een laagcalorisch brandbaar gas op dat meestal bestaat uit een mengsel van voornamelijk CO, H₂ en wat CH₄. Het doel van vergassing is een brandbaar gas te maken die vervolgens als grondstof kan dienen voor bijvoorbeeld productie van hogere koolwaterstoffen (Fischer Tropsch synthese) of die in een gasturbine of gasmotor met een hoge efficiency kan worden omgezet in elektriciteit. De conversie van de organische stof naar gas is vrij compleet maar niet volledig zodat er nog ongeveer 5-10% koolstof in de as aanwezig is.

Ten opzichte van verbranding heeft vergassing de belofte dat de rookgasreiniging goedkoper kan zijn en de techniek een hoger energetisch rendement kan halen dan verbranding. Beide voordelen ontstaan doordat het te behandelen gasvolume kleiner is (er is veel minder lucht bijgevoegd) waardoor de gasreiniging kleiner is en er minder energieverlies is via de schoorsteen. Ook is het energetisch rendement van de stoomcyclus die nodig is bij verbranding in theorie lager dan wanneer gas in een gasturbine kan worden omgezet in elektriciteit. Daar staat tegenover dat het systeem wel een stuk complexer wordt en daardoor qua investering meestal toch niet goedkoper is dan bij slibverbranding.

2.2 Onder druk

Een bijzondere situatie is **superkritische oxidatie** van slib. Met deze techniek kan ook ontwaterd zuiveringsslib worden verbrand. Door de verbranding bij hoge druk en temperatuur te laten plaatsvinden (dus bij superkritische omstandigheden) wordt voorkomen dat er warmte nodig is voor de verdamping van het water. Daardoor kan er dus toch een verbranding plaatsvinden van heel nat slib (ingedikt slib) bij relatief hoge temperaturen. Een vorm die hierop lijkt is de **natte oxidatie** van slib. In dat geval is het ingangsmateriaal ook nat slib en vindt de oxidatie onder druk plaats waardoor energieverlies door verdamping van water voorkomen wordt. De temperatuur is alleen niet zo hoog als bij superkritische oxidatie zodat de druk ook navenant lager is. Zimpro was bijvoorbeeld een natte oxidatie techniek die plaatsvond bij circa 35 bar en 220 °C). Vartech was een techniek die werkte bij een hogere druk en temperatuur (100 bar en 330 °C).). Hoe hoger de druk en temperatuur, hoe verder de conversie van de organische stof is naar gassen. Bij de Zimpro installatie was het doel vooral slibreductie en een beter ontwaterbare slibkoek (ca. 50% ds) terwijl bij Vartech ingezet werd op een conversie van meer dan 80%.

Een bijzondere vorm is nog **Themista**. Themista is een thermische behandeling die plaatsvindt bij 60-80 °C). bij aanwezigheid van waterstofperoxide als oxidator. Deze aanpak richt zich vooral op slibdestructie om zo de vergistbaarheid te verbeteren. Door de relatief milde temperatuur is er nauwelijks sprake van drukopbouw in de reactoren.

3. Reductieve technieken

3.1 Bij atmosferische omstandigheden

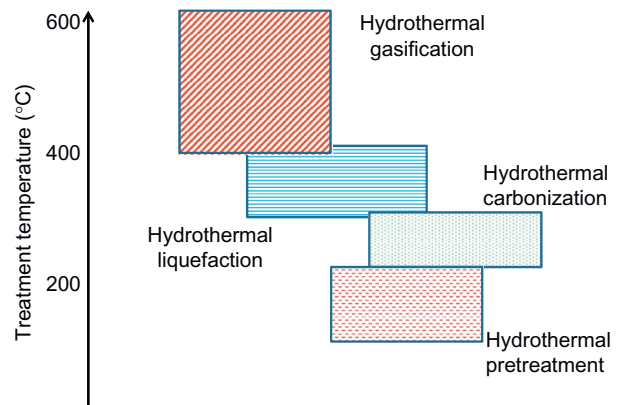
Als in het geheel geen zuurstof of lucht wordt toegevoegd spreekt men van **pyrolyse**. Pyrolyse van een organische stof levert zelf geen energie (kost zelfs wat energie) en de warmte moet daarom van buiten worden toegevoerd aan het proces. Daarom vindt pyrolyse bij atmosferische omstandigheden ook vrijwel uitsluitend plaats met gedroogd slib omdat anders de waterverdamping voor een nog grotere energiebehoefte zou zorgen.

Pyrolyse vindt typisch plaats tussen 300 en 700 °C. Door pyrolyse wordt de organische stof in het slib via complexe reacties langzaam gekraakt tot kleinere verbindingen en kool. Bij hogere temperaturen en langere verblijftijden wordt vooral een **koolrijk residu** gevormd en pyrolyse gas (een mengsel van voornamelijk CO, CO₂, H₂ en CH₄). Afhankelijk van de uitvoering kan de energie-inhoud van het pyrolyse gas genoeg zijn voor de eigen warmtevoorziening, maar ook niet meer dan dat. Soms wordt ook een deel van de kool nog verbrand voor de energievoorziening. Het koolrijke residu is het beoogde product in dit proces. Door de vorming van kool treedt in feite een energieverdichting en dit kan interessant zijn voor bijvoorbeeld bijstook in kolencentrales of cementovens. Een heel andere toepassing is het gebruik als biochar in de landbouw. Een aandachtspunt is echter wel dat de temperaturen wellicht niet hoog genoeg zijn om alle persistente verbindingen af te breken.

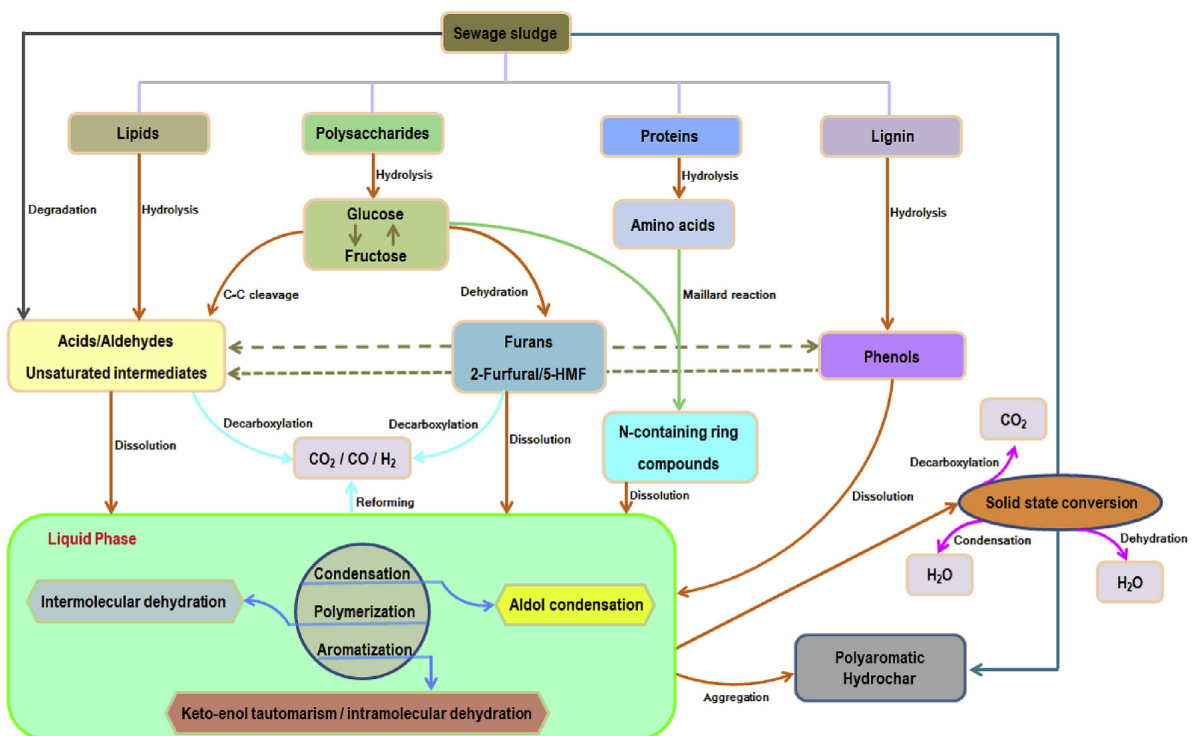
Bij lagere temperaturen en kortere verblijftijden (typisch enkele seconden verblijftijd, zogenaamde flash pyrolyse) verschuift de focus en ontstaan er in feite drie producten: **pyrolyse olie**, kool en gas. Bij flash pyrolyse ligt de focus op de olieproductie en men tracht deze productie door de keuze van de omstandigheden te maximaliseren. De korte verblijftijd stelt hoge eisen aan een snelle opwarming van de biomassa. De Universiteit Twente ontwikkelde hiervoor bijvoorbeeld de rotating cone reactor. Een andere aanpak is te kiezen voor pyrolyse onder vacuüm. Dan kan de verwarming langzamer plaatsvinden maar worden de gevormde dampen snel afgezogen zodat deze niet de tijd krijgen om verder af te breken.

3.2 Onder druk

Er is een grote variatie in technieken die slib thermisch onder druk behandelen in afwezigheid van zuurstof. Omdat de behandeling plaatsvindt in aanwezigheid van veel water noemt men dit hydrothermale technieken. Deze technieken verschillen vooral in de temperatuur (en daardoor druk) waarbij zij plaatsvinden (zie Figuur 2). Daarnaast zijn er verschillen die het gevolg zijn van bijvoorbeeld verblijftijd of toevoeging van een katalysator. De reacties die bij een hydrothermale behandeling kunnen optreden zijn complex en kunnen leiden tot verschillende producten: opgeloste organische verbindingen, olie, kool en gas (zie Figuur 3). De verschillende reactiecondities bepalen welke producten voornamelijk worden verkregen en daarmee ook het doel van het proces.



Figuur 2: verband tussen temperatuur en druk voor diverse hydrothermale technieken (Matsumura 2015)



Figuur 3: reactiepaden die kunnen optreden tijdens de hydrothermale behandeling van zuiverings-slib (Wang 2019). NB: Gasfase reacties die tot de vorming van methaan kunnen leiden zijn niet weergegeven.

Thermische drukhydrolyse (of hydrothermale voorbehandeling) is inmiddels een goed ontwikkelde techniek die in Nederland zijn eerste toepassingen heeft gevonden, maar in sommige landen (bv. het VK) al veel vaker gebruikt werd. Thermische drukhydrolyse vindt typisch plaats bij temperaturen tussen 140 en 180 °C en daar horen drukken bij die liggen

tussen 4 tot 10 bar. Thermische drukhydrolyse richt zich vooral op het hydrolyseren van het slib zodat het beter vergistbaar en ontwaterbaar wordt. Hierdoor wordt meer biogas verkregen en wordt een groot deel van het slib afgebroken in de gisting. In feite worden via deze techniek hydrolyse processen versneld en versterkt die normaal ook al in de gisting plaatsvinden. In sommige landen die het slib naar de landbouw brengen is de sterilisatie die door de temperatuurbehandeling plaatsvindt een belangrijk bijkomend doel. In Nederland is dit niet van belang en daarom wordt hier veelal alleen het moeilijk vergistbare secundaire slib behandeld. In het buitenland wordt ook primair slib meegenomen vanwege de gewenste sterilisatie. Sterilisatie (of pasteurisatie) is ook mogelijk bij lagere temperaturen (rond ca. 80 °C) en kan ook een effect hebben op de vergistbaarheid en ontwaterbaarheid van het slib. Dit is bijvoorbeeld het principe achter Thermphilly.

Boven de 200 °C verandert het karakter van de chemische reacties die plaatsvinden van hydrolyse naar meer carbonisatie reacties. In het temperatuur gebied van 200-250 °C spreekt men meestal van **hydrothermale carbonisatie** (HTC). De organische stof in het slib wordt dan omgezet in koolachtige bestanddelen die zich goed mechanisch laten ontwateren tot wel 50-60% droge stof. Als eindproduct (eventueel na nadrogging) ontstaat dan een hydrochar (ook wel biochar) die net als de kool bij pyrolyse potentieel afgezet kan worden in de landbouw of als energiedrager. Voor de **Torwash** techniek is gekozen voor een temperatuurgebied van 180-220 °C die net tussen thermische drukhydrolyse en hydrothermale carbonisatie in ligt. De focus bij Torwash ligt meer op maximale ontwatering zonder poly-elektrolyt en minder op het verkrijgen van een koolproduct. Doordat de condities iets minder extreem zijn is de opgeloste organische stof in het rejectiewater in ontwatering mogelijk ook iets beter vergistbaar dan bij HTC.

Hydrothermale liquefactie (HTL) vertoont grote overeenkomsten met hydrothermale carbonisatie qua temperaturen en drukken. Veelal liggen de temperaturen en drukken iets hoger. Daarnaast zijn de verblijftijden korter zodat de carbonisatie niet volledig is waardoor olie en teerachtige verbindingen worden gevormd die het doel zijn van deze insteek. Soms wordt ook een katalysator (vaak kali-zouten) toegevoegd om de reactie te bevorderen.

In het uiterste einde van het spectrum ligt **hydrothermale vergassing** ofwel **superkritische vergassing**. Zoals de naam al zegt ligt de focus hier op het maken van een gas en vergassing vindt typisch plaats bij temperaturen tussen 500-700 °C, dus boven het superkritische punt van water. Door toevoeging van een katalysator kunnen de temperaturen voor de vergassing verlaagd worden tot in de buurt of zelfs onder het superkritische punt.

Vanwege de aanwezigheid van veel water tijdens het proces ontstaat een hoogcalorisch gasmengsel dat voornamelijk bestaat uit H₂, CH₄ en CO₂. Bovendien is de conversie van de organische stof vrij volledig waardoor een minerale as ontstaat met weinig organische stof. Onder deze omstandigheden veranderen veel eigenschappen van water: het heeft dan zowel het karakter van een vloeistof als van een gas. Hierdoor worden zouten die normaal goed oplosbaar zijn slecht oplosbaar en lossen organische verbindingen juist goed op in water.

Overzicht

De beschrijving in de voorgaande paragrafen laat zien wat de verschillen en overeenkomsten zijn tussen de verschillende thermische technieken. Er zijn veel verschillende insteken mogelijk en het beoogde product en/of het doel van de slibverwerking zal bepalen welke techniek het beste past. Dit kan sterk afhangen van de waardeketen die te realiseren is met de producten die de verschillende technieken bieden. Hydrothermale carbonisatie heeft bijvoorbeeld alleen zin als er ook daadwerkelijk een interessante afzet is voor de hydrochar die gemaakt wordt. Daarnaast bevinden de verschillende technieken zich in verschillende ontwikkelingsstadia wat ook invloed kan hebben op de keuze voor een techniek.

De tabel op de volgende pagina geeft een samenvatting van de verschillende technieken, de producten en de doelen die van deze technieken nastreven. Tevens is aangegeven welk type slib de technieken kunnen accepteren.

Tabel 2: overzicht van de verschillende thermische technieken

Conditie	Zuurstof	Thermische behandeling	Temperatuur (°C)	Producten	Hooddooel	Voeding	TRL niveau
Atmosferisch	Oxidatief	Verbranding	850-950	As	Volledige mineralisatie. Destructie organische verontreinigingen	Partieel gedroogd of gedroogd slib	9
		Vergassing	850-950	Laagcalorisch gas en as	Hoger energetisch rendement	Gedroogd slib	8-9
	Reducerend	Pyrolyse	400-600	Kool en eventueel pyrolyse olie	Omzetting in een koolproduct of olie	Gedroogd slib	8-9
Onder druk	Oxidatief	Lage druk natte oxidatie	150-250	Slibkoek met 40-50% ds	Organische stof reductie en verbetering ontwatering	Ingedikt slib	9
		Hoge druk natte oxidatie	250-400	As, opgeloste organische stof (VFA)	Organische stof afbraak	Ingedikt slib	7-8
		Superkritische oxidatie	550-750	As, water	Volledige mineralisatie. Destructie organische verontreinigingen	Ingedikt slib	7-8
	Reducerend (hydrothermaal)	Thermische drukhydrolyse	140-180	Gehydrolyseerde organische stof	Verbetering slibgisting en ontwaterbaarheid (sterilisatie)	Ingedikt slib	9
		Torwash	180-220	Ontwaterde slibkoek (50% ds)	Verbetering ontwatering, omzetting in energiedrager	Ingedikt slib	5-6
		Hydrothermale carbonisatie	200-250	Hydrochar	Verbetering ontwatering, omzetting in energiedrager	Ingedikt slib	7-8
		Hydrothermale liquefactie	200-370	Olie en teerproducten	Omzetting in olie of teer	Ingedikt slib	6-7
Superkritische vergassing (Hydrothermale vergassing)	500-700	Hoogcalorisch gas en as	Mineralisatie en productie hoogcalorisch gas	Ver ingedikt slib	5-6		

Referenties

Matsumura, Yukihiro. Hydrothermal gasification of biomass. In: Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass. Elsevier, 2015. p. 251-267

Wang, L., Chang, Y., & Li, A. (2019). Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 108, 423-440.

Meer informatie

Meer informatie is verkrijgbaar bij J. Boorsma (boorsma@aquaminerals.com) en L. Korving (info@aiforo.nl)



www.efg.nl | www.waterschapsenergie.nl

De Energie- & Grondstoffenfabriek is een initiatief van de Nederlandse waterschappen