

KWR 2016.066 Juli 2016

# **Verwijdering van waterstofsulfide uit biogas met granulair ijzer(hydr)oxide**



## Verwijdering van waterstofsulfide uit biogas met granulair ijzer(hydr)oxide



KWR 2016.066 | Juli 2016

### Opdrachtnummer

400591

### Projectmanager

Luc Palmen / Marthe de Graaff

### Opdrachtgever

AquaMinerals (tot 1-7-2016: Reststoffenunie), Biogas Plus

### Kwaliteitsborger(s)

Roberta Hofman-Caris

### Auteur(s)

Edwin de Buijzer, Tessa van den Brand, Marthe de Graaff, Jan Hofman, Roberta Hofman-Caris, Hendrik Beverloo, Luc Palmen (KWR), Olaf van der Kolk (AquaMinerals), Seine Roelofs (Biogas Plus)

### Verzonden aan

AquaMinerals en Biogas Plus

Deze activiteit is mede gefinancierd uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken.



Jaar van publicatie  
2016

Meer informatie  
ir. Edwin de Buijzer  
T 030-6069638  
E edwin.de.buijzer@kwrwater.nl

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E info@kwrwater.nl  
I www.kwrwater.nl

**KWR** Watercycle  
Research  
Institute

KWR 2016.066 | Juli 2016 © KWR

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.



# Samenvatting

Biomassa en cosubstraten zoals mest en zuiveringsslib bevatten zwavelverbindingen. Tijdens vergisting wordt hieruit door biologische processen zwavelhoudend (bio)gas geproduceerd, vooral in de vorm van waterstofsulfide ( $H_2S$ ). Om het biogas te kunnen benutten in een warmte-kracht-koppeling (WKK) installatie, op te werken naar 'groen gas' als brandstof voor transport of voor invoeding in het aardgasnet, is het noodzakelijk het biogas voor te behandelen door met name te ontvochtigen en zwavel te verwijderen. Verwijdering van zwavel is essentieel omdat het corrosie veroorzaakt, al in hele lage concentraties toxisch is en een zeer onaangename geur verspreidt.

Waterijzer is een restproduct dat vrijkomt bij de productie van drinkwater. In Nederland komt jaarlijks circa 95.000 ton waterijzer vrij (vloeibaar 62.000 ton en steekvast 33.000 ton). AquaMinerals (voorheen Reststoffenunie) neemt dit in van de waterbedrijven en zorgt voor de afzet, bijvoorbeeld bij biogas-energiecentrales en rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's) om fosfaat en/of zwavel te binden. De vraag naar waterijzer vanuit de biogasmarkt is de afgelopen jaren snel gestegen, doordat het Rijk duurzame energie stimuleert via subsidieregelingen, waardoor er meer vergist wordt, en doordat REACH-registratie van het waterijzer de afzet in de markt vergemakkelijkt.

Door (vloeibaar) waterijzer om te zetten in een granulair materiaal kan de afzetmarkt worden vergroot. De korrels kunnen als filtermateriaal worden ingezet, bijvoorbeeld bij de gas- of luchtreiniging (met als doel  $H_2S$ -binding) of waterzuivering (verwijderen van fosfaat en zware metalen). Een andere kansrijke toepassing voor granulair waterijzer is het reinigen van biogas. Granulair ijzer(hydr)oxide kan worden ingezet om  $H_2S$  in de gasfase te binden en zo de corrosieve eigenschappen van het biogas te verminderen, waardoor de toepassingsmogelijkheden en de marktwaarde van het biogas sterk worden vergroot.

Waterijzer (in vloeibare of steekvaste vorm) wordt nu ook al gedoseerd in vergisters om zwavel te binden. Dit heeft echter een aantal nadelen, zoals de noodzaak tot overdosering omdat de zwavel zowel in de water- als in de gasfase moet worden gebonden. Dit heeft geen directe meerwaarde. Toepassing van granulair ijzer(hydr)oxide in de gasfase biedt de volgende voordelen:

- er is minder ijzer nodig; alleen sulfide in de gasfase wordt gebonden.
- fosfaat blijft beschikbaar voor terugwinning uit het digestaat.
- (verzadigd) granulair ijzer(hydr)oxide kan eenvoudig vervangen en ingezameld worden.

Het op deze wijze verwerken en hergebruiken van het restproduct waterijzer draagt bij aan het verduurzamen van het productieproces van drinkwater en van (groene)energie uit de waterketen en vergroent daarmee de energiehuishouding van onze samenleving. Hiermee sluit dit onderzoek aan op het beleid zowel in Europa (thema 'Resource recovery' en 'Roadmap to a resource efficient Europe') als in Nederland van het cluster watertechnologie van de Topsector Water. Het onderzoek is daarom mede gefinancierd uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken.

Het doel van dit project is het onderzoeken van de mogelijke inzet van granulair waterijzer voor de reiniging van biogas. Meer specifiek:

- Het samenstellen van een overzicht met bestaande technologieën en toepassingen voor  $H_2S$  binding, op basis van literatuur, om inzicht te krijgen in welke situatie en hoe de toepassing van granulair waterijzer het meest geschikt zou zijn.
- Het karakteriseren van granulair waterijzer, voor eigenschappen van belang voor de  $H_2S$  binding, als porositeit voor gas, adsorptiecapaciteit, specifiek oppervlak.
- Het ontwikkelen van een logistieke productieketen voor de productie van granulair waterijzer op basis van restproducten van de waterbedrijven.
- Het op labschaal testen van de werking van granulair waterijzer voor  $H_2S$  binding onder praktijkomstandigheden.
- Het ontwikkelen van een marktstrategie voor de introductie van granulair waterijzer als commercieel product voor  $H_2S$  binding uit biogas, inclusief mogelijke regeneratie of kansen tot verwerking tot een ander product.
- Opstellen van een indicatieve business case op basis van de verkregen resultaten.

Uit het literatuuronderzoek is gebleken dat vast bed adsorptie de geëigende methode is voor het verwijderen van waterstofsulfide uit biogas voor stromen met een beperkte omvang en relatief lage gehalten  $H_2S$ . IJzer(hydr)oxide is hiervoor theoretisch geschikt als filtermedium. In combinatie met de eisen die gesteld worden bij het gebruik van biogas in gasmotoren, maakt dit een groot deel van de slibgistingstanks op rwzi's, en in mindere mate (mest)co-vergisters en andere gistinginstallaties, geschikt voor het gebruik van granulair waterijzer voor ontzwaveling van gistingsgas.

Als het gistingsgas ingezet wordt als groen gas dan kan met ijzer alleen niet voldaan worden aan de grenswaarde van  $5 \text{ mg/m}^3$  voor anorganisch gebonden zwavel in de vorm van  $H_2S$ . Als voorzuiveringsstap kan hierbij wel gebruik worden gemaakt van ijzer.

Door vloeibaar waterijzer te mengen met CMC en vervolgens te drogen, breken en te zeven, kan granulair waterijzer worden geproduceerd.

In testen en experimenten op laboratoriumschaal is bewezen dat waterijzerkorrels waterstofsulfide volledig kunnen verwijderen uit een gasstroom die  $H_2S$  bevat. Het ijzergranulaat geproduceerd uit vloeibaar waterijzer van de locatie Spannenburg, heeft een specifiek oppervlak van  $93 \text{ m}^2$  per gram materiaal en een maximale adsorptiecapaciteit van circa  $160 \text{ mg } H_2S$  per gram materiaal. Bij een contacttijd van 3 seconden duurt het in de proefopstelling circa 15 uur voordat de korrels geheel verzadigd zijn met zwavel. Eerste doorslag van waterstofsulfide vindt dan plaats na ongeveer 8,5 uur, waarbij circa  $110 \text{ mg } H_2S$  per gram materiaal geadsorbeerd is en/of gereageerd heeft. Onder dezelfde omstandigheden presteren de (geperste) waterijzer pellets afkomstig van Reststoffenunie (nu AquaMinerals) significant minder, met name tot het moment van (eerste) doorslag maar ook in adsorptiecapaciteit.

Op andere aspecten zoals beschikbare hoeveelheid materiaal, afnemers, financiële haalbaarheid, logistiek e.d. is bevestigd dat het toepassen van granulair waterijzer om gistingsgas te ontzavelen een reële optie is voor vergistingsinstallaties op rioolwaterzuiverings-inrichtingen en mogelijk ook (mest)co-vergisters.

De markt heeft interesse getoond in de onderzoeksresultaten. Om toepassing in de praktijk mogelijk te maken is vervolgonderzoek nodig, bij voorkeur in combinatie met een pilot/demo-installatie welke tevens bijdraagt aan de opschaling van het proces. Hierbij moet ook gekeken worden naar de in de proefopstelling gesignaleerde "spontane regeneratie" van beladen granulair waterijzer bij onderbreking en conservering onder stikstofgas.

# Inhoud

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>7</b>
1.1	Aanleiding	7
1.2	Doel van het project	8
1.3	Achtergrondinformatie	9
1.4	Leeswijzer	10
	<b>Deel 1: Literatuuronderzoek</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Ontzwavelingsmethoden</b>	<b>15</b>
2.1	Inleiding	15
2.2	Ontzwavelingsmethoden	15
2.3	Adsorptie op actieve kool	17
2.4	Biologische processen	19
2.5	Chemische processen	20
2.6	Selectie ontzwavelingsmethode	26
<b>3</b>	<b>Toepassingen van biogas en de inzet van granulair waterijzer</b>	<b>31</b>
3.1	Inleiding	31
3.2	Normen/eisen bij toepassing van biogas	31
3.3	Concentraties waterstofsulfide in biogas	36
3.4	Kan waterijzer ook andere probleemstoffen verwijderen uit biogas (spin-off)?	40
<b>4</b>	<b>Vorbereiding testen en experimenten</b>	<b>43</b>
4.1	Inleiding	43
4.2	Literatuur bevindingen t.a.v. proefopzet	43
4.3	Proefopstellingen uit de literatuur	44
4.4	Karakterisering van granulair waterijzer	45
<b>5</b>	<b>Conclusies literatuuronderzoek</b>	<b>47</b>
	<b>Deel 2: Testen en experimenten met granulair waterijzer</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>Materiaal en methode</b>	<b>51</b>
6.1	Inleiding	51
6.2	Materiaal	51
6.3	Karakterisering waterijzerkorrels	52
6.4	(initiële) Proefopstelling	53
6.5	Proefopzet voor het testen van granulair waterijzer voor binding van waterstofsulfide	54
6.6	Calculaties	54
<b>7</b>	<b>Start-up experimenten</b>	<b>55</b>
7.1	Doel start-up experimenten	55

7.2	Proefopzet start-up experimenten	55
7.3	Conclusie start-up experimenten	55
<b>8</b>	<b>Labschaal experimenten</b>	<b>57</b>
8.1	Inleiding en doel	57
8.2	Materiaal en methode	57
8.3	Resultaat labschaal experimenten	59
8.4	Discussie labschaal experimenten	63
8.5	Conclusie labschaal experimenten	65
	<b>Deel 3: Logistiek en marktstrategie</b>	<b>67</b>
<b>9</b>	<b>Logistiek en marktstrategie</b>	<b>69</b>
9.1	Inleiding	69
9.2	Logistieke keten en productieproces	69
9.3	Marktstrategie	70
<b>10</b>	<b>Business case</b>	<b>71</b>
10.1	Inleiding	71
10.2	Product-markt combinatie (PMC)	71
10.3	Volume afzetmarkt	72
10.4	Beschikbaar volume en kostprijs	73
10.5	Wetgeving	73
	<b>Deel 4: Afsluiting</b>	<b>75</b>
<b>11</b>	<b>Conclusie en aanbevelingen</b>	<b>77</b>
<b>12</b>	<b>Referenties</b>	<b>79</b>
	<b>Bijlage I Parameters uit publicaties mogelijk relevant voor de lab-proeven</b>	<b>83</b>
	<b>Bijlage II Methode analyse start materiaal Spannenburg</b>	<b>85</b>
	<b>Bijlage III Methode N<sub>2</sub> adsorptie en CHNS meting</b>	<b>87</b>
	<b>Bijlage IV Proefopzet en resultaten start-up testen</b>	<b>89</b>



# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding

Biomassa en cosubstraten zoals mest bevatten zwavelverbindingen. Hoe hoger het zwavelgehalte in biomassa, des te hoger is het zwavelgehalte in biogas, vooral in de vorm van waterstofsulfide. Ook bij verscheidene (industriële) processen komt zwavelhoudend gas vrij, bijvoorbeeld in de olie- en papier industrie.

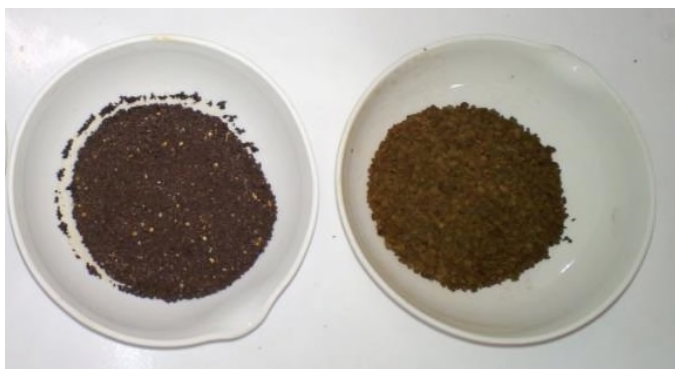
Door biologische processen in zowel het riool als op de afvalwaterzuivering ontstaat in de afvalwaterketen waterstofsulfide. Vooral tijdens de vergisting wordt veel zwavelhoudend (bio)gas geproduceerd. Er zijn diverse opties voor het benutten van het biogas: verstoken in een warmte-kracht-koppeling (WKK) installatie, opwerken naar groen gas als brandstof voor transport of toevoeging aan het aardgasnet. Hiervoor is het noodzakelijk het biogas voor te behandelen door met name te ontvochtigen en zwavel (en siloxanen) te verwijderen. Een aantal biogasreinigingsmethoden speelt (ook) in op het verwijderen van CO<sub>2</sub>. Verwijdering van zwavel (H<sub>2</sub>S) is essentieel omdat het corrosie veroorzaakt, al in hele lage concentraties toxisch is (MAC-waarde van H<sub>2</sub>S is 1,6 ppm) en een zeer onaangename geur verspreidt.

Waterijzer is een suspensie van ijzer(hydr)oxide die vrijkomt bij de ontijzering van grondwater en coagulatie van oppervlaktewater ten behoeve van de productie van drinkwater. In Nederland komt jaarlijks circa 95.000 ton waterijzer vrij (vloeibaar 62.000 ton en steekvast 33.000 ton). AquaMinerals (voorheen Reststoffenunie) neemt dit restproduct in van de waterbedrijven en zorgt voor de afzet in andere toepassingen. In 2011 is ongeveer tweederde van het vloeibaar waterijzer afgezet bij biogas-energiecentrales en een derde bij rwzi's. Daarnaast is nog enkele procenten afgezet in 'werken' of als bouw materiaal. Van het steekvaste waterijzer gaat ook een belangrijk deel naar de biogasmarkt, belandt ongeveer een kwart in bouwmaterialen (bakstenen) en wordt ongeveer een derde verwerkt in 'werken' (Reststoffenunie 2012).

De vraag naar waterijzer vanuit de biogasmarkt is de afgelopen jaren snel gestegen. Enerzijds doordat het Rijk duurzame energie stimuleert via subsidieregelingen, waardoor er meer vergist wordt, anderzijds doordat REACH-registratie van het waterijzer de afzet in de (Europese) markt heeft vergemakkelijkt.

Door (vloeibaar) waterijzer om te zetten in een granulair materiaal kan de afzetmarkt verder worden vergroot. De korrels kunnen als filtermateriaal worden ingezet, bijvoorbeeld bij de gas- of luchtreiniging (met als doel H<sub>2</sub>S-binding) of waterzuivering (verwijderen van fosfaat en zware metalen). Ook bij de ontwikkeling van natuurterreinen kunnen deze korrels worden ingezet (fosfaatbinding in waterlopen en bodem).

Het TKI-project 'Granular iron(hydr)oxide for phosphate removal from water' (Hofman-Caris et al. 2015) richtte zich op de productie van granulair waterijzer en de adsorptie-eigenschappen voor fosfaat uit water. Tevens is een basis gelegd voor een nadere marktintroductie van granulair waterijzer.



FIGUUR 1-1 FOTO WATERIJZER EN GRANULAIR WATERIJZER (RECHTS).

Een andere kansrijke toepassing voor het granulair waterijzer is het reinigen van biogas. Het granulair ijzer(hydr)oxide kan worden ingezet om  $H_2S$  in de gasfase te binden en zo de corrosieve eigenschappen van het biogas te verminderen. Hierdoor worden de toepassingsmogelijkheden en de marktwaarde van het biogas sterk vergroot.

Ook nu wordt waterijzer (in vloeibare of steekvaste vorm) al toegevoegd aan vergisters om zwavel te binden. Dosering van waterijzer in de vergister heeft echter een aantal nadelen, zoals de noodzaak tot overdosering omdat de zwavel zowel in de water- als in de gasfase moet worden gebonden en er ook andere (onschadelijke) stoffen aan het ijzer worden gebonden.

De toepassing van granulair ijzer(hydr)oxide in de gasfase biedt de volgende voordelen (zie ook paragraaf 1.3.1):

- er is minder ijzer nodig; alleen sulfide in de gasfase wordt gebonden.
- fosfaat blijft beschikbaar voor terugwinning uit het digestaat.
- (verzadigd) granulair ijzer(hydr)oxide kan eenvoudig vervangen en ingezameld worden.

Bovengenoemde voordelen leveren een meerwaarde aan het product granulair ijzer(hydr)oxide. Daar staat tegenover dat er ook meer kosten moeten worden gemaakt om het te produceren, waarbij de energiekosten (vooral voor het drogen) van doorslaggevend belang zijn.

Het verwerken en hergebruiken van het restproduct waterijzer, vrijgekomen bij de productie van drinkwater, tot granulair waterijzer verduurzaamt het productieproces van drinkwater. Door toepassing van granulair waterijzer voor de verwijdering van  $H_2S$  uit biogas ontstaat een toegevoegde waarde, wordt een nieuwe waardeketen gecreëerd, wordt het productieproces van (groene)energie uit de waterketen verder verduurzaamd en wordt de energiehuishouding van onze samenleving vergroend. Hiermee sluit dit onderzoek aan op het beleid zowel in Europa (thema 'Resource recovery' en 'Roadmap to a resource efficiënt Europe') als in Nederland van de Topsector Water, cluster watertechnologie.

## 1.2 Doel van het project

Het doel van dit project was het onderzoeken van de mogelijke inzet van granulair waterijzer voor de reiniging van biogas op semi-technische schaal. Meer specifiek:

- Het samenstellen van een overzicht met bestaande technologieën en toepassingen voor H<sub>2</sub>S binding, op basis van literatuur, om inzicht te krijgen in welke situatie en hoe de toepassing van granulair waterijzer het meest geschikt zou zijn.
- Het fysisch en mechanisch karakteriseren van granulair waterijzer, voor eigenschappen van belang voor de H<sub>2</sub>S binding, als porositeit voor gas, adsorptiecapaciteit en specifiek oppervlak.
- Het ontwikkelen van een logistieke productieketen voor de productie van granulair waterijzer op basis van restproducten van de waterbedrijven.
- Het op labschaal testen van de werking van granulair waterijzer voor H<sub>2</sub>S binding onder praktijkomstandigheden.
- Het ontwikkelen van een marktstrategie, in de vorm van scenario's, voor de introductie van granulair waterijzer als commercieel product voor H<sub>2</sub>S binding uit biogas, inclusief mogelijke regeneratie of kansen tot verwerking tot een ander product.
- Opstellen van een indicatieve business case op basis van de verkregen resultaten.

### 1.2.1 Projectuitvoering

Het project is uitgevoerd in de onderstaande 6 fasen, in de periode januari 2014 t/m juni 2016:

1. Opstart & technisch literatuuronderzoek (KWR).
2. Het maken van waterijzer granulaat uit verschillende soorten ijzerslib afkomstig van de drinkwaterproductie (KWR en Biogas Plus).
3. Logistiek van aanvoer, menging en verwerking van het waterijzer (AquaMinerals).
4. Testen van het granulair waterijzer voor H<sub>2</sub>S binding onder praktijkomstandigheden (KWR, Biogas Plus).
5. Ontwikkeling van marktstrategie (AquaMinerals i.s.m. Biogas Plus en KWR).
6. Eindrapportage (KWR, met inbreng van AquaMinerals en Biogas Plus).

### 1.2.2 Projectpartners

AquaMinerals<sup>1</sup> (voorheen Reststoffenunie geheten) heeft jarenlange ervaring op het gebied van verwaarding van reststoffen die vrijkomen bij de productie van drinkwater. Voor bijna 200.000 ton reststoffen vindt AquaMinerals hoogwaardige en duurzame bestemmingen. AquaMinerals zoekt doorlopend naar nieuwe product-marktcombinaties die hoogwaardigere inzet van haar reststoffen mogelijk maakt.

Biogas Plus BV uit Deurne heeft belangstelling als technologieleverancier voor biogasreiniging in dit project. Daarnaast kan Biogas Plus een rol spelen in het productieproces van het granulair waterijzer (ze leveren drooginstallaties, die gebruikt kunnen worden voor dit proces).

KWR Watercycle Research Institute is een onderzoeksinstituut dat relevante kennis ontwikkelt en ontsluit voor alle organisaties in de watercyclus, nationaal en internationaal, d.w.z. voor drinkwaterbedrijven, waterschappen, overheden en de industrie.

## 1.3 Achtergrondinformatie

### 1.3.1 Technologische achtergrond

Door zwavelhoudende organische componenten in de voeding van biogasreactoren ontstaat bij vergisten waterstofsulfide. Waterstof(di)sulfide (H<sub>2</sub>S) is een giftige verbinding met sterk corrosieve eigenschappen. Een te hoog gehalte aan H<sub>2</sub>S belet het gebruik van het biogas en verkleint de mogelijkheden voor het (economisch) toepassen van het biogas. Door sulfide te

<sup>1</sup> Per 1 juli 2016 is de naam Reststoffenunie gewijzigd in AquaMinerals

binden aan ijzer ontstaat  $H_2S$ -vrij biogas, met een veel hogere marktwaarde en toepassingspotentie. Om biogas te ontdoen van  $H_2S$  kan ijzer(hydr)oxide gedoseerd worden. Het ijzer bindt het sulfide waardoor 'niet corrosief' biogas ontstaat.

In de huidige situatie wordt waterijzer in vloeibare of steekvaste vorm toegevoegd aan de vergisting, met als doel het binden van zwavel. Deze werkwijze heeft echter een aantal nadelen:

- Er is sprake van overdosering, omdat de zwavel zowel in de water- als in de gasfase moet worden gebonden.
- Door het gedoseerde ijzer wordt ook fosfaat gebonden. Het uitgeste slib is hierdoor niet meer bruikbaar voor fosfaatterugwinning. Dit terwijl fosfaat een eindigende grondstof is met marktpotentie.
- Het op deze wijze benutten van waterijzer heeft weliswaar een positieve verkoopwaarde, maar in sommige gevallen een negatieve waarde in de keten: de kosten voor levering en toepassing zijn hoger dan de marktwaarde die ontvangen wordt voor het waterijzer.
- Er wordt water (via het slib) toegevoegd aan het proces, wat extra kosten met zich meebrengt voor de exploitant (ontwatering en/of zuivering) van de vergister,
- Deze wijze van toepassing is relatief kwetsbaar. Bijvoorbeeld door verandering in regelgeving of subsidiëring kan deze vorm van levering niet meer worden uitgevoerd en kan een belangrijk deel van het door de drinkwaterbedrijven geproduceerde waterijzer niet meer op deze manier worden afgezet.

Toepassing van granulair ijzer(hydr)oxide kent deze nadelen vermoedelijk niet. Granulair ijzer(hydr)oxide werkt in de gasfase en daarmee worden nadeel 1 en 2 ondervangen. Alleen het voor de gasfase relevante deel van het sulfide wordt gebonden, waardoor minder ijzer nodig is. Fosfaat blijft daarmee beschikbaar in het digestaat voor terugwinning. Het granulair ijzer(hydr)oxide kan na gebruik vervangen en ingezameld worden.

Deze voordelen leveren een toegevoegde waarde voor het product, ook in economisch opzicht. Daar staat tegenover dat er ook meer kosten moeten worden gemaakt om het granulair ijzer(hydr)oxide te produceren uit waterijzer. Van doorslaggevend belang voor de meerkosten bij productie zijn de energiekosten.

### 1.3.2 Economisch perspectief granulair ijzer(hydr)oxide

De afzet van waterijzer (steekvast of vloeibaar) naar biogastoepassingen had tot circa 2014 meestal hogere kosten dan opbrengsten (Reststoffenunie 2016). De kosten voor de productie van het ijzergranulaat worden sterk gedomineerd door de energiekosten.

Per ton ijzergranulaat kan theoretisch maximaal 500 kg  $H_2S$  worden gebonden (aangenomen dat ijzergranulaat volledig uit ijzerhydroxide bestaat). In Nederlands biogas van rwzi's zit gemiddeld 400 ppm  $H_2S$  (STOWA2011a); in totaal wordt  $10^9$  m<sup>3</sup> biogas (CBS 2014) geproduceerd. Om alle  $H_2S$  te binden is jaarlijks minimaal 1.300 ton ijzergranulaat nodig. Dit vertegenwoordigt een economische waarde van ongeveer € 1.000.000,- per jaar, ervan uitgaande dat het tonnage ijzergranulaat gelijk gesteld kan worden aan granulair ijzer(hydr)oxide.

## 1.4 Leeswijzer

Deze rapportage behandelt het gehele TKI-project Verwijdering  $H_2S$  uit biogas door middel van granulair ijzer(hydr)oxide.

Deel 1 bevat de resultaten van het technisch literatuuronderzoek. Naast een overzicht van de verschillende methoden om  $H_2S$  uit biogas te verwijderen, inclusief selectiecriteria (Hoofdstuk 2), doelen en nut- en noodzaak van de inzet van granulair waterijzer voor de verlaging van het  $H_2S$ -gehalte in biogas (Hoofdstuk 3) zijn aanwijzingen uit de literatuur opgenomen relevant voor de opzet van de pilot-proeven voor het testen van het granulair waterijzer en de labschaal experimenten van Deel 2. Deel 1 wordt afgerond in Hoofdstuk 5 met de uitkomsten van het (technisch) literatuuronderzoek.

In Deel 2 worden in hoofdstuk 6 de proefopzet en het meetplan van de verschillende experimenten behandeld. De resultaten van de start-up experimenten zijn beschreven in hoofdstuk 7. De hierop gebaseerde labschaal experimenten zijn verwerkt in hoofdstuk 8. De conclusies van deze fase van het onderzoek, het testen van het granulair waterijzer, zijn gepresenteerd in paragraaf 8.5.

Deel 3 start met hoofdstuk 9 waarin de logistiek van aanvoer, menging en verwerking en de ontwikkelde marktstrategie staan beschreven, en wordt afgesloten met een business case (hoofdstuk 10).

Tenslotte wordt afgerond in Deel 4 met een overall conclusie en aanbevelingen.



## **Deel 1: Literatuuronderzoek**





## 2 Ontzwavelingsmethoden

### 2.1 Inleiding

Deel 1 geeft de resultaten weer van het literatuuronderzoek. In hoofdstuk 2 worden de verschillende methoden om zwavel te verwijderen uit biogas behandeld. Hoofdstuk 3 geeft een beschrijving van de verschillende toepassingsmogelijkheden van biogas en wat dit betekent voor de mate van ontzwaveling. In hoofdstuk 4 zijn aanknopingspunten uit de literatuur opgenomen die als basis dienen voor het karakteriseren en testen van het granulaire waterijzer en de vervollexperimenten uit Deel 2.

### 2.2 Ontzwavelingsmethoden

Er zijn diverse mogelijkheden om zwavel te verwijderen uit het biogas. (Dorp 2013) presenteert onderstaande opsomming van methoden die toegepast kunnen worden voor de verwijdering van waterstofsulfide uit (bio)gas:

- absorptie (fysisch / alkalisch)
- adsorptie
- biologische verwijdering d.m.v. beluchting, vaak in de headspace van de vergister
- chemisorptie (absorptie gecombineerd met chemische binding in ijzerverbindingen)
- microbiologische oxidatie
- zuurstoftoevoeging (vergister)

De technologieën zijn gebaseerd op een biologisch, chemisch of fysisch proces, dan wel een combinatie van deze. In Tabel 2-1 staan enkele voorbeelden van ontzwavelingstechnologieën genoemd en is weergegeven of het primair gebaseerd is op een biologisch, chemisch of fysisch proces.

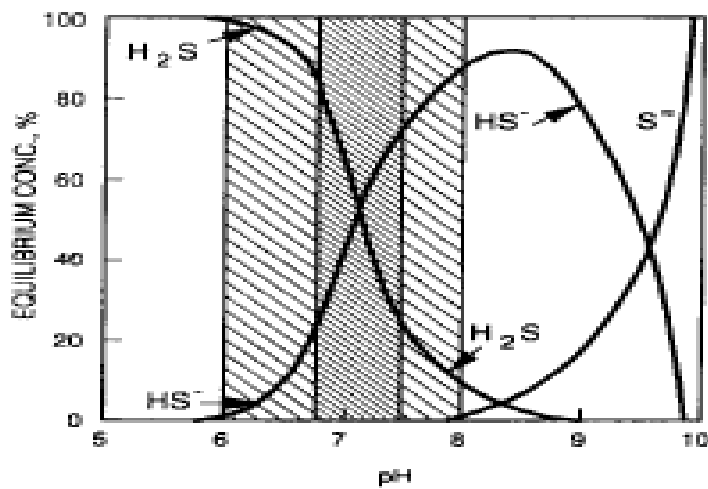
TABEL 2-1 VOORBEELDEN VAN ONTZWAVELINGSMETHODEN DIE INGEZET KUNNEN WORDEN VOOR BIOGAS REINIGING, GERANGSCHIKT NAAR BIOLOGISCHE, CHEMISCHE OF FYSISCHE CATEGORIE [TUSSEN DE HAAKJES STAAT VERMELD IN WELKE FASE DE ZWAVEL ZICH MOET BEVINDEN].

Biologisch	Chemisch	Fysisch
Aerobe oxidatie [vloeistof]	Precipiteren [vloeistof & gas] Claus proces [gas]	Absorptie met vloeistoffen (wassen) [gas] Adsorptie (o.a. actieve kool) [vloeistof & gas]
	Alkalisch wassen [gas] Chemische oxidatie [vloeistof]	Condensatie [vloeistof] Moleculair zeven Foto-oxidatie Membranen

Om te kunnen bepalen waar de inzet van waterijzer zinvol (en potentieel concurrerend) kan zijn voor de verlaging van het H<sub>2</sub>S-gehalte van biogas, worden in dit hoofdstuk de verschillende ontzwavelingsmethoden verkend. Van zowel een biologische, chemische als fysische ontzwavelingsmethode wordt minimaal één methode nader toegelicht. Daarna volgt een paragraaf met welke ontzwavelingsmethoden in de praktijk worden toegepast bij de olie- en gaswinning, op rioolwaterzuiveringsinstallaties en bij de reiniging van rookgassen. Dit hoofdstuk wordt afgesloten met een paragraaf waarin waterijzer wordt gepositioneerd ten opzichte van andere methoden ter verlaging van het H<sub>2</sub>S gehalte van biogas.

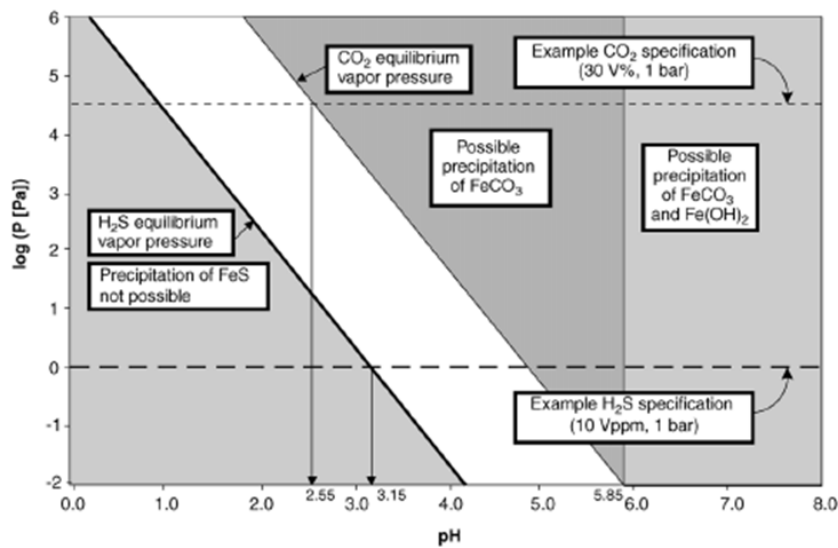
### 2.2.1 Zwavel

De pH speelt een zeer bepalende rol in de mate waarin het zwavel zich in de gas- of in de vloeistoffase bevindt. Om ontzwavelingstechnologieën te kunnen begrijpen is het dan ook noodzakelijk om eerst de pH-afhankelijkheid van de staat waarin zwavel zich bevindt in kaart te brengen. Afhankelijk van de pH zal het zwavel de vorm  $H_2S$ ,  $HS^-$  of  $S^{2-}$  hebben. De pKA waarden van  $H_2S$  en  $HS^-$  liggen op 7,04 en die van  $HS^-$  en  $S^{2-}$  op 11,95 (Handbook Of Chemistry and Physics 1982). Figuur 2-1 laat voor de range van pH 5 tot 10 zien welke zwavel componenten verwacht kunnen worden. Zo is te zien dat bij pH 8,5 vooral  $HS^-$  aanwezig zal zijn en in een veel lagere concentratie  $H_2S$  en  $S^{2-}$  componenten. Bij een karakteristieke pH van het afvalwater (7,5) kan naast  $HS^-$  een significante hoeveelheid  $H_2S$  verwacht worden. Hierbij moet worden vermeld dat vooral in de niet-gedissocieerde vorm  $H_2S$  een sterk inhiberend effect heeft op micro-organismen, omdat het door zijn neutrale lading gemakkelijk het celmembraan kan binnendringen (Lens et al. 1998).



FIGUUR 2-1 DE PH AFHANKELIJKHEID VAN HET EVENWICHT TUSSEN  $H_2S$ ,  $HS^-$  EN  $S^{2-}$ , GEBASEERD OP (RINTALA & PUHAKKA 1994).

Voor ontzwavelingsmethoden bij lagere pH-waarden ( $pH < 8$ ) is onderstaande figuur (Figuur 2-2) belangrijk. Uit deze figuur kan afgeleid worden bij welke pH en druk de reacties tussen zwavel-, koolstof- en ijzer-componenten verlopen. Bij een  $pH < 4$ , zal bijvoorbeeld geen precipitatie van  $FeS$  kunnen plaatsvinden, ongeacht de druk.



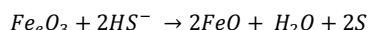
FIGUUR 2-2 DAMPSPANNING VAN CO<sub>2</sub> EN H<sub>2</sub>S ALS FUNCTIE VAN DE PH VAN EEN 1M FeSO<sub>4</sub>-OPLOSSING BIJ EEN TEMPERAATUUR VAN 293 K. DE ONDERBROKEN LIJNEN IS DE H<sub>2</sub>S UITGAAND SPECIFICATIE (10 PPMV BIJ 1 BAR) EN THE CO<sub>2</sub> DAMPSPANNING IN HET INGAANDE GAS (30 VOL.% BIJ 1 BAR) (TER MAAT 2005).

### 2.3 Adsorptie op actieve kool

In de literatuur is het gebruik van verschillende soorten actieve kool voor de verwijdering van H<sub>2</sub>S beschreven. (Muñoz et al. 2015) maken onderscheid tussen niet-geïmpregneerde kool, katalytisch-geïmpregneerde kool en geïmpregneerde kool. Bij niet-geïmpregneerde kool treden alleen fysische interacties op via Van der Waalskrachten (Wiheeb et al. 2013). De kool wordt dan eerst verhit tot 700-1.000 °C, waarna activatie plaatsvindt met behulp van stoom of CO<sub>2</sub> bij 800-1.000 °C. Volgens (Wiheeb et al. 2013) adsorbeert fysische geactiveerde kool nauwelijks H<sub>2</sub>S. Chemische activatie vindt plaats in aanwezigheid van chemicaliën als fosforzuur, zinkchloride of kaliumhydroxide. Volgens (Muñoz et al. 2015) adsorbeert niet-geïmpregneerde kool echter wel H<sub>2</sub>S. Dit verschil kan mogelijk verklaard worden vanuit het materiaal waaruit de kool is gemaakt, want dat heeft invloed op het chemische karakter en op bv. de poriegrootte(verdeling) van de actieve kool. De aanwezigheid van mesoporiën is bijvoorbeeld erg belangrijk voor een goede adsorptie van H<sub>2</sub>S (Bandosz 1999). Bij actieve kool kan de aanwezigheid van andere atomen een gunstig effect op de capaciteit hebben, maar (Bandosz 1999, 2002) noemt vooral zuurstof, stikstof, waterstof en fosfor. Stikstof en waterstof zijn in de regel afkomstig uit het materiaal waaruit de kool is gemaakt. Zuurstof wordt meestal ingebouwd via chemisorptie wanneer de kool aan lucht wordt blootgesteld, en fosfor wordt ingebracht tijdens de activatie.

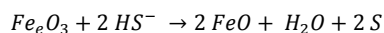
Katalytisch geïmpregneerde kool (Muñoz et al. 2015) is behandeld met een stikstof bevattende stof als ureum of ammonia, terwijl normaal gesproken voor het impregneren de kool vóór, tijdens of na activatie wordt gemengd met NaHCO<sub>3</sub>, NaCO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, KI of KMnO<sub>4</sub>. Alleen KI of KMnO<sub>4</sub> ondersteunt de gedeeltelijke oxidatie van H<sub>2</sub>S in afwezigheid van zuurstof. De maximale adsorptiecapaciteit van katalytisch geïmpregneerde kool, geïmpregneerde kool en van niet-geïmpregneerde kool in het werk van (Muñoz et al. 2015) is respectievelijk 0,1, 0,15 en 0,2 g H<sub>2</sub>S/g actieve kool. De chemische aard van het kooloppervlak speelt hierin een belangrijke rol: zure oppervlaktegroepen en KI of KMnO<sub>4</sub> bevorderen de omzetting van H<sub>2</sub>S in SO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, terwijl basische oppervlaktegroepen (als KOH, NaOH of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) de vorming van elementair zwavel bevorderen

(Bandosz 2002, 2009; Muñoz et al. 2015), volgens onderstaande reactie:



Door het zwavel op het oppervlak van de kool worden de microporiën afgesloten, wat leidt tot een significante verlaging van het specifiek oppervlak van de actieve kool (tot wel 50%).

Een chemische behandeling van de kool met bepaalde verbindingen (zoals FeO, Cu<sub>2</sub>O, MnO, ZnO, CoO, NiO) kan de adsorptie van H<sub>2</sub>S bevorderen volgens onderstaande reactie:



Het is echter ook mogelijk dat deze modificatie leidt tot het verstoppert van de microporiën, waardoor de adsorptiecapaciteit niet toeneemt of zelfs afneemt (Wiheeb et al. 2013).

De aanwezigheid van water in het biogas kan volgens (Muñoz et al. 2015) de verwijdering van H<sub>2</sub>S ernstig bemoeilijken, omdat het met CO<sub>2</sub> reageert tot carbonaten, en leidt tot de vorming van H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, wat de actieve katalytische plaatsen op het kooloppervlak deactiveert. Volgens (Nowicki et al. 2014) kan de adsorptiecapaciteit, afhankelijk van de activeringsmethode en -temperatuur, de poriestructuur en het zuur-base-karakter van het oppervlak, oplopen tot 281,5 mg/g actieve kool. Volgens deze auteurs kan de aanwezigheid van stoom juist een positieve invloed hebben op de adsorptiecapaciteit (zie tabel 1), net als de aanwezigheid van anorganische verbindingen als ijzeroxide, calciumoxide en magnesium, maar ook kalium- en natriumverbindingen. Dit is in overeenstemming met conclusies van (Bandosz & Block 2006), die ook vonden dat de aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid ijzer, zink of koper een positief effect heeft.

TABEL 2-2 MAXIMALE ADSORPTIECAPACITEIT VOOR H<sub>2</sub>S OP VERSCHILLENDE TYPEN ACTIEVE KOOL, ONDER VERSCHILLENDE OMSTANDIGHEDEN (NOWICKI ET AL. 2014). EXPERIMENTEN UITGEVOERD MET DROOG (D) OF NAT (W) MATERIAAL, OF IN MATERIAAL DAT VOORAF WAS BEVOCHTIGD ONDER DROGE (MD) OF NATTE (MW) CONDITIES.

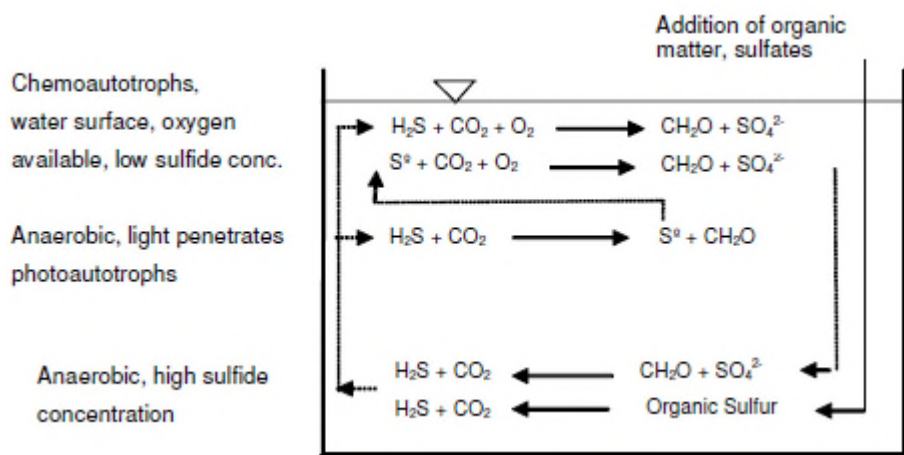
Sample	Dry conditions (mg/g)		Wet conditions (mg/g)	
	D	MD	W	MW
CP5	6.2	15.2	13.9	97.3
CP8	8.2	26.0	146.6	152.5
CP5PA	9.3	44.6	216.0	281.5
CP8PA	12.8	64.6	202.4	214.0
CP5CA	3.0	4.6	4.6	5.7
CP8CA	3.2	11.1	3.8	14.6

(Bandosz 1999, 2002) benadrukt het belang van de aanwezigheid van water voor een goede verwijdering van H<sub>2</sub>S (omdat het de dissociatie van H<sub>2</sub>S bevordert), maar ze geeft tegelijkertijd aan dat, wanneer de affiniteit van de kool om water te adsorberen hoog is, de kleine poriën gemakkelijk gevuld kunnen raken met water, waardoor het contact van HS<sup>-</sup> met het oppervlak vermindert. Daarom is het dus ook belangrijk dat de kool niet alleen microporiën maar ook mesoporiën bevat, waarin de vorming van een waterfilm beter mogelijk is.

(Petit et al. 2012) beschrijven de adsorptie van  $H_2S$  op composietmateriaal, bestaande uit een metal organic framework (MOF) en grafiet, waarbij vooral de aanwezigheid van koper een belangrijke rol speelt bij het binden van  $H_2S$ . (Cosoli et al. 2008) hebben een wiskundig model ontwikkeld waarmee ze de verwijdering van  $H_2S$  uit biogas met behulp van zeolieten kunnen beschrijven. Het nadeel van de vorming van elementair zwavel op het oppervlak van actieve kool (afgezien van de afname in het specifiek oppervlak) is dat regeneratie hierdoor lastig wordt (Bandosz 2002). Het verzadigde actieve koolbed wordt dan ook meestal vervangen in plaats van geregenereerd.

## 2.4 Biologische processen

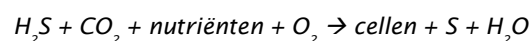
Er zijn verschillende bacteriën actief in het milieu die betrokken zijn bij de zwavel-cyclus. Zo zijn er bacterie-typen die een complete oxidatie tot het element zwavel bewerkstelligen. Een schematische weergave van zwavelhoudende-omzettingen zijn weergegeven in Figuur 2-3, evenals de bijbehorende condities zoals de aanwezigheid van zuurstof en sulfide.



FIGUUR 2-3 EEN SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN OMZETTINGEN IN DE ZWAVEL-CYCLUS EN DE BIJBEHOORENDE CONDITIES. OVERGENOMEN VAN (SYED ET AL. 2006).

Verschiede soorten bacteriën maken uiteenlopende omzettingen mogelijk. Hierdoor kan het biologische zwavel verwijderingsproces in verschillende fasen ingezet worden. Zo kan het biologische verwijderingsproces in hetzelfde proces (tank) ingezet worden als waar het sulfide geproduceerd wordt. In de vergistingstank wordt bijvoorbeeld veel ongewenst sulfide gevormd. Een te hoog gehalte  $H_2S$  in de vergister kan het vergistingsproces remmen. Door stimulering van specifieke bacteriën is het mogelijk om het sulfide simultaan ook weer af te breken. Bacteriën kunnen ook ingezet worden bij het reinigen van biogas. Voor vele biologische processen is het echter wel zo dat de omzetting in de vloeistoffase plaatsvindt.

Voorbeelden van bacteriegroepen die sulfide kunnen oxideren zijn: fotoautotrofen en chemotrofen (Jensen & Webb 1995, Syed et al. 2006). Fotoautotrofen hebben een strikt anaeroob milieu nodig, evenals de aanwezigheid van licht en  $CO_2$ , om sulfide te oxideren tot elementair zwavel. Dit kan onder andere worden gerealiseerd met *Cholorobium limicola*. Chemotrofen daarentegen breken  $H_2S$  juist af; zij hebben daar een elektron acceptor voor nodig, zoals zuurstof of nitraat. Voorbeelden van species met dit type metabolisme zijn *Thibacillus*, *Thermothrix*, en *Thiothrix*. In het algemeen kan aerobe biologische sulfide verwijdering als volgt worden samengevat (Haezebrouck 2008):



De reactievergelijking laat zien dat de dosis zuurstof die toegevoegd moet worden aan het biogas afhangt van de  $H_2S$  concentratie. Het is belangrijk om de zuurstofconcentratie zeer nauwlettend in de gaten te houden, omdat een mengsel van 5 tot 15% methaan in lucht explosiegevaarlijk is. (Ryckebosch et al. 2011 en Haezebrouck 2008).

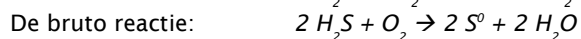
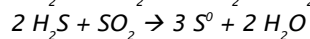
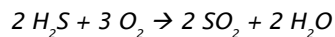
De voordelen van het toepassen van een biologisch proces voor de ontzwaveling ten opzichte van chemische technieken zijn dat de investerings- en operationele kosten relatief laag zijn en het eenvoudig te beheren en te onderhouden is. Ondanks dat het rendement van de  $H_2S$  verwijdering hoog is (80-99%) (Ryckebosch et al. 2011) wordt geen volledige verwijdering tot een concentratie lager dan 50 ppm bereikt (Haezebrouck 2008). Verscheidene literatuurbronnen geven aan dat een biologisch proces vooral rendabel is op grote volumestromen met hoge concentraties sulfide (CNPwater.com 2014, Fryslân januari 2014, Ryckebosch et al. 2011). De reden hiervoor is dat bij het toepassen van actieve kool en chemische precipitatie voor deze omstandigheden veel chemicaliën ingezet moeten worden om het sulfide te kunnen verwijderen. Exacte ranges zijn in de literatuur niet gekwantificeerd, waarschijnlijk mede veroorzaakt door de case-specificiteit van elke capex/opex berekening.

## 2.5 Chemische processen

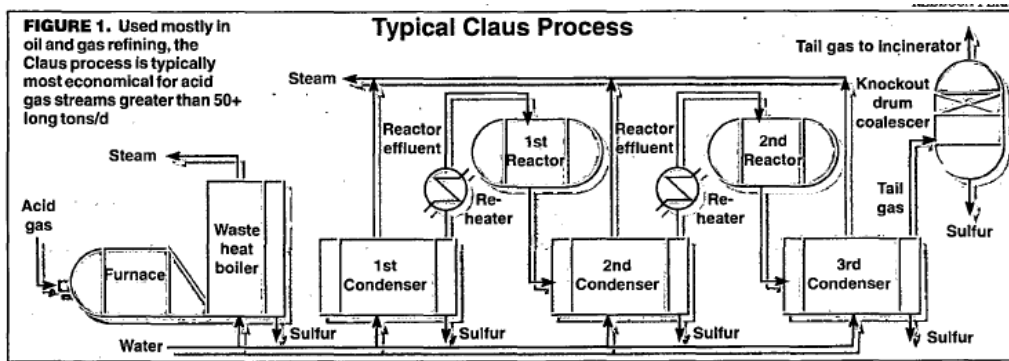
### 2.5.1 Claus proces

Het Claus proces is een van de meest gedocumenteerde processen voor het ontzwaren van gas. Het proces heeft verschillende fasen, waarin partiële oxidaties worden uitgevoerd. Er wordt gebruik gemaakt van 2 in serie geschakelde reactoren. In de eerste reactor wordt 1/3 van de totale hoeveelheid  $H_2S$  geoxideerd tot  $SO_2$ . Het gevormde  $SO_2$  wordt vervolgens samen met het overgebleven  $H_2S$  in de tweede reactor omgezet tot elementair zwavel (Syed et al. 2006). Deze opeenvolgende processen moeten goed op elkaar afgestemd zijn en zijn vooral te sturen met de zuurstof concentratie in reactor 1. Deze dient strikt gecontroleerd te worden om  $SO_2$  emissies of een laag rendement te voorkomen.

De reactie vergelijkingen van de twee afzonderlijke stappen en de som van deze twee, zijn als volgt:



Voor de tweede reactie, waarbij het gasvormige element zwavel wordt gevormd, is een katalyserende stap nodig, waarbij met name aluminium (III) of titanium (IV) wordt ingezet (Nagl 1997).

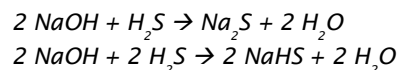


FIGUUR 2-4 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN EEN CLAUS PROCES. OVERGENOMEN VAN (NAGL 1997).

### 2.5.2 Alkalisch wassen

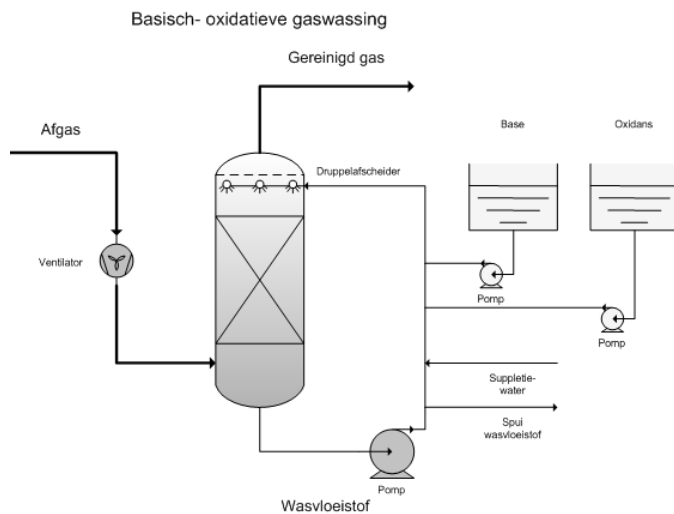
Bij het wassen van (bio)gas met water worden vervuilende componenten geabsorbeerd in de vloeistof. Door loog aan het water toe te voegen verschuift de evenwichtssituatie en wordt de absorptiecapaciteit voor  $H_2S$  van het water verhoogd. Loog veroorzaakt ook een pH verhoging waardoor het zwavel in de juiste component aanwezig is voor absorptie. Bovendien zal het loog ( $NaOH$ ) ook reageren met het sulfide, waardoor natrium sulfide ( $Na_2S$ ) precipitaat wordt gevormd.

De volgende reactie vergelijkingen liggen hieraan ten grondslag:



Voor alkalisch wassen moet de pH van de wasvloeistof tussen de 7 en 10 gehouden worden.

Volgens (Haezebrouck 2008) is deze methode met name geschikt voor biogas met  $H_2S$  concentraties van 1.000-10.000 ppm die gereduceerd moeten worden tot 200-500 ppm. Ten opzichte van een (neutrale) waterscrubber heeft alkalisch wassen het voordeel dat er minder reactorvolume nodig is omdat door toevoeging van loog er een hogere absorptiecapaciteit bereikt is. Nadelen van alkalisch wassen zijn: het hoge verbruik van de base, noodzaak tot pH sturing (ook van de aflat) en het grote volume afvalwater dat gespuid moet worden.



FIGUUR 2-5 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN HET ALKALISCHE WAS PRINCIPE OM GAS TE ONTZWAVELLEN. OVERGENOMEN VAN (EMIS.VITO.BE 2014).

### 2.5.3 Chemische oxidatie

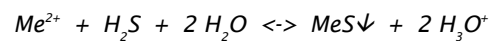
Zwavel kan ook met behulp van chemische oxidatie verwijderd worden. Voorbeelden hiervan, die (het meest) ingezet worden om zwavel te verwijderen, zijn de chemicaliën NaOH en NaOCl. Bij toepassing hiervan is het noodzakelijk dat de  $H_2S$  zich in de vloeistoffase bevindt of hier naar overgebracht wordt.

Waterstofperoxide ( $H_2O_2$ ) kan ook worden gebruikt voor de oxidatie van het opgeloste sulfide. Hierbij ontstaan water en zuurstof als bijproducten (Zhang et al. 2008).

Omdat chemische oxidanten verbruikt worden, is een continue aanvoer van chemicaliën nodig. Dit maakt het een relatief duur concept met grote impact op het milieu door het grote chemicaliën verbruik. Dit proces verdient zich dan ook doorgaans alleen maar terug als de  $H_2S$  load relatief laag is (<500 g/d) en er een hoog rendement verlangd wordt (Kapdi et al. 2005). De chemische oxidanten kunnen verspreid worden via spray, scrubbers en venturis, maar het meest voorkomend zijn gepakte kolommen.

### 2.5.4 Precipitatie

De chemisch gebaseerde ontzwavelingsmethoden zijn veelal gebaseerd op het vormen van precipitaten. Mogelijke chemicaliën die ingezet kunnen worden voor precipitatie zijn: NaOH,  $FeCl_3$ ,  $FeClSO_4$ . Een precipitatiereactie met een bivalent ion ( $Me^{2+}$ ) kan als volgt generiek worden beschreven.



De mate waarin zwavel verwijderd kan worden met metalen via precipitatietechnologie hangt af van het oplosbaarheidsproduct van het gevormde zout. In Tabel 2-3 zijn enkele oplosbaarheidsproducten van voorbeeldzouten gegeven. Tabel 2-3 laat zien dat de zwavelverbindingen zeer slecht oplosbaar zijn, waardoor zwavel efficiënt met behulp van precipitaat-vorming kan worden verwijderd.



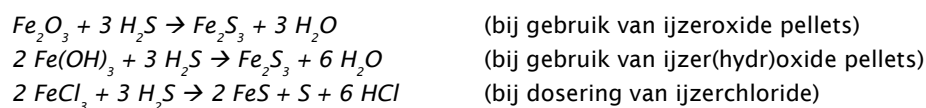
TABEL 2-3 DE OPLOSBAARHEIDSPRODUCTEN BIJ 298K VAN ENKELE VOORBEELDEN VAN ZOUTEN DIE GEVORMD KUNNEN WORDEN, GEBASEERD OP DE GEGEVENS VAN (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 1982).

Zouten	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>
Fe <sup>2+</sup>	FeCO <sub>3</sub> 3,1x10 <sup>-11</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub> 4,9x10 <sup>-17</sup>	FeS 1,0x10 <sup>-21</sup>
Zn <sup>2+</sup>	ZnCO <sub>3</sub> 1,2x10 <sup>-10</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> 4,1x10 <sup>-17</sup>	ZnS 3,2x10 <sup>-26</sup>
Cu <sup>2+</sup>	CuCO <sub>3</sub> 6,0x10 <sup>-6</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> 2,4x10 <sup>-13</sup>	CuS 5,0x10 <sup>-41</sup>

Sulfides van bivalente metalen, als zink, koper, zilver, lood, tin, magnesium en nikkel zijn meestal zeer slecht oplosbaar (Handbook of Chemistry and Physics 1982). Elke (afval) waterige oplossing met één van deze ionen, kan daarom worden ingezet als wasvloeistof voor een ontzwavelingsproces.

Wanneer ijzer wordt ingezet om zwavel te verwijderen, vindt er simultaan ook CO<sub>2</sub> verwijdering plaats. Met zink is dit veel minder het geval. Daarom is er relatief meer ijzer dan zink nodig om sulfide te verwijderen. Wanneer er alleen sulfide selectief verwijderd moet worden, is de inzet van ijzer dan ook niet gewenst (Maat et al. 2005). Koper is selectiever omdat het oplosbaarheidsproduct met sulfide significant lager ligt dan voor carbonaat en hydroxide (Tabel 2-3), en is daarmee veel geschikter voor de selectieve verwijdering van sulfide.

Bij de verwijdering van zwavel door toevoeging van ijzercomponenten kunnen de volgende precipitatiereacties worden opgesteld (Ryckebosch et al. 2011, Haezebrouck 2008). Voorbeelden hiervan staan in Tabel 2-4.



TABEL 2-4 EEN SAMENVATTING VAN IJZER CHEMICALIËN EN DE EFFICIËNTIE DIE BEHAALD IS VOOR DE S-ELIMINATIE. OVERGENOMEN VAN (ZHANG ET AL. 2008).

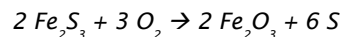
Chemical	Ratio chemical tot S (w/W)	volumereactor	Sulfide concentration (mg S/L)	Totale eliminatie S	Cost (€/KgS)
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6.5 : 1	59.000 m <sup>3</sup>	> 4.0	90	22.4-26.1
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.7 : 1	25.000 m <sup>3</sup> /dag	18 - 25	95-97	4.8
FeClSO <sub>4</sub>	1.2 : 1	25.000 m <sup>3</sup> /dag	18 - 25	88-98	4.5
FeCl <sub>2</sub> en FeCl <sub>3</sub>	2.5 : 1	75.000 m <sup>3</sup> /dag	6.4	97	7.2
FeCl <sub>3</sub>	1.5: 1	3 l	3.8	100	3.7

Veel studies geven het voordeel van het gebruik van ijzerpellets aan (Eze & Agbo 2010, Kapdi et al. 2005, Rasi et al. 2011). Ijzerpellets adsorberen (vervuilende) moleculen uit het biogas. Het gasvormige biogas kan direct langs de ijzerpellets geleid worden voor de ontzwaveling; er is niet eerst een omzetting naar de vloeistoffase nodig. Ook is het niet nodig om de sulfide eerst naar de waterfase over te brengen (Kapdi et al. 2005). Een ander voordeel is dat het gebruik van ijzerpellets een lage investering kent en eenvoudig toe te passen en te onderhouden is (Ryckebosch et al. 2011).

Bij het gebruik van ijzerpellets is het belangrijk dat een zo'n hoog mogelijke oppervlak-volume ratio verkregen wordt. Het dragermateriaal van het ijzeroxide speelt daarbij een belangrijke rol (Ryckebosch et al. 2011). De inzet van allerlei materialen is mogelijk voor het generen van ijzerpellets. Staalwol is een veel voorkomend dragermateriaal. Daarom wordt dit principe ook wel "iron sponge" genoemd. Ook rode aarde - een afvalproduct van de aluminiumproductie - kan hiervoor gebruikt worden (Haezebrouck 2008).

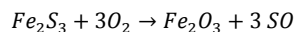
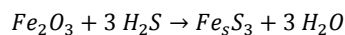
#### 2.5.4.1 Regeneratie

Om te voorkomen dat de ijzerpellets na verloop van tijd verzadigd zijn, is vervanging of regeneratie van het materiaal noodzakelijk. Regeneratie van ijzeroxide is een zeer exotherm proces, waarbij heel veel warmte vrijkomt (Haezebrouck 2008, Kapdi et al. 2005, Ryckebosch et al. 2011) en verloopt als volgt:



Regeneratie van met zwavel beladen ijzer(hydr)oxide vindt meestal plaats met behulp van lucht. Omdat het een zeer exotherm proces is, waarbij de temperatuur vrij hoog kan oplopen, moet er voor gezorgd worden dat de massa niet ontvlamt. In combinatie met de aanwezigheid van biogas en zuurstof kan dit leiden tot een zeer explosief mengsel (FM Bioenergy 2013). Ook wanneer het ijzer(hydr)oxide is neergeslagen op houtsnippers - dit product is bekend onder de naam "iron sponge" - is het risico op explosies en/of brand groot.

De reacties die hierbij optreden zijn:



Na een aantal cyclussen van zuiveren en regenereren moet het bed vervangen worden, aangezien het element zwavel zorgt voor verstoppingen (Haezebrouck 2008). Volgens (Abatzoglou 2009) is het capaciteitsverlies bij elke regeneratie van het adsorbent ongeveer 33%. Hij noemt een commercieel ijzeroxide, Sulfatreat 410-HP®, dat een adsorptiecapaciteit heeft van ongeveer 150 mg/g adsorbent en geeft aan dat het beladen materiaal als chemisch afval moet worden behandeld.

#### 2.5.5 Fysische methoden

Zwavel kan ook verwijderd worden door middel van adsorptie en condensatie. Mogelijke adsorptie materialen zijn sulfaatriet, geïmpregneerde actieve kool en ijzer(hydr)oxide korrels. Ijzer(hydr)oxide korrels zijn beschreven onder chemische processen.

Het wassen van het biogas gebaseerd op adsorptie is sterk vergelijkbaar met het alkalisch wassen. In tegenstelling tot alkalisch wassen, hoeft nu de pH niet verhoogd te worden en worden geen chemicaliën gedoseerd. Als voorbeeld van adsorptie wordt hieronder de toepassing van actieve kool beschreven.

#### 2.5.6 Adsorptie

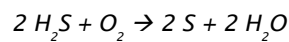
Het principe van adsorptie is gebaseerd op het binden van stoffen aan een vast adsorbentoppervlak. Adsorptie kan plaatsvinden totdat het adsorberend oppervlak vol zit. Het is dus van belang dat het adsorberende materiaal regelmatig geregenereerd wordt om het weer te kunnen hergebruiken.

Bij het gebruik van adsorptie technieken is een belangrijke factor in termen van economische efficiëntie de oppervlak-volume verhouding van het adsorberend materiaal, evenals de affiniteit voor de component.

#### *Werking*

Bij adsorptie van  $H_2S$  aan actieve kool (zie ook paragraaf 2.3) wordt biogas over het kool bed geleid. Door middel van Van der Waalse krachten trekt de kool omliggende gassen aan. Actieve kool bestaat voornamelijk uit koolstof en kent een groot specifiek oppervlak (300-1.500  $m^2/g$ ) (Haezebrouck 2008).

Er wordt vooraf zuurstof gedoseerd aan het biogas voor een oxidatie stap. Zuurstof maakt dat  $H_2S$  katalytisch, met kaliumjodide, wordt omgezet tot elementair zwavel en water. De reactievergelijking hiervan is:



Het elementaire zwavel wordt vervolgens geadsorbeerd door de actieve kool. Kool houdt het ene molecuul sterker vast dan het andere, afhankelijk van het fysische karakter van de actieve kool en de molecuulgrootte. Vandaar dat adsorptie op actieve kool selectief ingezet kan worden als zuiveringsproces.

#### **2.5.6.1 Gebruik van actieve kool voor verwijdering van $H_2S$ in de praktijk**

Actieve kool kan worden gebruikt om  $H_2S$  te verwijderen (zie paragraaf 2.3). Volgens (Van Damme 2011) kan actieve kool effectief worden ingezet voor het verwijderen van  $H_2S$  uit het biogas bij een druk van 7 tot 8 bar en een temperatuur van 50-70 °C, verkregen door de compressie van het gas. Dit geldt zeker als de kool geïmpregneerd is met NaOH. Het is een relatief dure technologie, maar kan zichzelf terugverdienen omdat het zeer efficiënt volledige zwavelverwijdering kan realiseren. Actieve kool wordt daarom vooral succesvol ingezet bij lage  $H_2S$  concentraties of kleine stromen, waarbij zeer lage eindconcentraties gewenst zijn. Wanneer de zwavelconcentraties echter te hoog zijn, bijvoorbeeld 100 g/dag  $H_2S$ , dan is het om economische redenen beter om het biogas voor te behandelen met een chemische oxidant. Dit is ook het geval wanneer het gas ook vele andere vervuilingen kent die de actieve kool eerder doen verstopten, waardoor hij vaker vervangen moeten worden (Fryslân januari 2014). Regeneratie kan door de kool in contact te brengen met warme  $N_2$  of stoom. Het nadeel van deze techniek is dat  $O_2$  en  $N_2$  worden toegevoegd aan het biogas en er dus een nabehandeling nodig is (Van Damme 2011).

#### **2.5.7 Condensatie**

Biogas heeft een relatieve vochtigheid van 100%. Door het gas te koelen condenseert een deel van de waterdamp. Dit gebeurt in de gasleiding, waar op het diepste punt een condensafscheider is voorzien. Met het afscheiden van het condenswater wordt biogas gedroogd en gereinigd van stoffen opgelost in het water, bijvoorbeeld  $H_2S$ .

Omdat alle vervuilingen in het biogas bij een verschillende temperatuur vloeibaar worden is het mogelijk om de vervuilingen vloeibaar te maken en ze dan af te scheiden van het overgebleven gas. Bij een geforceerde koeling is het mogelijk méér waterdamp en de daarin voorkomende verontreinigingen te verwijderen.

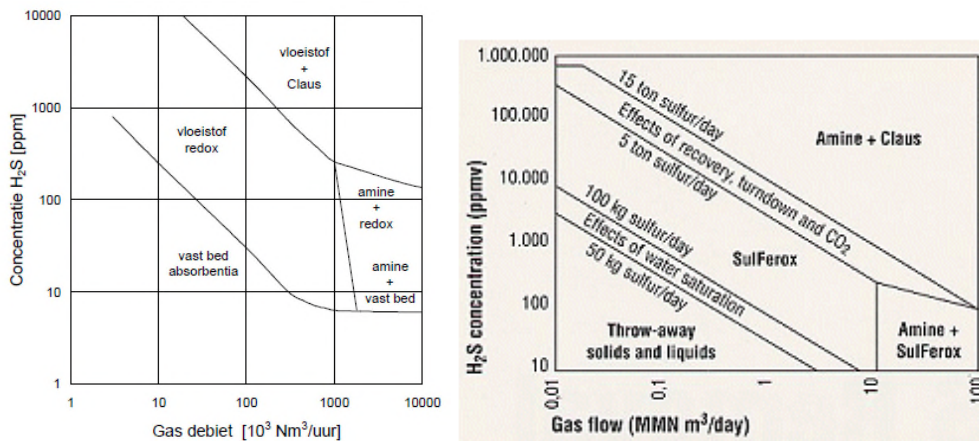
Bij cryogene opwaardering wordt het biogas gefractioneerd afgekoeld, waarbij steeds andere stoffen condenseren. Bij diepkoeling tot -25 °C en een druk van 16 tot 25 bar worden eerst vocht, vervolgens zwavelverbindingen in water ( $SO_2$ ,  $H_2S$ ), vloeibare  $CO_2$  en tenslotte methaan

vloeibaar gemaakt (gepaard met eventuele verwijdering van stikstof). Siloxanen en andere stoorstoffen worden door middel van filtratie verwijderd (Dorp 2013).

Eventueel andere fysische processen, die ingezet kunnen worden, zijn moleculair zeven, foto-oxidatie en membranen. Deze processen hebben een heel hoog energieverbruik en hoge kosten; het loont niet om deze in te zetten op kleine volumes (Fryslân januari 2014).

**2.6 Selectie ontzwavelingsmethode**

Een belangrijk uitgangspunt bij de selectie van een ontzwavelingsmethode is het biogasvolume en de sulfide concentratie in het onbehandelde gas. Het toepassingsgebied van de methoden voor ontzwaveling is gevisualiseerd in Figuur 2-6.



FIGUUR 2-6 TOEPASSINGSGEBIED VAN TECHNIEKEN VOOR S-VERWIJDERING (LINKS: CARNELL & WOODWARD, RECHTS: KLINKENBIJL ET AL. 1999).

Verschillende auteurs hebben overzichten gemaakt met de voor- en nadelen van diverse ontzwavelingsmethoden. Drie van deze vergelijkingen zijn hieronder opgenomen.

TABEL 2-5 SAMENVATTING VAN TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN VAN ENKELE ONTZWAVELINGSMETHODEN, OVERGENOMEN VAN NAGL (1997).

COMPARISON OF H <sub>2</sub> S-REMOVAL PROCESSES								
	Claus	Chemical oxidation	Caustic scrubbing	Adsorption	H <sub>2</sub> S scavengers	Amine	Strefford	Lo-Cat
Treatment of: • Aerobic streams • Anaerobic streams	No yes	Yes Yes <sup>1</sup>	Yes Yes <sup>2</sup>	Yes Yes <sup>1</sup>	No <sup>6</sup> Yes	No Yes	No Yes	Yes Yes
H <sub>2</sub> S limitations • Concentration • Quantity	>15 vol.% >5 LTPD <sup>3</sup>	No Yes <sup>4</sup>	No Yes <sup>4</sup>	No Yes <sup>4</sup>	No Yes <sup>4</sup>	No No	No No	No No
Turndown limitation	About 3:1	None	None	None	None	None	None	
Relative costs • Operating, \$/LT <sup>3</sup> • Capital <sup>5</sup>	Low High	High Low	High Low	High Low	High Low	Low Medium	Medium Medium	Medium Medium
Type of product	Molten sulfur	Safe liquid	Hazardous liquid	Solid, or hazardous liquid	Safe liquid or solid	Concentrated H <sub>2</sub> S stream	Solid or molten sulfur	Solid or molten sulfur

<sup>1</sup>Organic compounds may be oxidized or adsorbed.  
<sup>2</sup>The presence of acid-forming compounds, such as CO<sub>2</sub>, will increase operating costs dramatically; <sup>3</sup>LTPD = Long ton/d; LT = Long ton.  
<sup>4</sup>High quantities of H<sub>2</sub>S will result in unreasonable operating costs.  
<sup>5</sup>Based on 99% removal of H<sub>2</sub>S; <sup>6</sup>SulfaTreat from Gas Sweetener Assoc. (Chesterfield, Mo.) can treat air streams.

TABEL 2-6 EEN OVERZICHT DIE DE EFFICIËNTIE VAN ZWAVELTECHNIKEN SAMENVAT, OVERGENOMEN VAN (FRYSLÂN JANUARI 2014).

Verwijderingstechniek	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fysische absorptie	+/-	+	+/-	+	+/-	+	-	+/-	-
Chemische absorptie met loog	+/-	+	+/-	+	+/-	+	+/-	+/-	+/-
Chemische absorptie met ijzorzouten	+	+/-	+	+	+/-	+	+/-	+/-	-
Chemische absorptie in gesloten systeem	+/-	+	+/-	+/-	+/-	+	+/-	+/-	+/-
Biologische aërobe oxidatie	+	+	-	+	+	-	+	+/-	+/-
Adsorptie aan actief kool	+	+/-	+	+	-	+	+/-	+	-
Adsorptie aan Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pellets	+	+/-	+	+	+/-	+	+/-	+/-	-
Adsorptie aan sulfaatriet	+	-	+	+	+/-	+	+/-	+/-	-
Condensatie	+	-	+/-	+	-	+	+/-	-	-
Biologische verwijdering	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+	+	-	-
Membraan systemen	-	+/-	+/-	+/-	+/-	+	+/-	-	+/-
Moleculaire zeef	-	+/-	+/-	+/-	+/-	+	+/-	-	+/-

1: toepassing op kleine hoeveelheden gas (+ = ja)

2: toepassing op grote hoeveelheden gas (+ = ja)

3: complexiteit (+ = simpel)

4: betrouwbare en bewezen techniek (+ = hoog/ja)

5: kosten bedrijfsvoering en onderhoud (+ = laag)

6: H<sub>2</sub>S gehalte haalbaar < 200 ppm (+ = ja)

7: milieubelasting afvalstof (+ = laag)

8: energieverbruik (+ = laag)

9: kosten (+ = laag)

TABEL 2-7 VOOR- EN NADELEN VAN BEPAALDE METHODEN OM ZWAVEL TE VERWIJDEREN, OVERGENOMEN VAN (RYCKEBOSCH ET AL. 2011).

Table 3 – Advantages and disadvantages of techniques for removal of H <sub>2</sub> S.		
Method	Advantages	Disadvantages
Biological with O <sub>2</sub> /air (in filter/scrubber/digester)	Cheap investment and exploitation: low electricity and heat requirements, no extra chemicals or equipment required Simple operation and maintenance	Concentration H <sub>2</sub> S still high (100–300 cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> ) Excess O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> in biogas implies difficult upgrading or additional cleaning Overdosing air results in explosive mixture
FeCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub> /FeSO <sub>4</sub> (in digester)	Cheap investment: storage tank and dosing pump Low electricity and heat requirements Simple operation and maintenance Compact technique H <sub>2</sub> S not in biogas wire No air in biogas	Low efficiency (100-150 cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> ) Expensive operation (iron salt) Changes in pH/temp not beneficial for the digestion process Correct dosing is difficult
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe(OH) <sub>3</sub> -bed Rust steel wool impregnated wood chips or pellets	High removal efficiency: >99 % Mercaptanes are also captured Cheap investment Simple	Sensitive for water Expensive operation costs, Regeneration is exothermic: risk of ignition of chips Reaction surface reduced each cycle Released dust can be toxic
Absorption in water	H <sub>2</sub> S <15 cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> Cheap when water is available (not regenerative) CO <sub>2</sub> is also removed	Expensive operation: high pressure, low temperature Difficult technique Clogging of the absorption column possible
Chemical absorption NaOH FeCl <sub>3</sub>	Low electricity requirement Smaller volume, less pumping, smaller vessels (compared to absorption in H <sub>2</sub> O) Low CH <sub>4</sub> losses	Expensive investment & operation More difficult technique Not regenerative
Chemical absorption Fe(OH) <sub>3</sub> Fe-EDTA Cooab™	High removal efficiency: 95-100 % Cheap operation Small volume required Regenerative Low CH <sub>4</sub> losses	Difficult technique Regeneration through oxygenation CO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (using EDTA) leads to precipitation Build up of thiosulfates from chelates + H <sub>2</sub> S (using EDTA)
Membranes	Removal of >98 % is possible CO <sub>2</sub> is also removed	Expensive operation and maintenance Complex
Biological filter	High removal possible: >97 % Low operational cost	Extra H <sub>2</sub> S-treatment to reach pipeline quality O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> in biogas implies difficult and additional upgrading steps
Adsorption on activated carbon (Impregnated with KI 1-5 %)	High efficiency (H <sub>2</sub> S <3 cm <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ) High purification rate Low operation temperature Compact technique High loading capacity	Expensive investment and operation CH <sub>4</sub> losses H <sub>2</sub> O and O <sub>2</sub> needed to remove H <sub>2</sub> S H <sub>2</sub> O can occupy the binding places of H <sub>2</sub> S Regeneration at 450 °C Residue present till 850 °C

Bij de keuze voor een ontzwavelingstechniek zijn de volgende selectiecriteria belangrijk: (onder meer Fryslân januari 2014)

- het restzwavelgehalte / de emissie eis.
- operationele kosten (onderhouds- en energiekosten).
- rendement en betrouwbaarheid.
- operationele condities.
- behoud van de kwaliteit van het gas.
- het voorkomen van een andere afvalstroom.

Om aan al deze criteria te voldoen wordt in praktijk bij hoge zwavelgehalten vaak een combinatie van een biologisch en een chemisch proces ingezet om het gas efficiënt te ontzwavelen. Ook de afweging of een hoog rendement en/of volledige zwavelverwijdering bereikt moet worden, is zeer bepalend voor de meest kosten-efficiënte technologie.

Tabel 2-6 laat zien dat chemische absorptie met ijzerzouten (ijzerpellets) goed toegepast kan worden op kleine hoeveelheden gas en redelijk op grote hoeveelheden gas. De kosten van de bedrijfsvoering voor deze technologie zijn gemiddeld, mede veroorzaakt door de noodzaak tot het vervangen of regenereren van de ijzerpellets. Door het gebruik van ijzerpellets - een restproduct van de drinkwaterzuivering - kunnen deze kosten mogelijk significant gereduceerd worden.

#### 2.6.1.1 Praktijkvoorbeelden

Door de grote volumestromen gas met een hoog zwavel gehalte wordt het Claus proces veel gebruikt in de olie- en gaswinningsindustrie.

Voor rookgasontzwaveling is de meest toegepaste techniek het wassen met water, waar al dan niet loog aan toegevoegd is. Bij biogasontzwaveling wordt loog aan het waswater toegevoegd en als het biogas echt schoon moet zijn, bijvoorbeeld bij levering van het biogas aan het aardgasnet, wordt erachter vaak nog een ontzwaveling met actieve kool geplaatst. Bij kleine hoeveelheden biogas wordt ook wel eens ontzwaveling met uitsluitend actieve kool toegepast (Roelofs 2016b).

#### *Rioolwaterzuiveringsinstallaties*

Op (communale) rioolwaterzuiveringsinstallaties is de combinatie van luchtinjectie (biologische omzetting) en condensatie (fysische methode) de meest toegepaste methodiek. Door toevoeging van een beperkte hoeveelheid zuurstof (lucht) wordt het  $H_2S$  gehalte van het gistingsgas beperkt. Door afkoeling en compressie tot circa 6 °C wordt het in water opgeloste deel van het  $H_2S$  met het vocht afgescheiden. Door het gekoelde biogas opnieuw licht te verwarmen, wordt de relatieve luchtvochtigheid verlaagd, waardoor wordt voorkomen dat water zich afzet in de gasturbine.

Bij hoge(re) concentraties  $H_2S$  wordt soms ook ijzer - vaak in de vorm van ijzerchloride ( $FeCl_3$ ), soms als ijzer(hydr)oxide - gedoseerd aan de gistingstank, dan wel wordt het gecondenseerde biogas nog door een actieve koolfilter geleid (Verheij 2014).

Ook chemische oxidatoren worden bij afvalwaterzuiveringen ingezet om zo zowel de geur als de toxiciteit van  $H_2S$  en corrosie vorming te beheersen. Voorbeelden van deze oxidatoren zijn ijzerchloride, waterstofperoxide, chlorine en kalium permangaat.





## 3 Toepassingen van biogas en de inzet van granulair waterijzer

### 3.1 Inleiding

Dit hoofdstuk beschrijft de verschillende toepassingen van biogas. De beoogde toepassing bepaalt voor een belangrijk deel de noodzaak en mate van benodigde ontzweveling. In dit hoofdstuk wordt verkend of de inzet van granulair waterijzer voor verlaging van het H<sub>2</sub>S-gehalte in biogas geschikt is.

### 3.2 Normen/eisen bij toepassing van biogas

Vergisting (ook wel fermentatie genoemd) is een techniek om, onder anaerobe omstandigheden, natte of vloeibare organische afvalstoffen met behulp van bacteriën om te zetten in bruikbaar biogas. Dat gas kan als brandstof worden gebruikt om bijvoorbeeld elektriciteit en warmte op te wekken. Als het aan bepaalde kwaliteitseisen voldoet kan het tevens worden geleverd aan 'het (aardgas)net' of zelfs worden aangeboden voor transportdoeleinden (het wordt dan ook wel 'groen gas' genoemd).

Het antwoord op de vraag "welke normen/eisen met betrekking tot H<sub>2</sub>S zijn van toepassing bij de inzet van biogas" is dan ook afhankelijk van het gebruiksdoel van het biogas.

Gebruiksdoelen van biogas die in dit onderzoek beschouwd zijn:

- Inzet als brandstof voor de gasmotor van een WKK-installatie.
- Invoeding in het aardgasnet.
- Toepassing als brandstof voor transport (zogenoemd 'groen gas').

#### 3.2.1 Inzet als brandstof voor de gasmotor van een WKK-installatie

Bij het gebruik van biogas als brandstof voor een WKK-installatie (warmte-kracht-koppeling) worden aan zowel het ingaande biogas (paragraaf **Error! Reference source not found.**) als aan de uitgaande afgassen (paragraaf **Error! Reference source not found.**) eisen gesteld. In het eerste geval betreft het eisen van de gebruiker van de WKK-installatie; in de tweede situatie is wet- en regelgeving voor afgassen van toepassing.

##### 3.2.1.1 Eisen ingaand biogas

De gebruiker van een WKK-installatie heeft te maken met eisen aan het biogas (bijvoorbeeld een voldoende hoog methaangehalte), eisen van de leverancier van de gasmotor en/of randapparatuur (i.v.m. productgarantie en levensduur) en bevoegd gezag (de overheid) voor de emissies.

Waterstofsulfide is corrosief wanneer het, zoals in ruw biogas, in contact komt met water en zwavelzuur vormt. Om te voorkomen dat de gasmotor (meestal een aangepaste dieselmotor die minder gevoelig is voor corrosie), randapparatuur en leidingen van de WKK-installatie aangetast worden door de corrosieve werking van H<sub>2</sub>S uit het biogas, stellen leveranciers eisen. Indien hieraan niet wordt voldaan verkort dat de levensduur van de WKK-installatie en kunnen productgaranties van de leveranciers komen te vervallen.

Leveranciers van gasmotoren geven over het algemeen alleen garantie op de motor indien het H<sub>2</sub>S-gehalte onder een bepaalde waarde wordt gehouden. Deze waarde verschilt per type gasmotor en loopt uiteen van 5 ppm voor een gasmotor met katalysator tot 1.000 ppm H<sub>2</sub>S voor een gasmotor zonder katalysator (Peeters 2013). Vaak wordt een grenswaarde aangehouden van 500 ppm (0,05 volumeprocent of 0,1 massaprocent zwavel) (Kenniscentrum Infomil 2014a).

Dit beeld wordt vanuit de praktijk bekrachtigd door bijvoorbeeld Waterschap Vallei en Veluwe. Bij een waarde van 200 - 300 ppm in het nog onbehandelde biogas van de slibgisting op de rwzi Apeldoorn worden geen problemen verwacht (Steensma 2014). Bij een dergelijke waarde zal het H<sub>2</sub>S gehalte, na ontzwaveling met condensatie, voldoende laag zijn om geen schade toe te brengen aan de gasmotoren en installatie.

*opmerking:* (Verheij 2014) oude - niet hoog rendement gasmotoren - zijn niet zo gevoelig voor H<sub>2</sub>S als hoog rendement gasmotoren, waardoor luchtinjectie of condensatie niet direct nodig is in het kader van ontzwaveling.

### 3.2.1.2 Eisen aan afgassen

Naast eisen aan het ingaande biogas, moet een WKK-installatie ook voldoen aan de wet- en regelgeving die van toepassing is op de emissie van afgassen naar de lucht. Deze emissies zijn mede afhankelijk van de samenstelling van de gebruikte brandstof.

Tot 2010 vielen gasmotoren voor de emissies onder het Besluit emissie-eisen stookinstallaties B (BEES-B). Op 1 april 2010 is het BEES-B ingetrokken en vervangen door het Besluit emissie-eisen middelgrote stookinstallaties (BEMS). Vanaf 1 januari 2017 moeten alle middelgrote stookinstallaties (<50 MWth) voldoen aan de emissie-eisen in het Activiteitenbesluit. De emissie-eisen uit hoofdstuk 3.2 van het Activiteitenbesluit gelden dan niet alleen meer voor nieuwe stookinstallaties, maar voor alle ketels, motoren en gasturbines.

Voor gasmotoren gestookt met biogas zijn in artikel 3.10f (Tabel 3-1) eisen opgenomen voor de NO<sub>x</sub>- en SO<sub>2</sub>-emissies naar de lucht (Kenniscentrum InfoMil 2014b). In dit onderzoek worden deze nieuwe eisen gehanteerd.

Brandstof	Stikstofoxiden (NO <sub>x</sub> ) (mg/Nm <sup>3</sup> )	Zwavedioxide (SO <sub>2</sub> ) (mg/Nm <sup>3</sup> )	Totaal stof (mg/Nm <sup>3</sup> )	Onverbrande koolwaterstoffen (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ) (mg/Nm <sup>3</sup> )
Vergistinggas	340	200	-	-

TABEL 3-1 ARTIKEL 3.10F: EMISSIE EISEN NO<sub>x</sub> EN SO<sub>2</sub> VOOR BIOGAS GESTOOKTE GASMOTOREN.

Met een lucht-biogas verhouding in de gasmotor tussen 10 en 13 mag het biogas circa 1.200 mg H<sub>2</sub>S bevatten. Hieraan wordt ruimschoots voldaan gezien de eisen aan het ingaande H<sub>2</sub>S gehalte van het gistinggas.

### 3.2.2 Invoeding biogas in het aardgasnet

Als biogas aan bepaalde kwaliteitseisen voldoet kan het worden ingevoerd aan het (aardgas)net. Biogas bevat meer kooldioxide dan de maximale concentratie van 6 mol% in het reguliere aardgasnet en moet dus altijd worden opgewaardeerd. Tijdens deze zuiveringstap kunnen ook andere verbindingen dan kooldioxide, als stikstof en zuurstof, uit het biogas worden verwijderd. Voor biogas afkomstig van vergisters betekent het opwerken tot aardgaskwaliteit (groen gas) in elk geval drogen en het ontdoen van kooldioxide (CO<sub>2</sub>).

Voor injectie in het landelijke transportnet moet het ook op hoge druk gebracht worden (Rabou et al. 2009).

De kwaliteitseisen voor de diverse soorten biogas zijn uitgewerkt in de "Aansluit- en transportvoorwaarden Gas - RNB", onderdeel van artikel 12b lid 2.5 en 3.3 van de Gaswet (Dijk 2009). Naast enkele verbinding specifieke eisen is er ook een aantal eisen gesteld aan groepen van verbindingen. Hierbij is het niet duidelijk om welke specifieke verbindingen het gaat. De geldende kwaliteitseisen zijn overgenomen in Tabel 3-2. De lijst geeft inzicht in de componenten die theoretisch in biogas mogen voorkomen.

TABEL 3-2 KWALITEITSEISEN VOOR INVOEDEN VAN BIOGAS AAN HET LANDELIJK GASTRANSPORTNET (NMA 2006).

Kwaliteitscomponent	Conform advies gastec	
	Grenswaarde	Eenheid
<i>Fysische eigenschappen</i>		
Calorische bovenwaarde	31,6 - 38,7	MJ/ m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Wobbe-index	43,46 - 44,41	MJ/ m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
<i>Hoedanigheden</i>		
Waterdauwpunt	-10 (8 bar)	°C
Temperatuur in te voeden gas	0 - 20	°C
Zwavel (totaal)	45	mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Anorganisch gebonden zwavel (H <sub>2</sub> S)	5	mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Mercaptanen	10	mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Odorantgehalte (THT)	>10, norm 18 < 40	mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Ammoniak	3	mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Chloorhoudende verbindingen	50	mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Fluorhoudende verbindingen	25	mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Waterstofchloride (HCl)	1	ppm
Waterstofcyanide (HCN)	10	ppm
Koolmonoxide (CO)	1	mol%
Kooldioxide in droge gasnetten (CO <sub>2</sub> )	6	mol%
BTX (benzeen, toluen, xyleen)	500	ppm
Aromatische koolwaterstoffen	1	mol%
Zuurstof in droge gasnetten	0,5 (3)	mol%
Waterstof	12	Vol%/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Methaangehalte	>80	-
Stof	Technisch vrij	-
Siloxanen	5	ppm
Ruikbaarheid (geodoriseerd biogas)	Voldoende	-

#### Opmerking

Voor de invoeding van biogas opgezuiverd tot aardgaskwaliteit in het aardgasnet zijn de wettelijke eisen voor siloxanen gaandeweg aangescherpt van maximaal 5 mg/Nm<sup>3</sup>, naar < 0,4 mg Si/Nm<sup>3</sup> vanaf 1 maart 2015 en per 1 april 2016 < 0,1 mg Si/Nm<sup>3</sup>. De verwijdering van de siloxanen uit het biogas tot zo'n laag niveau leidt bij 'groen gas'-producenten tot hoge kosten, omdat actieve kool slechts een geringe hoeveelheid siloxanen kan absorberen (Jonker 2016).

Gaseigenschappen die bepaald moeten worden:

- gassamenstelling (continu): methaan ( $\text{CH}_4$ ), koolstofdioxide ( $\text{CO}_2$ ), stikstof ( $\text{N}_2$ ), zuurstof ( $\text{O}_2$ )
- waterstof ( $\text{H}_2$ ), tetrahydrothiofeen (THT) en waterstofsulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Waterstof en THT kunnen eventueel ook discontinu worden bepaald
- gassamenstelling (periodiek): zwavelverbindingen (overig), siliciumverbindingen (siloxanen)
- hogere koolwaterstoffen en spoorcomponenten (aromaten)
- fysische waarden (continu): Wobbe-index, calorische bovenwaarde en relatieve dichtheid
- waterdauwpunt (continu)
- ruikbaarheid (periodiek)

Andere eisen waar bij invoeding in het aardgasnetwerk rekening mee moet worden gehouden zijn:

- gas infrastructuur: afstand tot het netwerk, heersende capaciteit en druk
- kwaliteitseisen voor invoeding

Capaciteit van het gasnetwerk is belangrijk: de belasting van het netwerk is sterk seizoensgebonden. Daardoor kan mogelijk niet het gehele jaar aan de benodigde invoedcapaciteit worden voldaan. Wanneer het gasnet op de locatie van invoeding vol is (maximale druk) kan slechts zo veel gas worden ingevoerd als wordt afgenomen. De voorwaarden voor invoeding zijn verschillend voor het regionale net (Cogas Infra & Beheer B.V., Delta netwerkbedrijf, Endinet, Enexis, Liander, Rendo, Stedin, Westland Infra en Zebra gasnetwerk) en de hogere druk leidingen van Gas Transport Services (Dorp 2013).

De toegang tot de netten is gereguleerd door de ACM (Autoriteit Consument & Markt). Een concept invoedvoorwaarden van alle Nederlandse netbeheerders ligt ter beoordeling bij ACM (Dorp 2013).

- Op het invoedpunt moet de invoeder door middel van metingen (continu en discontinu) aantonen dat het gas voldoet aan de invoedeisen binnen de nauwkeurigheid van de meetmethode.
- De hoeveelheid ingevoerd gas moet comptabel (proces van meten naar factureren) worden bepaald.
- Omdat gaskwaliteitsmetingen tijd kosten, is altijd een minimaal volume (en dus lengte) aan gasleiding nodig vóór het invoedpunt om tijdig te kunnen ingrijpen bij afwijkingen in gaskwaliteit. Vaak wordt hierbij een duplo aan gaschromatografie metingen aangenomen (10-15 minuten). Mobiele gasmetingssystemen kunnen ook worden ingezet voor de meting van gaskwaliteit.

Afhankelijk van de invoedlocatie kunnen netbeheerders nog aanvullende eisen stellen, bijvoorbeeld aan bepaalde componenten in het gas. Oktober 2013 waren er 18 invoedende installaties in Nederland, weergegeven in Tabel 3-3 (Dorp 2013).

TABEL 3-3 OVERZICHT VAN INVOEDING IN NEDERLAND, OPGESTELD DOOR GROEN GAS NEDERLAND (DORP 2013).

huidige invoeders (september 2013)	locatie	provincie
A. van de Groep en Zonen	Bunschoten-Spakenburg	Utrecht
ARN	Weurt	Gelderland
Attero	Groningen	Groningen
Attero	Tilburg	Noord-Brabant
Attero	Wijster	Drenthe
BioGast	Beverwijk	Noord-Holland
BioGast	Biddinghuizen	Flevoland
BioGast	Mijdrecht	Utrecht
Bouwhuis Vergisting	Witteveen	Drenthe
Carbiogas	Nuenen	Noord-Brabant
Cosun	Dinteloord	Noord-Brabant
Cosun	Groningen	Groningen
De Meerlanden	Rijssenhout	Noord-Holland
Ecofuels	Well	Limburg
HVC	Middenmeer	Noord-Holland
ROVA	Zwolle	Overijssel
Schaap Bio Energie	Tims	Friesland
Stortplaats Slagenweg	Collendoorn	Overijssel
in aanbouw of aan het testen (september 2013)	locatie	provincie
Deponie Zuid	Tilburg	Noord-Brabant
Ecoson	Son	Noord-Brabant
Kloosterman Biogas	Nieuweroord	Drenthe
RWZI Assen	Assen	Drenthe
Van Genugten	Sint-Oedenrode	Noord-Brabant

### 3.2.3 Toepassing als brandstof voor transport ('groen gas')

In het buitenland en vooral in Zweden wordt biogas gebruikt als brandstof in de transportsector. Dit kan als gecompriemd gas (CNG of CBG) of als vloeibaar gas (LNG of LBG). Het biogas moet hiervoor opgewerkt worden naar een hoog methaangehalte wat aantrekkelijker is voor de toepassing voor transport dan aardgas (STOWA 2011b). De opwaardering van het biogas is een relatief nieuwe technologie, maar landen zoals Zweden tonen aan dat deze technologie een hoge betrouwbaarheid geniet, en bovendien economisch rendabel kan zijn.

Om aan de vereiste kwaliteit en calorische waarde te komen, moeten water,  $H_2S$  en ook  $CO_2$  uit het biogas worden verwijderd. Afhankelijk van de gebruikte techniek worden veelal gelijktijdig met  $CO_2$  ook andere componenten als  $H_2S$ ,  $H_2O$  e.d. verwijderd. Een aantal methoden en technieken, genoemd in hoofdstuk 1, is beschikbaar voor de verwijdering van  $CO_2$ . In de praktijk toegepaste voorbeelden zijn:

- Biogas wassing met water onder hoge druk (10-20 bar) of met selexol als absorptie vloeistof. Hierbij wordt  $CO_2$  en eventueel overgebleven  $H_2S$  verwijderd (Van Damme 2011).
- $CO_2$  absorptie met een aminescrubber.
- Pressure swing adsorption (PSA) en Vacuum pressure swing adsorption (VPSA). PSA en VPSA werken met een kolom die gassen kunnen scheiden op basis van moleculaire

karacteristieken. Voor de absorptie van CO<sub>2</sub> wordt meestal actieve kool gebruikt. CH<sub>4</sub> zal door de actieve kool gaan en zo worden gescheiden van andere componenten. Het adsorptieproces wordt uitgevoerd bij een druk van 7-8 bar. Bij deze techniek moet gezorgd worden dat het H<sub>2</sub>S uit het biogas is verwijderd omdat dit zich onomkeerbaar op het actieve kool bindt en dus regeneratie onmogelijk maakt. PSA en VPSA zijn gelijklopende systemen.

- Membraanscheiding. Om CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>S van CH<sub>4</sub> te scheiden moet er een membraan materiaal gekozen worden dat een hoge selectieve permeabiliteit heeft voor CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>S, en een lage selectiviteit voor CH<sub>4</sub>.
- Cryogene scheiding, waarbij bij lage temperaturen (- 90 °C) en hoge druk (40 bar) (Reijnga et al. 2008) vervuilingen in het biogas bij een verschillende temperatuur vloeibaar worden en dan af te scheiden zijn van het overgebleven gas. Alvorens deze techniek toegepast kan worden moet het biogas wel eerst worden gedroogd om bevriezing te voorkomen. Het interessante aan deze methode is dat de output vloeibaar biogas is met een zuiverheid van 90-97% CH<sub>4</sub>, en er lage CH<sub>4</sub> verliezen optreden (0,6%) (Van Damme 2011).

Tabel 3-4 toont de standaarden die door Frankrijk, Zwitserland en Zweden opgelegd zijn voor het gebruik van biogas als transportbrandstof of voor de injectie in het aardgasnet (Haezebrouck 2008).

TABEL 3-4 OPGELEGDE KWALITEITSSTANDAARDEN VOOR BIOGAS.

	eenheid	Frankrijk <sup>(1)</sup>	Zwitserland <sup>(1)</sup>	Zweden
Wobbe-index <sub>onder</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>			45,5
Wobbe-index <sub>boven</sub>	MJ/Nm <sup>3</sup>			48,2
Dauwpunt	°C		5° lager dan omgevingstemperatuur	
Bovenste energiewaarde	kWh/Nm <sup>3</sup>	10,7		
Max. watergehalte	mg/Nm <sup>3</sup>	100	5	32
Min. gehalte methaan	vol%		96	97
Max CO <sub>2</sub> gehalte	vol%			3
Max zuurstofgehalte	vol%	3,5	0,5	1
Max. gehalte CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	vol%	3	3	3
Max. gehalte H <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>			0,5
Max. gehalte H <sub>2</sub> S	mg/Nm <sup>3</sup>	7	5	23
Totaal zwavel	mg/Nm <sup>3</sup>		14,3	
Max. diameter aanwezige Vaste deeltjes	mm			5
Gehalogeneerde KWS	mg/m <sup>3</sup>	1	0	

<sup>(1)</sup> Er zijn geen specifieke voorwaarden voor brandstofgas. De voorwaarden zijn van belang voor biogas dat geïntroduceerd wordt in het gasnet, waar het ook gebruikt wordt als brandstofgas. In Zwitserland komt de gaskwaliteit overeen met aardgaskwaliteit van het type H.

### 3.3 Concentraties waterstofsulfide in biogas

De samenstelling van biogas is afhankelijk van de voeding van de vergister. Een gangbare samenstelling van biogas is weergegeven in onderstaande Tabel 3-5 (Poulsen 2003 en Meeus 2009).

TABEL 3-5 KARAKTERISTIEKE SAMENSTELLING VAN VERS BIOGAS (WATERDAMP NIET INBEGREPEN).

Component	Volumetrisch percentage (%)
CH <sub>4</sub>	40 - 70
CO <sub>2</sub>	30 - 60
H <sub>2</sub>	0 - 1
H <sub>2</sub> S	0 - 3
Other (NH <sub>3</sub> )	0 - 2

TABEL 3-6 STANDAARD SAMENSTELLING VAN BIOGAS (BIOGAS-E VZW 2009).

Component	Formule	Gehalte (%)
Methaan	CH <sub>4</sub>	45 - 85
Koolstofdioxide	CO <sub>2</sub>	15 - 55
Waterdamp	H <sub>2</sub> O	0 - 10
Stikstofdamp	N <sub>2</sub>	0 - 5
Zuurstof	O <sub>2</sub>	0 - 2
Waterstofgas	H <sub>2</sub>	0 - 1
Waterstofsulfide	H <sub>2</sub> S	0 - 1
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	0 - 1

Andere bronnen schrijven dat biogas afkomstig van vergisters grotendeels bestaat uit CH<sub>4</sub> (45 - 75%) en CO<sub>2</sub> (25 - 45%) en daarnaast een kleine hoeveelheden andere gassen bevat zoals H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> en NH<sub>3</sub> (Kool et al. 2005).

Kiwa Gas Technology heeft in 2008 onderzoek gedaan naar de samenstelling van biogas afkomstig uit vijf verschillende vergistingsinstallaties, waarvan het biogas werd geïnjecteerd in het landelijk gastransportnet. Bij vier van de vijf locaties betrof het gas afkomstig van vergistingsinstallaties bij agrarische bedrijven en bij één locatie betrof het gas afkomstig van een rioolwaterzuiveringsinstallatie (Dijk 2009). De voor zwavelverbindingen relevante analyseresultaten geven een aanvullend beeld van componenten die in biogas kunnen voorkomen (Tabel 3-7).

TABEL 3-7 ZWAVEL COMPONENTEN IN BIOGAS AFKOMSTIG VAN VIJF VERSCHILLENDE VERGISTINGSINSTALLATIES (KIWA 2008).

Component	Eenheid	Concentratie range
<i>Zwavelverbindingen</i>		
Waterstofsulfide	mg/m <sup>3</sup>	<0,1 - 615
Carbonylsulfide	mg/m <sup>3</sup>	0,2 - 2,4
Zwavedioxide		n.a.
Koolstofdysulfide	mg/m <sup>3</sup>	0,1 - 0,4
Thioethers	mg/m <sup>3</sup>	0,1 - 4,4
Dithioethers		n.a.
Mercaptanen	mg/m <sup>3</sup>	0,2 - 7,3
Disulfiden		n.a.
Tetrahydrothiofeen		n.a.

### 3.3.1 Concentratie H<sub>2</sub>S in biogas vergister rwzi's

De samenstelling van het biogas van vergisters op rioolwaterzuiveringsinstallaties varieert binnen een bepaalde bandbreedte, mede afhankelijk van de voeding en daarmee ook de locatie. STOWA hanteert voor als typische samenstelling van biogas de waarden uit onderstaande Tabel 3-8 (STOWA 2011b).

Het biogas afkomstig van de vergisters op de rioolwaterzuiveringsinstallatie Apeldoorn - in beheer bij Waterschap Vallei en Veluwe - en gevoed met slib afkomstig van de eigen en ook omliggende rwzi's heeft de samenstelling zoals genoemd in onderstaande tabel (Waterschap Vallei en Veluwe 2014). Dit zijn de waarden van het 'ruwe' biogas wat nog onbehandeld en dus niet ontzwaveld is. Voor het biogas van de rwzi Raalte rapporteert (Waterschap Groot Salland 2012) de onderstaande waarden. In de praktijk wordt voor het gecondenseerde biogas dat naar de gasmotoren wordt geleid op de rwzi Apeldoorn een waarde aangehouden van 200 à 300 ppm (Steensma 2014).

TABEL 3-8 SAMENSTELLING BIOGAS RWZI'S EN SEA (STOWA 2011B).

Component	STOWA	rwzi Apeldoorn	rwzi Raalte
CH <sub>4</sub>	60% (45-75)	55 - 65%	60% (30-80)
CO <sub>2</sub>	35% (24-45)	35 - 40%	35
H <sub>2</sub> S	0-2%	165-440 ppm	0-2%
NH <sub>3</sub>	0-2%		0-2%
waterdamp	2-7%		0-2%

Onderzoek van STOWA (STOWA 2011b) laat zien dat er relatief veel vergistingstanks zijn op rwzi's van een 'lagere capaciteit' (ca. 400.000 m<sup>3</sup> biogas/jaar).

### 3.3.2 Concentratie H<sub>2</sub>S in biogas mestvergisters

In Nederland wordt vergisting veelvuldig ingezet bij de verwerking van dierlijke mest, voornamelijk koeien- en varkensmest (Kenniscentrum Infomil 2014b). Bij moderne mestvergisters wordt het H<sub>2</sub>S bijna uitsluitend via biologische ontzwaveling verwijderd. Door middel van bacteriën in de biogashouder wordt het H<sub>2</sub>S omgezet in elementair zwavel en water. Met een geringe luchtinjectie in de biogashouder (4-6% van de biogasproductie) is het mogelijk om tot 95% van de H<sub>2</sub>S te verwijderen. In de praktijk blijkt dat de resulterende H<sub>2</sub>S concentratie bij mestvergisters na biologische ontzwaveling tussen de 50 en 300 ppm is; het gemiddelde ligt onder de 250 ppm en voldoet daarmee aan de eisen van de gasmotorfabrikanten (Kenniscentrum Infomil 2014a).

In een vergistingsproef met varkensmest had het geproduceerde biogas gemiddeld de volgende samenstelling:

TABEL 3-9 GEMIDDELDE SAMENSTELLEN BIOGAS VERGISTINGSPROEF (VOERMANS 1992).

Component	Eenheid	Gemiddeld	Range
CH <sub>4</sub>	vol%	66,0	62 - 74
CO <sub>2</sub>	vol%	27,0	22 - 35
H <sub>2</sub> S	vol%	0,6	

Bij co-vergisters in Nederland (minimaal 50% mest) liggen de H<sub>2</sub>S-concentraties van het onbehandelde ruwe biogas veelal tussen de 50 en 5.000 ppm. In de praktijk wordt naar



inschatting bij 90% van de vergisters zodanig gestuurd dat het H<sub>2</sub>S gehalte van het biogas niet boven de 200 ppm uitkomt, ter voorkoming van nadelige gevolgen voor de WKK. Door alleen een beetje lucht toe te voegen aan de gisting tank wordt de concentratie H<sub>2</sub>S in het ruwe gistingsgas niet structureel onder de 250 ppm gehouden. Door daarnaast ijzerhydroxide te doseren aan de gistingstank wordt de concentratie H<sub>2</sub>S in het biogas gestuurd naar waarden kleiner dan 200 ppm (Roelofs 2015).

### 3.3.3 Concentratie H<sub>2</sub>S in biogas van een slibgisting externe afvalstoffen

Bij een vergistingsinstallatie die gevoed wordt met stromen afkomstig van een diversiteit van bedrijven, kan de samenstelling van de aanvoer sterk verschillen. Hierdoor kan ook de biogas samenstelling sterk verschillen per vergister en in de tijd. Bij gemakkelijk te vergisten aanvoer zal bijvoorbeeld een hogere methaan concentratie worden verkregen en bij de aanvoer van een zwavelrijke stroom, zal het geproduceerde biogas een hogere concentratie H<sub>2</sub>S bevatten. Een typische samenstelling voor biogas van een externe afvalstoffen vergistingsinstallatie is dan ook moeilijk te geven en niet beschikbaar in de literatuur. Wel zijn gegevens beschikbaar van de slibgisting externe afvalstoffen (SEA) op de rwzi Apeldoorn van Waterschap Vallei en Veluwe (Tabel 3-10). In de SEA wordt een geringe mate van zuurstof gedoseerd wat de lage concentratie H<sub>2</sub>S in het biogas verklaart.

TABEL 3-10 SAMENSTELLING BIOGAS SEA APELDOORN.

Component	Concentratie (%)
CH <sub>4</sub>	67-70
CO <sub>2</sub>	29-31
H <sub>2</sub> S	m <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Betreft inline H<sub>2</sub>S meter. De CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub>-metingen zijn laboratorium metingen na monsternamen.

Alvorens het biogas afkomstig van de SEA ingezet wordt in de gasmotor van de WKK-installatie, wordt het gezuiverd. Eerst wordt het ruwe biogas afgekoeld, waarbij met name het H<sub>2</sub>S grotendeels afgevoerd wordt met het condenswater, om vervolgens een actieve koolfilter te doorlopen (Steensma 2014).

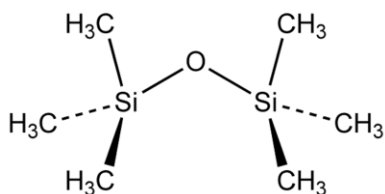
Bij slibvergisters is de combinatie van biogaskoeling gevolgd door een actieve koolfilter een gangbare ontzwavelingsmethode waarmee het H<sub>2</sub>S-gehalte goed onder controle gehouden kan worden (Roelofs 2015).

### 3.3.4 Concentratie H<sub>2</sub>S in stortgas

Stortgas is gistingsgas die vrijkomt uit een vuilstort. Afhankelijk van de aangevoerde stoffen, de leeftijd van de stort, de temperatuur van de stort e.d. verschilt de samenstelling van het biogas sterk in de tijd en per stortlocatie. Op een stortlocatie met gemakkelijk vergistbaar afval zal aanvankelijk biogas vrijkomen met een hoger methaan gehalte, welke afneemt in de tijd. Het H<sub>2</sub>S gehalte in het stortgas verschilt nogal per locatie en is met name afhankelijk van de hoeveelheid sulfaathoudend afval dat gestort is, bijvoorbeeld gipsresiduen in bouw- en slooafval. Als range wordt aangehouden tussen de 0 en 15.000 ppm, maar vaak wordt in Nederland een H<sub>2</sub>S gehalte tussen de 50 en ca. 1.000 ppm gevonden (Driest 2015, Gronert 2015).

### 3.4 Kan waterijzer ook andere probleemstoffen verwijderen uit biogas (spin-off)?

Biogas bevat een aantal (sporen) componenten die de bedrijfsvoering van de WKK negatief kunnen beïnvloeden, waaronder siloxanen. Siloxanen komen met name voor in biogas van rioolwaterzuiveringen en afvalverwerkers, maar ook in het biogas uit agrarische vergisters, die afvalstromen zoals supermarkttretouren vergisten, kunnen siloxanen voorkomen (Jonker 2016). Siloxanen zijn organische zuurstofverbindingen met silicium (Figuur 3-1).



FIGUUR 3-1 STRUCTUURFORMULE VAN HEXAMETHYLDISILOXAAN.

Siloxanen komen in het afvalwater terecht via wasmiddelen, cosmetica, verf en afvalwater afkomstig van de chemische-, textiel- en levensmiddelenindustrie. Omdat siloxanen een relatief laag kookpunt hebben, verdampen ze bij de slibgisting en komen in het biogas terecht. Bij het verbranden van biogas met siloxanen worden de silicium-atomen omgezet in siliciumdioxide (SiO<sub>2</sub>), een hard wit zanderig poeder dat zich afzet op inwendige onderdelen (Figuur 3-2) als de branderkop en warmtewisselaar. Hierdoor vervuilen sondes, vervuult de smeerolie, en ontstaat afzetting in verbrandingsruimten, met als gevolg (meer) storingen en problemen met WKK-installaties (STOWA 2011a, 2011b). Dit leidt tot een lager rendement en slijtage, maar het kan ook onevenwichtigheden, verstoppingen en vervuiling van de smeerolie veroorzaken. Dezelfde problemen ontstaan bij toepassing van het biogas als transportbrandstof (Jonker 2016).



FIGUUR 3-2 SILICIUM AFZETTINGEN IN EEN WKK (JONKER 2016).

Naast het uit elkaar halen en schoonmaken van de onderdelen is een oplossing voor de problemen met siloxanen het reinigen van het gas. Het verwijderen van siloxanen uit de aan de WKK toegevoerde gasstroom, kan met actieve kool maar ook met diepkoeling plaatsvinden. Het voordeel van de toepassing van diepkoeling is dat de verwijdering van siloxanen altijd plaatsvindt en er geen verzadiging (en doorslag) van filtermateriaal en dergelijke plaatsvindt, ook niet bij hoge inlaatconcentraties (STOWA 2011b). Siloxanen worden niet gebonden met ijzeroxide, dus als voor de verwijdering van H<sub>2</sub>S ijzerpellets worden toegepast wordt daarmee niet direct de concentratie siloxanen verlaagd. Dit in tegenstelling tot diepkoeling of de toepassing van actieve kool.

De landelijk gemiddelde siloxaanconcentratie in biogas van gistingsinstallaties van communale rioolwaterzuiveringsinrichtingen is in 2008 bepaald en ligt in de orde van grootte van 2 - 5 ppm (KIWA naar STOWA 2011 b). Uit een enquête (STOWA 2011 a) blijkt dat siloxaanvorming als een minder acuut aandachtspunt wordt aangemerkt.

Metingen van siloxanen in stortgas laten waarden zien tot 50 mg/m<sup>3</sup> (Schweigkofler M, Reinhard Niesner). In dezelfde publicatie rapporteren Schweigkofler en Niesner dat op 2 praktijkinstallaties in Duitsland, waar biogas door een adsorptiebed wordt geleid met "meadow ore" (grotendeels bestaande uit ijzeroxide), een significante afname van 31-75% van siloxanen werd gevonden. Tevens concluderen zij hierin dat door afkoeling geen verlaging van het gehalte siloxanen wordt bereikt (Schweigkofler & Niesner 2001).

Mogelijk heeft de inzet van ijzeroxide voor de verwijdering van H<sub>2</sub>S dus wel ook een significant positief effect op de verlaging van de concentratie siloxanen in het biogas. De verschillende geraadpleegde bronnen spreken elkaar hierin tegen. Nader onderzoek naar de verwijdering van siloxanen door de inzet van ijzer(hydr)oxide (evenals naar de invloed van afkoeling op de siloxanen concentratie) is gewenst.



## 4 Voorbereiding testen en experimenten

### 4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk zijn aanwijzingen uit het literatuuronderzoek opgenomen relevant voor het uitvoeren van de pilot-proeven met granulair waterijzer uit Deel 2. Het hoofdstuk begint met een opsomming van relevante bevindingen uit het literatuuronderzoek (paragraaf 4.2) gevolgd door een aantal goed gedocumenteerde proefopstellingen (paragraaf 4.3) welke richting geven aan de proefopzet en experimenten in Deel 2. Tenslotte volgt een paragraaf over karakterisering van granulair waterijzer.

### 4.2 Literatuur bevindingen t.a.v. proefopzet

Onderstaand een opsomming van bevindingen uit het literatuuronderzoek welke relevant zijn voor het ontwerpen van de proefopstelling en de opzet van de testen en experimenten uit Deel 2:

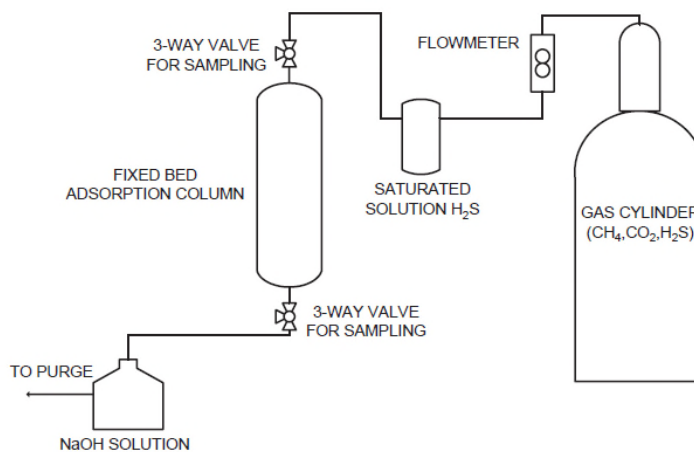
- Beladen adsorbentia kunnen worden geregenereerd door ze te verhitten tot hoge temperatuur. De adsorptiecapaciteit nam slechts met ongeveer 3,38% af na vijf cycli (Shen et al. 2012).
- Vorm en grootte van de geteste deeltjes: extrudatie veelal 1 soms 1,5 mm; deeltjes tussen 0,5 - 2 mm; pellets 3 mm (Wild et al. 2006).
- Het bleek dat oppervlaktechemie het proces van ontzwaveling in de gasfase beheerst. IJzer en aardalkalimetalen helpen bij de oxidatie van  $H_2S$  in vochtige lucht via de vorming van  $HS^-$  ionen (Bagreev and Bandosz 2002, 2005 naar Seredych et al. 2008).
- Een adsorptieproces voor de verwijdering van  $H_2S$  uit biogas is getest op laboratoriumschaal. De vorm van de verkregen doorbraakcurves liet zien dat het proces niet onmiddellijk verloopt. Zowel berekeningen als resultaten suggereren dat de diffusiesnelheid en reactiesnelheden op het oppervlak in dezelfde grootteorde liggen en dat het water verzadigd moet zijn met  $H_2S$  om optimale resultaten te geven. Een eerste kinetisch model voorspelt dat het proces een eerste orde proces is met betrekking tot de  $H_2S$  concentratie, en nulde orde met betrekking tot de adsorptie op actieve oppervlakteleplaatsen. Dat laatste is vermoedelijk te wijten aan het feit dat de experimenten uitgevoerd zijn ver onder de verzadiging van het adsorbent (Truong et al. 2005).
- Het in- en uitgaande gas van de gepakte kolom wordt elke 6 - 8 minuten geanalyseerd. Er wordt gebruikt gemaakt van een Mass Spectrometer met een brontemperatuur van 200 °C en een mass scan 30-300 amu (Gislon et al. 2013).
- Gebruik synthetisch biogas/mengsel, dan wel puur  $H_2S$ -gas. Truong (Truong et al. 2005) gebruikt in zijn proeven  $H_2S$ : 3.000 ppmv of 10.000 ppmv,  $CO_2$ : 29% en  $CH_4$ : evenwicht.
- Met water verzadigd gas zorgt bij Truong (Truong et al. 2005) voor een 10 keer lagere uitgangconcentratie van  $H_2S$ .
- Gebruik voor de biogas analyse "precision detector tubes" (colorimetrische methode) van Matheson-Kitagawa voor de massaspectrometer of gaschromatograaf. De colorimetrische methode werd gekozen omdat er dan geen interferentie in dit system kan optreden met gesimuleerd biogas (Truong et al. 2005).
- Voor experimenten om de adsorptiecapaciteit voor  $H_2S$  uit gas te onderzoeken is adsorptie materiaal gebruikt met een deeltjesgrootte van 0,6 - 1 mm (Seredych et al. 2008).

- Waterstofsulfide is zeer giftig is (paragraaf 1.1). Te alle tijde dient daarom voorkomen te worden dat  $H_2S$  ingeademd kan worden.
- $FeS$  kan in aanwezigheid van zuurstof spontaan ontbranden (paragraaf 2.5.4.1) met een zeer exotherm proces, waarbij de temperatuur vrij hoog kan oplopen. Dit in combinatie met biogas en zuurstof kan leiden tot een zeer explosief mengsel.

#### 4.3 Proefopstellingen uit de literatuur

In de wetenschappelijke literatuur is een aantal lab-proeven goed gedocumenteerd en gepubliceerd, welke relevant zijn voor uitvoering van de lab-proeven voor de verwijdering van  $H_2S$  met ijzer(hydr)oxide. In Bijlage I staat een opsomming van belangrijke parameters uit deze (engelstalige) publicaties, welke relevant kunnen zijn voor de lab-proeven met ijzer(hydr)oxide.

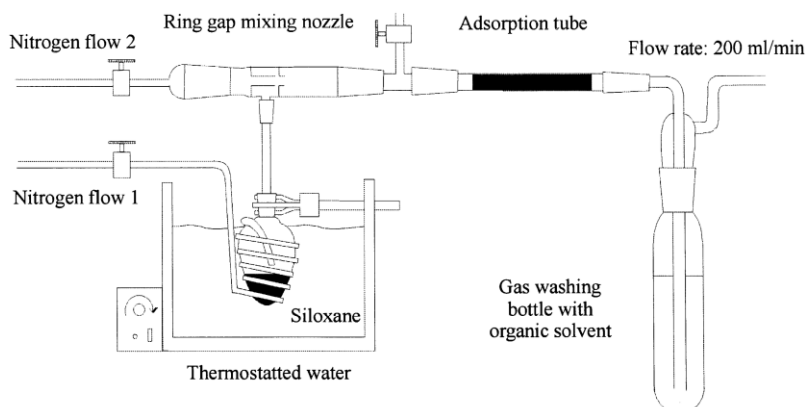
Hieronder volgen enkele goed gedocumenteerde proefopstellingen uit de literatuur.



FIGUUR 4-1 SCHEMATISCHE WEERGAVE PROEFOPSTELLING (TRUONG ET AL. 2005).

Voor de verwijdering van siloxanen uit biogas wordt in het experiment gebruik gemaakt van een opstelling met de volgende kenmerken (zie ook Figuur 4-2) (Schweigkofler 2001):

- de opstelling is uitgevoerd in glas, ter voorkoming van adsorptie aan het oppervlak.
- het debiet van inert stikstofgas werd gemeten.
- gasdebiet 2 werd gemeten. Om het gas een vaste concentratie siloxaan te geven is het door een vloeistof geleid met een bekende concentratie siloxaan (in dit geval een combinatie van L2 en D5 (Tabel 4-1)).
- stromen werden gemengd met een ring gap mixing nozzle.
- het gasdebiet bedroeg tijdens de testen 200 ml/min.
- reactor: adsorptiekolom (120 mm × 5 mm i.d.) gevuld met 500 mg adsorbent.
- het uitgaande gas is gewassen in een gaswasfles gevuld met 20 ml organisch oplosmiddel, waarvan bekend was hoeveel siloxaan werd opgenomen bij de gegeven omstandigheden.
- monsters van 0,2 ml oplosmiddel werden regelmatig genomen en geanalyseerd met GC/FID.



FIGUUR 4-2 PROEFOPZET VOOR HET GENEREREN VAN TESTGAS EN ADSORPTIE/ABSORPTIE EXPERIMENTEN.

Voor het verzamelen van biogas uit de praktijk is in deze proef gebruik gemaakt van 15 liter roestvrij stalen vacuüm tanks (Tekmar) en zo kort mogelijke slangen van Tygon. Voor de gasanalyses is in dit experiment gebruik gemaakt van Gas chromatografie met Hewlett Packard 5890 series II.

TABEL 4-1 PARAMETERS VOOR HET BEREIDEN VAN SILOXAANHOUDENDE PROEFGASSEN.

Siloxane	Temperature (°C)	Flow 1 (ml/min)	Flow 2 (ml/min)	Test gas flow (ml/min)	Test gas concentration (g/m <sup>3</sup> )
L2	20	100	2700	200	1.1 - 1.3
L2	20	100	700	200	4.0 - 4.4
D5	20	300	100	200	1.0 - 1.2
D5	40	300	0	200	3.8 - 4.3

Voor experimenten om de adsorptie capaciteit voor H<sub>2</sub>S uit gas te onderzoeken gebruiken Seredych en Bandosz (Seredych et al. 2008) een opstelling met de volgende kenmerken:

- Adsorptiemateriaal met een deeltjesgrootte van 0,6–1 mm.
- Een gepakte glazen kolom (length 370 mm, interne diameter 9 mm, bedvolume 6 cm<sup>3</sup>).
- synthetisch gistingsgas met een samenstelling van 40% of CO<sub>2</sub>, 60% CH<sub>4</sub> at 25 °C en 0,1% (1000 ppm) H<sub>2</sub>S (dry).
- debiet 0,150 liter per minuut.
- gasdebiet gestuurd met een Cole Palmer flow meter.
- gasanalyse met MultiRae fotoionizatie.
- einde test bij een doorbraakconcentratie van 100 ppm.
- specifiek oppervlakt 100–1.000 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.4 Karakterisering van granulair waterijzer

In het onderzoek naar Granular iron(hydr)oxide for phosphate removal from water (Hofman-Caris et al. 2015) zijn waterijzerkorrels gekarakteriseerd. De resultaten van deze karakterisering van waterijzerkorrels, gemaakt van vloeibaar waterijzer van de locatie Spannenburg gemengd met CMC (zie ook paragraaf 6.2.1), zijn hieronder weergegeven.

Een beschrijving van de gehanteerde analysemethode is opgenomen in Bijlage II en de metingen zijn verricht door Delft Solid Solutions uit Wieringen.

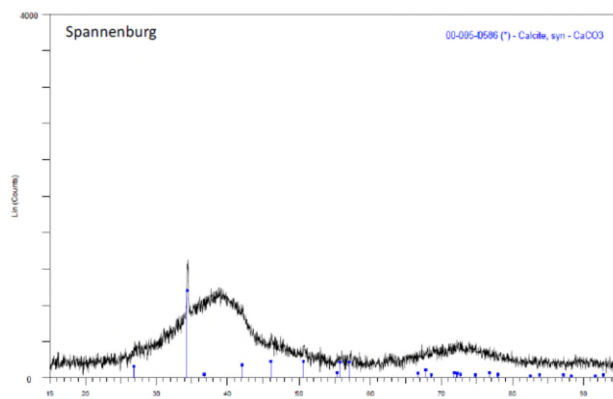
TABEL 4-2 MATERIAALEIGENSCHAPPEN VAN MONSTERS WATERIJZER UIT SPANNENBURG, AS DERIVED AFGELEID UIT STIKSTOFADSORPTIE-EXPERIMENTEN.

Monster	Massaverlies (m%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>porie</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Spannenburg (uitgangsmateriaal)	16,8	230	0,385

TABEL 4-3 KWANTITATIEF OVERZICHT VAN DE ELEMENTEN IN IJZER(HYDR)OXIDE VAN SPANNENBURG (RÖNTGENFLUORESCENTIE DATA) .

Element	Concentration of element in wt.%	
	Spannenburg	
Fe	52.6	
Ca	6.2	
Si	5.1	
Mg	0.2	
P	1.5	
Mn	0.2	
Zr	0.2	
Ce	0.1	
Ba	0.3	
Al	< 0.1	
S	0.1	

Uit Tabel 4-3 blijkt dat de deeltjes vooral bestaan uit een fase die ongeveer 53% ijzer bevat. Verder is er een substantiële bijdrage van calcium te zien (6 m%), die waarschijnlijk afkomstig is van calcië, zoals uit de XRD-metingen bleek. Figuur 4-3 toont het XRD-spectrum van het monster uit Spannenburg, dat grotendeels amorf is.

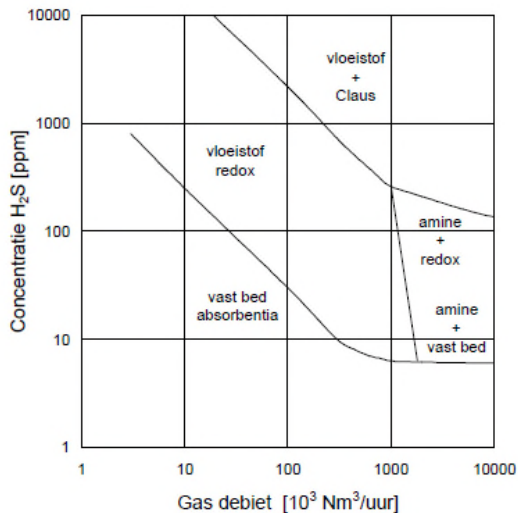


FIGUUR 4-3 GEMETEN EN GERECONSTRUEERD XRD PROFIEL VAN SPANNENBURG.



## 5 Conclusies literatuuronderzoek

Er zijn vele verschillende technologieën beschikbaar, gebaseerd op biologische, chemische en fysische technieken, om efficiënt gas te ontzwavelen. Het toepassingsgebied van deze methoden voor ontzwaveling is gevisualiseerd in onderstaande figuur.



FIGUUR 5-1 INDELING ONTZWAVELINGSTECHNOLOGIEN.

Ook uit overzichten samengesteld door diverse auteurs blijkt dat het gebruik van ijzer voor ontzwaveling geschikt is vooral bij kleine hoeveelheden gas. Het merendeel van de vergistingstanks op een rwzi produceert 400.000 m<sup>3</sup>/jaar (ca. 45 m<sup>3</sup>/uur), waardoor vast bed adsorptie de geëigende methode is voor ontzwaveling op deze locaties.

Het toepassen van ijzerpellets als vast bed adsorptiemateriaal vergt een lage investering en is eenvoudig toe te passen en te onderhouden (Ryckebosch et al. 2011). Een nadeel is dat ijzer niet heel selectief is voor sulfide-binding, waardoor mogelijk meer ijzer nodig is. De kosten van de bedrijfsvoering voor deze ontzwaveling met ijzer zijn ten opzichte van de andere methoden gemiddeld. Een groot deel van de kosten bestaat uit het vervangen of regenereren van de ijzerpellets. Door het gebruik van ijzerpellets afkomstig van drinkwaterbedrijven kunnen deze kosten mogelijk significant gereduceerd worden.

Naast gasdebiet zijn andere belangrijke criteria voor het toepassingsgebied de sulfide concentratie in het onbehandelde gas (Figuur 5-1) en de beoogde eindconcentratie.

Als het gereinigde biogas ingezet wordt in een gasmotor is een maximale H<sub>2</sub>S concentratie van 50 ppm gewenst (richtlijn fabrikant), maar worden waarden tot ca. 250 ppm in de praktijk geaccepteerd. Gezien de H<sub>2</sub>S gehalten van het ruwe biogas van slib vergistingsinstallaties, is geen specifiek hoog rendement noch volledige ontzwaveling vereist. Het gebruik van ijzer(hydr)oxide is daarom geschikt voor toepassing op rwzi's.

Aan de zwavel emissie-eis voor het rookgas van een gasmotor wordt ruimschoots voldaan als het gistingsgas naar de gasmotor aan de gewenste waarde voor H<sub>2</sub>S voldoet.

Overigens wordt de gewenste waarde in een aantal gevallen al bereikt door biologische omzetting van  $H_2S$  bij een geringe luchtinjectie in de vergister en/of verwijdering van condens uit het biogas. Injectie van lucht bovenin de vergister is minder gewenst als het biogas opgewaarderd moet worden tot groen gas, gezien de eis van een laag zuurstofgehalte.

Als het gistingsgas geleverd moet worden aan het aardgasnet, kan met ijzer alleen niet voldaan worden aan de grenswaarde van  $5 \text{ mg/m}^3$  voor anorganisch gebonden zwavel in de vorm van  $H_2S$ . Als voorzuiveringsstap kan vanzelfsprekend wel gebruik worden gemaakt van ijzer. Ditzelfde geldt als het biogas toegepast moet worden als brandstof voor transport.

De literatuur is niet eenduidig over de adsorptie-eigenschappen van ijzer voor siloxanen. Mogelijk heeft toepassing van ijzer een meerwaarde bij het verwijderen van deze schadelijke stoffen voor gasmotoren.

Overall kan geconcludeerd worden op basis van de literatuurstudie dat gezien het te behandelen gasdebiet en de beperkte (ingående)  $H_2S$  concentratie op rwzi's en in mindere mate (mest)co-vergisters en andere gistinginstallaties, én de eisen aan de uitgaande  $H_2S$  concentratie (maximaal ca. 250 ppm) het gebruik van granulair ijzer(hydr)oxide voor ontzwaveling potentie heeft.

Voor het testen van granulair waterijzer voor  $H_2S$  binding op semi-technische schaal onder praktijkomstandigheden is een aantal bruikbare aanwijzingen gevonden in de literatuur. Op basis hiervan is geconcludeerd dat de proefopstelling gebruikt door Truong (Truong et al. 2005) een goede basis vormt voor deze opstelling. De te hanteren korreldiameter is niet goed gedocumenteerd in de literatuur. In samenspraak met de projectpartners is ervoor gekozen om de fractie van 3,2 - 4 mm te gebruiken voor de experimenten.

## **Deel 2: Testen en experimenten met granulair waterijzer**



# 6 Materiaal en methode

## 6.1 Inleiding

Deel 2 begint met een hoofdstuk (6) over de gebruikte materialen in methode. De start-up en labschaal experimenten zijn beschreven in de hoofdstukken 7 en 8, inclusief de resultaten. Deel 2 wordt afgerond in paragraaf 8.5 met wat de resultaten van de experimenten betekenen voor mogelijke praktijktoepassing.

## 6.2 Materiaal

### 6.2.1 Uitgangsmateriaal waterijzer korrels

Voor het maken van de waterijzer-korrels is, gezien de resultaten ten behoeve van fosfaatverwijdering, eenzelfde receptuur gebruikt als door Hofman-Caris (Hofman-Caris et al. 2015).

Als uitgangsmateriaal is circa 18 liter vloeibaar waterijzer gebruikt afkomstig van de locatie Spannenburg van drinkwaterbedrijf Vitens uit Nederland. Hier wordt uit grondwater drinkwater bereid, met vloeibaar waterijzer als restproduct. Het waterijzer van de locatie Spannenburg heeft een vaste stofgehalte van circa 8% en betreft amorf ijzer(hydr)oxide.

#### 6.2.1.1 Productie waterijzerkorrels

Om granulair waterijzer te produceren uit vloeibaar waterijzer is de volgende receptuur aangehouden en uitgevoerd door Biogas Plus:

- Los onder hoge shear poedervormig carboxymethyl cellulose (CMC; CAS 9004-32-4 Type Gabrosa P300D Batch/ID 2%Brf.9500mPa.s) op in water.
- Voeg aan de dispersie van vloeibaar waterijzer de CMC-oplossing toe in de verhouding: 2 massa-% gebaseerd op droge stof.
- Meng het geheel met een hoge shear menger, mixer of blender. In dit geval is gebruik gemaakt van een verfmenger bij ca. 75 toeren per minuut.
- Droog de resulterende suspensie met drogende lucht van 60 °C tot 100 °C gedurende 4 uur tot een dag, afhankelijk van de hoeveelheid drogende lucht en suspensie.
- Breek en vermaal het gedroogde materiaal. De uitvoering hiervan heeft plaatsgevonden bij Boekel Chemical Repacking uit Oss.

Op deze wijze zijn 3 emmers met circa 9 liter gebroken/gemalen waterijzerkorrels verkregen. Om mogelijke verschillen te voorkomen is al het materiaal vervolgens nog gehomogeniseerd bij lage krachten, om hoge schuifspanningen te voorkomen. Dit is gerealiseerd door de inhoud van de (3) emmers voorzichtig over te gieten in een groot vat en deze voorzichtig om te rollen en op de kop te zetten.

Om waterijzerkorrels te verkrijgen met de gewenste korrelgrootte (tussen de 3,2 - 4 mm), is de volgende werkwijze gehanteerd:

- Zeef al het materiaal met een roestvrijstalen zeef van 3,2 mm tot waterijzerkorrels met een korrelgrootte van minimaal 3,2 mm
- Zeef het materiaal dat op de zeef van 3,2 mm achterblijft, met een roestvrijstalen zeef van 4 mm.

Uit een volume van 1.060 ml waterkorrels met een korrelgrootte > 3,2 mm zijn op deze wijze 980 ml waterijzer korrels verkregen met een diameter tussen de 3,2 - 4 mm.



FIGUUR 6-1 FOTO GRANULAIR WATERIJZER, FRACTIE 3,2 - 4 MM.

### 6.3 Karakterisering waterijzerkorrels

#### 6.3.1 Stortgewicht

Van de waterijzerkorrels is het stortgewicht bepaald.

TABEL 6-1 BEPALING STORTGEWICHT WATERIJZERKORRELS > 3,2 MM.

Grootheid	Eenheid	Waarde
Gewicht	kg	0,615
Volume	l	1
Stortgewicht	kg/l	0,615

TABEL 6-2 BEPALING STORTGEWICHT WATERIJZERKORRELS 3,2 - 4 MM.

Grootheid	Eenheid	Waarde
Gewicht	kg	0,5703
Volume	l	0,98
Stortgewicht	kg/l	0,582

#### 6.3.2 Fysisch en chemische karakterisering waterijzerkorrels

Op basis van metingen van het vloeibaar waterijzer van de locatie Spannenburg over de afgelopen jaren, uitgevoerd in opdracht van AquaMinerals, is voor deze experimenten aangenomen dat het ijzergehalte van de waterijzerkorrels circa 35 massa% Fe (0,35 kg Fe/kg droge stof) bedraagt (Kolk 2015).

Voor het fysisch en chemisch karakteriseren van de waterijzerkorrels is het porieoppervlak bepaald met N<sub>2</sub>-adsorptie, en de chemische samenstelling met CHNS. Voor een beschrijving van de methode wordt verwezen naar Bijlage III.

Voor deze metingen is van de nog ongebruikte (niet-beladen) waterijzerkorrels van de fractie 3,2 - 4 mm een monster van ca. 5 gram bewaard, bij kamertemperatuur in een afgesloten potje. Dit monster is na afloop van de gehele testperiode, tegelijkertijd met de beladen korrels, aangeboden aan Delft Solids Solutions voor analyse.

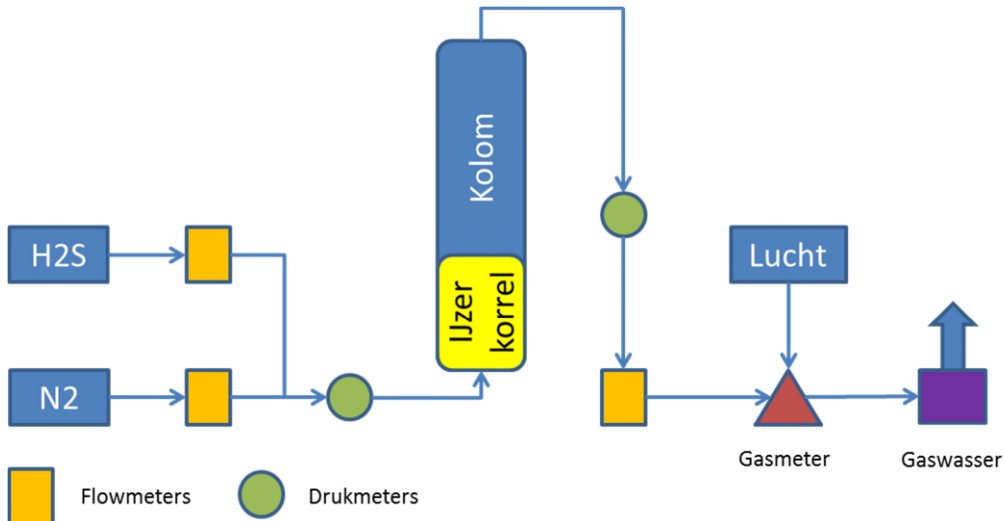
De resultaten van de karakterisering van de ongebruikte waterijzerkorrels zijn weergegeven in paragraaf 8.2.1.

#### 6.4 (initiële) Proefopstelling

Op basis van de bevindingen uit hoofdstuk 4, is een initiële proefopstelling ontworpen – gebaseerd op de proefopstelling gebruikt door Truong (Truong et al. 2005) en beschreven in paragraaf 4.3 – bestaande uit de volgende onderdelen (Figuur 6-2):

- upflow bedreven glazen kolom met een doorsnede van 28 mm en 70 cm hoog. De kolom is voorzien van een steunschijf met gaten zodat de korrels er niet doorheen vallen en het gas evenredig verspreid is. De kolom is later aangepast (zie Bijlage IV).
- 2 manometers, type Econosto van 0 t/m 4 bar en VPO van 0 t/m 4 bar
- flow regelaar, type Cole Parmer 0.1 t/m 0.5 LPM
- gasanalyser type Sewerin Multitec 540
- gaswasser van 250 ml gevuld met 1 mol/l NaOH-oplossing (om mogelijke resterend  $H_2S$  of sulfide af te vangen).

In het kader van risicopreventie is de gehele opstelling in een zuurkast geplaatst, waarbij de lucht wordt afgezogen naar de buitenlucht.



FIGUUR 6-2 PLUG FLOW DIAGRAM VAN DE OPSTELLING.



FIGUUR 6-3 FOTO VAN DE PROEFOPSTELLING IN DE ZUURKAST.

### 6.5 Proefopzet voor het testen van granulair waterijzer voor binding van waterstofsulfide

Om de binding van  $H_2S$  aan de waterijzerkorrels te onderzoeken op semi-technische schaal is de opstelling uit Figuur 6-3 gebruikt. Voor de proefopzet is gebruikt gemaakt van de onderstaande kenmerken:

- Er is droog en puur  $H_2S$  gas gebruikt met een concentratie van 5.000 ppm.
- De gasstroom kan verdund worden met (inert) stikstofgas, bijvoorbeeld tot een concentratierange van 10, 50, 100, 200, 400, 800, 1.000, 2.000, 5.000 ppm  $H_2S$ .
- Voorafgaand aan elk experiment is de opstelling ingeregeld op het juiste debiet  $N_2$  gas en gas met  $H_2S$  en gecontroleerd door meting van het  $H_2S$  gehalte in het ingaande gas. Vervolgens is de opstelling tijdelijk stop gezet om het filtermateriaal in de kolom te kunnen storten.
- Het filterbed bestaat uit waterijzerkorrels met een diameter tussen de 3,2 - 4 mm (zie ook paragraaf 6.2.1.1). Deze zijn daarmee maatgevend voor de gehanteerde deeltjesgrootteverdeling, porositeit, dichtheid, specifiek oppervlak e.d. [*ter vergelijking*: voor actieve kool wordt een grootteverdeling gehanteerd van bijvoorbeeld 0,25 - 4 mm].
- Vanaf de start van het experiment wordt het  $H_2S$  gehalte van het uitgaande gas gevolgd.
- Het  $H_2S$  gehalte van de uitgaande gasstroom wordt continu gemeten en regelmatig afgelezen om de "breakthrough-time" te kunnen bepalen. Eind 2015 is dit gewijzigd en werd de gasmeter alleen nog doorstroomd met het uitgaande gas ten tijde van een meting (zie ook Bijlage IV), totdat een stabiele waarde werd gemeten.
- Verzadiging van de ijzer(hydr)oxide korrels is bereikt als de in- en uitgaande concentratie  $H_2S$  gelijk is. De proef kon dan worden gestopt.

### 6.6 Calculaties

Uit het literatuuronderzoek (Deel 2) is geen specifieke informatie verkregen over hoeveelheden, duur e.d. van de voorgenomen experimenten. Om een indicatie te krijgen over de verwachte runtime is een spreadsheet opgezet op basis van theoretische uitgangspunten en aannamen. Het streven was om, zo mogelijk, een proefopzet te creëren met een runtime per experiment die (praktisch) realiseerbaar is (< 6 uur) en waarbij tevens het (geleidelijk) verloop in de tijd van het  $H_2S$  gehalte in het uitgaande gas gemonitord kan worden, tot aan doorslag.



## 7 Start-up experimenten

### 7.1 Doel start-up experimenten

Het doel van de start-up experimenten is het testen van de proefopstelling en het verkrijgen van inzichten die als basis dienen voor het opzetten van de definitieve proefopzet voor de lab-schaal experimenten uit hoofdstuk 8. Er zijn testen uitgevoerd om het optimale gasdebiet, de optimale contacttijd, de conversiegraad en de adsorptiecapaciteit te bepalen.

### 7.2 Proefopzet start-up experimenten

Voor de proefopzet van de uitgevoerde testen en resultaten wordt verwezen naar Bijlage IV.

### 7.3 Conclusie start-up experimenten

- Granulair waterijzer van de fractie 3,2 – 4 mm is in staat om  $H_2S$  uit de gasfase volledig te binden en/of om te zetten.
- Door adsorptie van zwavel aan ijzer is een front zichtbaar door verkleuring van de waterijzer korrels van roodbruin naar zwart.
- De minimaal benodigde contacttijd om  $H_2S$  te adsorberen en/of te laten reageren met het ijzer(hydr)oxide van de waterijzerkorrels is 3,09 seconden. Dit betekent dat een filterbed van ca. 5 gram waterijzerkorrels (ca. 8,6 ml) doorstroomd moet worden met een gasdebiet van 10 l/uur.
- Onderstaande (her)start en stop procedure voor het onderbreken van een experiment bij einde werkdag is functioneel:
  - Stop zetten gasdebiet  $H_2S$ .
  - Opstelling doorblazen met  $N_2$ -gas totdat geen  $H_2S$  gemeten wordt in het gas uitgaand kolom.(her)Start vindt plaats door achtereenvolgend:
  - $H_2S$  gasdebiet op juiste waarde in te stellen (en het  $N_2$  debiet daarop aan te passen/stoppen).
  - Op dat moment de tijd weer noteren en de  $H_2S$  concentratie van het uitgaande gas monitoren.
- Bovenstaande (her)start- en stopprocedure leidt tot een tijdelijk terugval in gemeten  $H_2S$  gehalte in het gas uitgaande kolom.
- Gedurende een onderbreking kan geadsorbeerd  $H_2S$  mogelijk reageren met ijzer, waardoor adsorptie plaatsen weer vrijkomen en opnieuw  $H_2S$  kunnen adsorberen.
- Het verloop van de concentratie  $H_2S$  in het uitgaande gas kan goed gemonitord worden bij de gehanteerde instellingen.
- Bij deze instellingen vindt doorslag van  $H_2S$  plaats circa 5 à 7 uur na opstart.



# 8 Labschaal experimenten

## 8.1 Inleiding en doel

In hoofdstuk 5 is op basis van literatuurstudie geconcludeerd dat, gezien het te behandelen gasdebiet en de beperkte (ingående)  $H_2S$  concentratie in slibvergisters op rwzi's, en in mindere mate (mest)co-vergisters en andere gistinginstallaties, én de eisen gesteld aan de  $H_2S$  concentratie van het uitgaande gas (maximaal circa 250 ppm) deze vergistingsinstallaties potentieel geschikt zijn voor het gebruik van granulair ijzer(hydr)oxide om biogas te ontzwavelen.

Het doel van de labschaal experimenten is om te onderzoeken of toepassing van granulair waterijzer voor binding van  $H_2S$  uit gas werkt onder laboratoriumcondities geïnspireerd op praktijkomstandigheden bij de ontzwaveling op rwzi's, (mest)co-vergisters en andere gistinginstallaties. Tevens wordt uitgangsmateriaal en beladen materiaal gekarakteriseerd.

## 8.2 Materiaal en methode

Voor de lab-schaal experimenten is gebruik gemaakt van de upflow bedreven kolomproefopstelling uit paragraaf 6.4. Naast de ook in de eerdere proeven gebruikte waterijzerkorrels van 3,2 - 4 mm zijn ook kleinere korrels en pellets onderzocht op hun prestaties voor de verwijdering van  $H_2S$  uit gas.

De onderzochte onder hoge druk geperste korrels (zogenaamde pellets) zijn afkomstig van de Reststoffenunie (AquaMinerals), hebben dezelfde oorsprong (locatie Spannenburg) en een doorsnede van 4 mm en een lengte van maximaal 8 mm. Daarnaast is ook een experiment gedaan met kleinere waterijzerkorrels. Deze korrels zijn identiek aan de korrels van 3,2 - 4 mm met als verschil dat deze zijn gezeefd tot een fractie met een diameter tussen de 1 en 1,4 mm.

De experimenten zijn uitgevoerd met de volgende karakteristieken:

- Materiaal:
  - experiment 1, 2 en 5: granulair waterijzer met korrelgrootte 3,2 - 4 mm en een stortgewicht van 0,582 kg/l.
  - experiment 4: granulair waterijzer met korrelgrootte 1-1,4 mm.
  - experiment 3: pellets RU (Reststoffenunie).
- Kolom diameter: 1,2 cm.
- Hoogte bed: ca. 7,6 cm (ca 5 gram)
- Gasdebiet: 10 l/uur.
- Concentratie  $H_2S$  ingaand gas: 5.000 ppm.
- Contacttijd: ca. 3 seconden.

In Tabel 8-1 staan de gehanteerde instellingen voor de labschaal experimenten.

TABEL 8-1 INSTELLINGEN LABSCHAAL EXPERIMENTEN.

Experiment	Concentratie H <sub>2</sub> S ingaand kolom (berekend) (ppm)	Debiet N <sub>2</sub> (l/uur)	Debiet H <sub>2</sub> S-mengels van 5.000 ppm (l/uur)	Gewicht waterijzerkorrels (gram)	Materiaal (mm)
1	5.000	0	10	5	korrels 3,2-4
2	5.000	0	10	5	korrels 3,2-4
3	5.000	0	10	5	pellets RU
4	5.000	0	10	5	korrels 1-1,4
5	5.000	0	10	5	Korrels 3,2-4

Voordat een labschaal experiment start, wordt na het instellen van het debiet van het H<sub>2</sub>S-gasmengsel en eventueel het debiet N<sub>2</sub> (zie ook Tabel 8-1), eerst de uitgaande concentratie H<sub>2</sub>S gemeten met de gasanalyser. Indien de gemeten ingangconcentratie H<sub>2</sub>S minder dan 10% afwijkt van de gewenste waarde, wordt 5 gram waterijzerkorrels toegevoegd aan de kolom waarna het experiment start.

Dezelfde (her)start en stop procedure is gehanteerd als bij de experimenten beschreven in hoofdstuk 7. De experimenten zijn uitgevoerd in de zuurkast onder een constante omgevingsdruk en (kamer)temperatuur. De concentratie H<sub>2</sub>S in het uitgaande gas uit de kolom wordt gemeten in de tijd. Het experiment wordt gestopt indien de gemeten uitgangconcentratie gelijk is aan de ingangconcentratie.

Door de gemeten uitgaande concentraties waterstofsulfide uit te zetten in de tijd, wordt de doorslagcurve verkregen bij de gehanteerde instellingen.

Na afloop van experiment 1, waarin de waterijzerkorrels maximaal beladen waren, is van de zwarte korrels een monster van 5 gram genomen, bewaard bij kamertemperatuur in een afgesloten potje, om ze desgewenst te kunnen karakteriseren.

### 8.2.1 Karakteriseren beladen waterijzerkorrels

Voor een vergelijking van de ongebruikte (zie ook paragraaf 6.3.2) en de (maximaal) beladen waterijzerkorrels uit lab-schaal experiment 2, is van beide materialen een monster genomen van circa 3,5 gram. Bij het afwegen van de maximaal beladen korrels van experiment 2 werd waargenomen dat de korrels gaandeweg verkleurden van zwart naar bruin. Ook was er rookontwikkeling waarneembaar en werd het weegpapiertje gelig (zie ook Figuur 8-1).



FIGUUR 8-1 FOTO MAXIMAAL BELADEN ONTBRANDE WATERIJZERKORRELS.

Van beide monsters is de chemische samenstelling bepaald met CHNS (zie ook Bijlage III), uitgevoerd door Delft Solids Solutions.

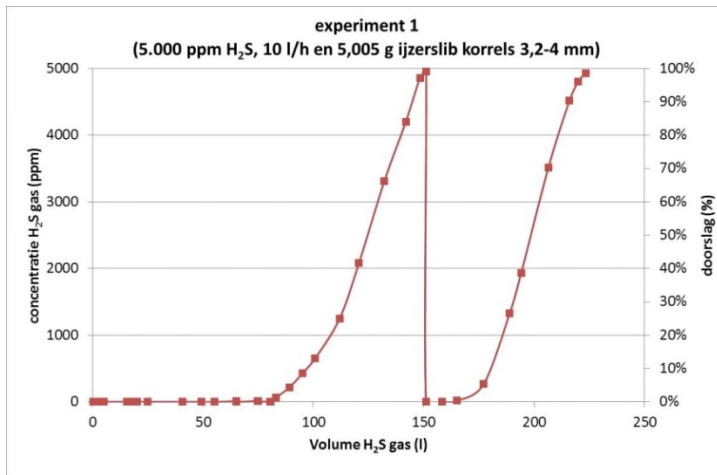
Op basis van de eerste analysesresultaten zijn aanvullende metingen gedaan op ongebruikte waterijzerkorrels, ontbrande beladen korrels van experiment 2 en maximaal beladen korrels van experiment 5. Om te voorkomen dat er oxidatie van het beladen monster kan plaatsvinden, is onder strikte inerte omstandigheden gewerkt, ook bij het malen in de glovebox.

### 8.3 Resultaat labschaal experimenten

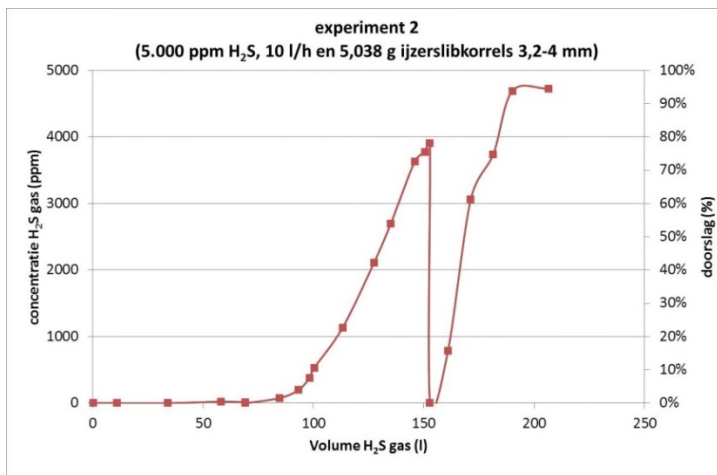
In Tabel 8-2 zijn de meetwaarden van de lab-schaal experimenten samengevat. Gedurende de lab-schaal experimenten is geen expansie van het filterbed waargenomen. Het front was door verkleuring visueel goed waarneembaar in alle experimenten. In de grafieken hieronder zijn de doorslagcurves van de 5 experimenten opgenomen, welke in Figuur 8-7 zijn samengevoegd.

TABEL 8-2 MEETWAARDEN LABSCHAAL EXPERIMENTEN.

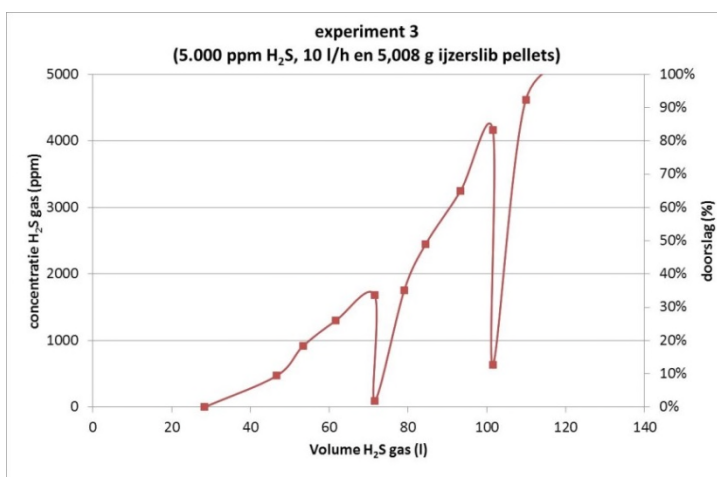
Experiment	Gewicht waterijzer- korrels (gram)	Bedhoogte (cm)	Bedvolume (ml)	Contacttijd (sec)	Uitgevoerd:
1	5,005	7,6	8,6	3,1	15-2-2016
2	5,038	7,6	8,6	3,1	31-3-2016
3	5,008	5,5	6,2	2,2	8-4-2016
4	5,080	7	7,9	2,9	14-4-2016
5	5,015	7,6	8,3	2,8	9-6-2016



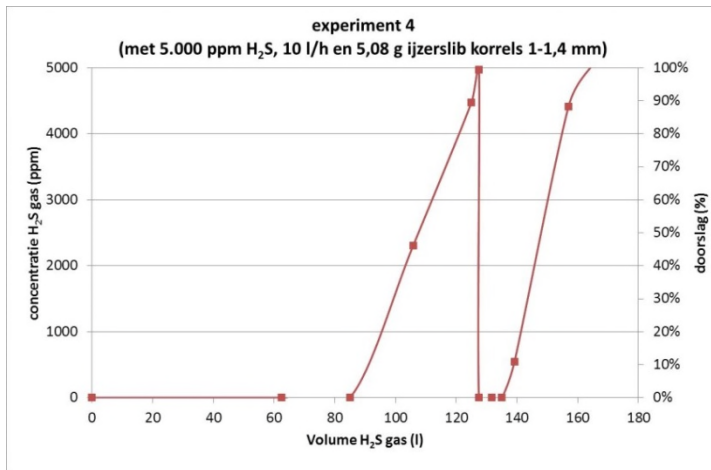
FIGUUR 8-2 DOORSLAGCURVE EXPERIMENT 1 DD. 15 FEBRUARI 2016.



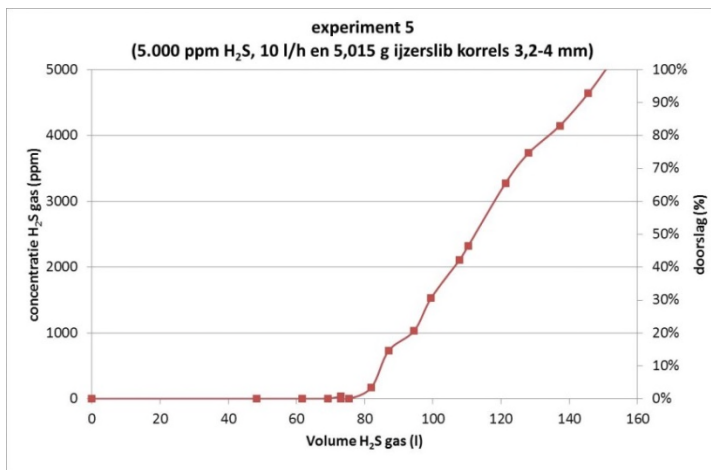
FIGUUR 8-3 DOORSLAGCURVE EXPERIMENT 2 DD. 31 MAART 2016.



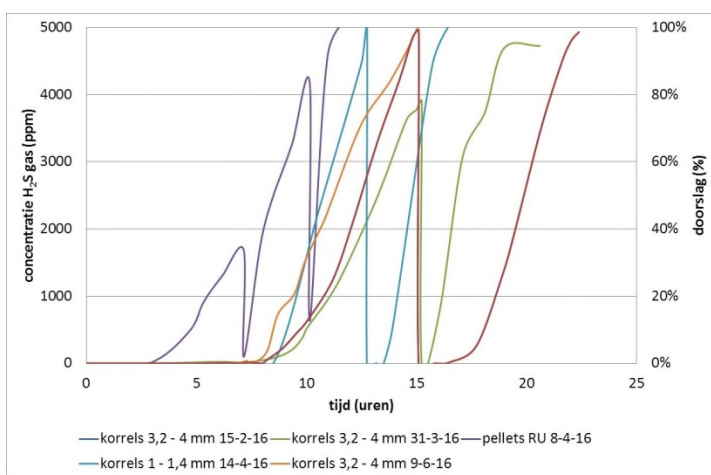
FIGUUR 8-4 DOORSLAGCURVE EXPERIMENT 3 DD. 8 APRIL 2016.



FIGUUR 8-5 DOORSLAGCURVE EXPERIMENT 4 DD. 14 APRIL 2016.



FIGUUR 8-6 DOORSLAGCURVE EXPERIMENT 5 DD. 9 JUNI 2016.



FIGUUR 8-7 DOORSLAGCURVE EXPERIMENTEN 1 T/M 5.

In Tabel 8-3 zijn van de 5 lab-schaal experimenten de waarden gepresenteerd.

TABEL 8-3 RESULTATEN LAB-SCHAAL EXPERIMENTEN.

Experiment	Materiaal (mm)	Gewicht waterijzer (gram)	Tijd tot doorslag (uur)	Tijd tot volledige doorslag (uur)	Adsorptiecapaciteit tot doorslag (mg H <sub>2</sub> S/gr materiaal)	(maximale) adsorptiecapaciteit (mg/gr)	Belading voor doorslag (%)	Uitgevoerd:
1	korrels 3,2-4	5,005	8,3	15,1	116	171	68	15-2-2016
2	korrels 3,2-4	5,038	8,5	15,2	117	180	65	31-3-2016
3	pellets RU	5,008	4,7	12,4	64	118	54	8-4-2016
4	korrels 1-1,4	5,080	8,5	16,5	117	176	66	14-4-2016
5	Korrels 3,2-4	5,015	8,7	15,1	102	136	75	9-6-2016

### 8.3.1 Karakterisering waterijzerkorrels

Bij het klaarmaken voor verzending van het monster van de (maximaal) beladen korrels uit experiment 2, trad een verandering van kleur op (van zwart naar meer bruin) en verkleurde het weegpapiertje. Hierbij is mogelijk het zwavelgehalte in het monsters verlaagd. Daarom zijn opnieuw maximaal beladen korrels gemaakt (lab schaal experiment 5, gestart op 9 juni 2016). De verkregen korrels zijn met zo min mogelijk contact met lucht verstuurd aan Delft Solids Solutions om te analyseren. De resultaten van de karakterisering van de waterijzerkorrels is opgenomen in Tabel 8-4.



TABEL 8-4 RESULTATEN KARAKTERISERING WATERIJZERKORRELS MET N<sub>2</sub> ADSORPTIE EN CHNS.

Waterijzerkorrels	Massaverlies (m%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	N (m%)	C (m%)	H (m%)	S (m%)
Ongebruikt <sup>1</sup> 31-3-2016	16,4	92	0,29	6,14	2,21	0,52
duplo	--	--	0,29	6,16	2,29	0,52
Ongebruikt <sup>1</sup> 9-6-2016	16,7	94	--	--	--	--
Beladen experiment 2	--	--	0,23	5,15	1,29	17,45
duplo	--	--	0,23	5,21	1,32	17,71
Beladen experiment 2 <sup>2</sup> (10-6-2016)	7,1	23	--	--	--	--
Beladen experiment 5	8,8	30	0,28	5,86	1,88	14,31
duplo	--	--	0,28	5,93	1,87	14,31

<sup>1</sup> betreft hetzelfde (ongebruikt) waterijzer. Het monster is genomen op genoemde datum.

<sup>2</sup> betreft eveneens beladen materiaal van experiment 2 verstuurd voor aanvullende analyse op 10 juni 2016.

#### 8.4 Discussie labschaal experimenten

Fabrikanten van gasmotoren hanteren vaak als maximaal toelaatbare ingangswaarde een eis van 50 ppm H<sub>2</sub>S in het gistingsgas. Dit bepaalt daarmee de doorbraaktijd van een filterbed uitgerust met waterijzerkorrels. De adsorptie (en/of omzettings)capaciteit is dan de hoeveelheid H<sub>2</sub>S die verwijderd kan worden tot aan de doorbraak van 50 ppm. Omdat het gehalte van 50 ppm dicht bij het punt van eerste doorslag ligt, kan deze waarde uit Tabel 8-3 als moment voor vervanging of regeneratie van het filterbed aangehouden worden. Verzadiging van de waterijzerkorrels vindt later en bij een significant hogere adsorptiecapaciteit plaats. Hiervan kan gebruikt gemaakt worden indien 2 filters geschakeld worden.

Bij lab-schaal experiment 1 was na ongeveer 8 uur doorslag te zien en volledige verzadiging na ongeveer 15 uur. Nadat het experiment gedurende 2 weken was gestopt, bleek er weer opnieuw adsorptie plaats te vinden. De duplo-meting (experiment 2) gaf vrijwel hetzelfde beeld te zien, waarbij slechts een 'tussenstop' van 3 dagen had plaatsgevonden, waarbij overigens geen 100% doorslag werd geregistreerd. Vermoedelijk had dit experiment hiervoor iets langer moeten doorlopen. Het experiment is herhaald met korrels met een grootte van 1-1,4 mm, maar dat gaf eigenlijk geen significante verschillen te zien.

In de doorslagcurve van de geperste waterijzer pellets van de Reststoffen (AquaMinerals), zijn twee "dips" te zien. Dat hangt samen met de doorlooptijd van het experiment. De pellets bleken eerder door te slaan dan de waterijzerkorrels (na ongeveer 5 uur ten opzichte van circa 8 uur) en ook de tijd waarna totale doorslag optrad was kleiner (na circa 12 uur versus 15 a 16 uur voor de korrels). De adsorptiecapaciteit is eveneens significant kleiner. Dit is te verklaren doordat de pellets geperst zijn, waardoor de porositeit (veel) lager is en daarmee het specifiek oppervlak voor adsorptie.

In het verloop van de concentratie waterstofsulfide van het gas uitgaande kolom is een 'terugval' waarneembaar als de duur van het experiment langer is dan een werkdag. Deze terugval (naar 0 ppm H<sub>2</sub>S) is het gevolg van de werkwijze bij het onderbreken van het experiment aan het einde van een werkdag. Net als bij opstart wordt bij doorstart aanvankelijk een conversiegraad geregistreerd van 0% (0 ppm H<sub>2</sub>S in uitgaande gas), omdat het gedoseerde H<sub>2</sub>S gas de gasmeter nog niet bereikt heeft en de opstelling nog gevuld was

met  $N_2$ . Dit kan het verloop van de curve maar ten dele verklaren, omdat het bij een gasdebiet van 10 l/uur minder dan 5 minuten duurt om de proefopstelling te vullen met waterstofsulfide gas. Dit duidt erop dat er ook "spontane regeneratie" plaatsvindt en er na verloop van tijd (soms al na 1 nacht) opnieuw adsorptiecapaciteit beschikbaar is voor waterstofsulfide. Mogelijk reageert geadsorbeerde  $H_2S$  met ijzer en komt daarmee weer adsorptiecapaciteit beschikbaar.

De meetresultaten van de karakterisering van de ongebruikte waterijzerkorrels genomen op 31 maart en 6 juni 2016 komen (zeer) goed overeen. Voor de ongebruikte korrels is een specifiek oppervlak gemeten van gemiddeld  $93 \text{ m}^2$  per gram materiaal<sup>2</sup>, een gewichtsafname van circa 16% en een gewichtspercentage zwavel van 0,52 m%. Ongebruikte waterijzerkorrels bevatten zelf dus vrijwel geen zwavel.

Het specifiek oppervlak van de beladen waterijzerkorrels (gemiddeld  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ ) is significant (respectievelijk 75 en 68%) kleiner dan van de ongebruikte korrel. Dit suggereert dat de zwavel aanwezig op de beladen korrels poriën blokkeert en leidt tot een kleiner beschikbaar oppervlak. Dit is in overeenkomst met de literatuur (o.a. Bandosz 2009), waarin aangegeven wordt dat het specifiek oppervlak zou afnemen ten gevolge van de adsorptie van zwavel (of andere vluchtige componenten).

Meetverschillen in de duplo's bij de CHNS metingen zijn verwaarloosbaar, waaruit geconcludeerd kan worden dat de meetmethode reproduceerbaar is. Uit de CHNS metingen blijkt dat de beladen korrels uit experiment 2 een hoger zwavelgehalte hebben (gemiddeld 17,58 m%) dan de beladen korrels uit experiment 5 (14,31 m% S).

Het was verwacht dat de beladen korrels uit experiment 2 een groter specifiek oppervlak zouden hebben dan de beladen korrels uit experiment 5 en een lager zwavelgehalte, als gevolg van oxidatie van geadsorbeerd zwavel met lucht. Dit is niet bevestigd door de metingen. Mogelijk heeft de oxidatie met lucht van de beladen waterijzerkorrels uit experiment 2 er ook voor gezorgd dat er andere processen zijn opgetreden die van invloed zijn op het specifiek oppervlak.

Een hoger percentage zwavel aanwezig aan/in de korrel blijkt wel gerelateerd aan een kleiner specifiek oppervlak. In experiment 5 is dan ook een lagere adsorptiecapaciteit gemeten dan in experiment 2 (en 1) met hetzelfde uitgangsmateriaal. Het is niet duidelijk waarom er een verschil is in belading tussen experiment 2 en 5. Mogelijk verschilde de pakking van de kolom, maar er is onvoldoende data beschikbaar om hier een uitspraak over te doen.

#### *Veiligheid regeneratie van FeS*

Het is algemeen bekend dat FeS in aanwezigheid van zuurstof spontaan kan ontbranden, zeker als het om fijn verdeeld FeS gaat. Bij het prepareren van het monsters van met zwavel beladen  $Fe_2O_3$  ontstond plotseling rook. Dit wijst erop dat het proces van ontbranden inderdaad kan plaatsvinden op de waterijzerkorrels. Dit is zeker iets om rekening mee te houden voor vervolgonderzoek en toepassing in de praktijk. Mogelijk kan deze ontbranding ook gebruikt worden bij regeneratie.

<sup>2</sup> Bij hetzelfde uitgangsmateriaal en receptuur is eerder (zie ook paragraaf 4.4) een vergelijkbaar massaverlies en een aanzienlijk hoger specifiek oppervlak gemeten (zie ook Tabel 4-2). Het is niet bekend waardoor dit verschil veroorzaakt wordt en in dit onderzoek niet nader onderzocht.

### 8.5 Conclusie labschaal experimenten

De gevonden waarden (Tabel 8-3) van de lab-schaal experimenten 1 en 2 zijn zeer vergelijkbaar. Ook experiment 5, dat met dezelfde instellingen en materiaal is uitgevoerd, geeft overeenkomstige resultaten. De waterijzerkorrels met een diameter tussen de 3,2 en 4 mm hebben een maximale adsorptiecapaciteit van gemiddeld 162 mg H<sub>2</sub>S per gram materiaal. Bij een contacttijd van 3 seconden duurt het circa 15 uur voordat de korrels volledig verzadigd zijn met zwavel, tot een adsorptiecapaciteit van circa 16 m%. De eerste doorslag vindt plaats na ongeveer 8,5 uur waarbij circa 111 mg H<sub>2</sub>S per gram materiaal geadsorbeerd en/of gereageerd heeft. Waterijzerkorrels met een diameter tussen de 1 en 1,4 mm (labschaal experiment 4) laten vergelijkbare resultaten zien. De waterijzer pellets afkomstig van Reststoffenunie (nu AquaMinerals) presteren significant minder als gevolg van het persen, met name tot het moment van (eerste) doorslag maar ook in adsorptiecapaciteit.

De niet beladen (ongebruikte) waterijzerkorrels hebben een specifiek oppervlak van circa 93 m<sup>2</sup> per gram en een gewichtsperscentage zwavel van 0,52 m% en bevatten dus vrijwel geen zwavel. De CHNS-metingen laten zien dat de waterijzerkorrels zwavel kunnen binden, tot wel een zwavelgehalte van 17 m%. Gevonden is dat het specifiek oppervlak van de beladen korrels circa 70% kleiner is, ten gevolge van de adsorptie van zwavel en dat een hoger percentage zwavel aanwezig aan/in de korrel gepaard gaat met een kleiner specifiek oppervlak.



## **Deel 3: Logistiek en marktstrategie**



# 9 Logistiek en marktstrategie

## 9.1 Inleiding

Deel 3 beschrijft de logistieke keten, de marktstrategie en in hoofdstuk 10 de business case voor het toepassen van granulair waterijzers afkomstig van de drinkwaterbereiding in Nederland, voor het verwijderen van H<sub>2</sub>S uit biogas van vergistingsinstallaties. Dit gedeelte is opgesteld door de projectpartners AquaMinerals en Biogas Plus.

## 9.2 Logistieke keten en productieproces

Het logistieke proces voor de aanvoer, productie, het gebruik en de verwerking van granulair waterijzer voor de verwijdering van H<sub>2</sub>S uit biogas ziet er in grote lijnen als volgt uit:

1. (passief) Indikken vloeibaar waterijzer tot ca. 10% droge stof (d.s.) bij waterproductiebedrijf.
2. Bijmengen CMC en homogeniseren.
3. Indikken vloeibaar waterijzer tot steekvast waterijzer (ca. 35% d.s.), zonder hulpstoffen die effect kunnen hebben op de porositeit/adsorptiecapaciteit.
4. Transport steekvaste fractie naar drooginstallatie.
5. Drogen tot > 90% d.s.
6. Breken en afzeven facties.
7. Afzakken.
8. Opslag.
9. Transport naar biogasinstallatie / eindafnemers.
10. Gebruik / toepassing waterijzerkorrels in biogasinstallatie.
11. Afvoer verzadigd ijzer.
12. Verwerking / regeneratie / toepassing verzadigd product.

De bron van de grondstof is waterijzer afkomstig van de drinkwaterproductie. De meest geschikte productielocaties kunnen geselecteerd worden op basis van:

- Het ijzergehalte (hoog).
- Verontreiniging (laag).
- Volume (hoog).
- Structuur (amorf).
- Versheid (hierdoor is de structuur intact).
- Juridische status (REACH, einde-afvalstoffen-status).

Ten opzichte van de huidige situatie zal het mogelijk moeten worden gemaakt om op de drinkwater productielocatie CMC in te blenden en het ijzer-CMC mengsel te ontwateren tot circa 35% droge stof.

### *Drogen, breken, zeven en afzakken*

Voor het drogen en produceren van het eindproduct waterijzerkorrels heeft een locatie waar duurzame warmte beschikbaar is, of naartoe geleid kan worden, de voorkeur. Deze warmte kan dan ingezet worden om het ijzer-CMC mengsel te drogen tot > 90% d.s. om vervolgens gebroken/gezeefd te worden tot het eindproduct. Het eindproduct wordt afgezakkt in voor de markt gangbare volume-eenheden. Omdat zowel het aanbod als de afzet min of meer gelijk

verdeeld is over Nederland, wordt gedacht aan regionale productie eenheden en minder aan een centrale productie-eenheid voor heel Nederland. Dit is mogelijk doordat de investeringskosten voor de productie eenheden vermoedelijk relatief beperkt zijn (Roelofs 2016a), terwijl de transportkosten juist worden beperkt door deze 'regionale' opwerklocaties.

#### *Levering en gebruik in biovergister*

Een gemiddelde afnemer heeft voor een biogasinstallatie jaarlijks circa 10.250 kg product nodig (paragraaf 10.3.1). Uitgaande van een filtergrootte van 2.000 kg (circa 3,5 m<sup>3</sup>), betekent dit dat deze afnemer ca. 5 keer per jaar wordt beleverd.

Het product wordt in een filter gebracht c.q. geleverd. Dit filter is geplaatst tussen de vergister en de groengasopwerking of WKK. Het filter dient om het zwavel (H<sub>2</sub>S) te verwijderen uit het ruwe biogas, dan wel als back-up voorziening voor onvoorziene hogere H<sub>2</sub>S-gehalten.

Na het filter wordt veelal continu de kwaliteit van het biogas gemeten. Dit houdt onder meer in het bepalen van het H<sub>2</sub>S-gehalte. Op het moment dat het H<sub>2</sub>S-gehalte in het (uitgaande) biogas een bepaalde waarde overschrijdt, wordt het (verzadigde) ijzergranulaat vervangen. Dit proces kan ook visueel gevolgd worden, omdat het ijzer door adsorptie van zwavel verkleurt van roodbruin naar zwart.

#### *Afvoer verzadigd ijzer en verwerking / toepassing*

Verzadigde ijzergranulaat wordt als afvalstof afgevoerd volgens de geldende wet- en regelgeving. Het zal worden afgevoerd naar de productielocatie om (indien mogelijk) aldaar geregenereerd te worden. Uit een nog uit te voeren pilot-onderzoek zal moeten blijken of dit haalbaar is. Indien dit niet zo is, kan het materiaal (na behandeling) afgevoerd voor een definitieve toepassing, bijvoorbeeld als bouwstof.

### **9.3 Marktstrategie**

Voor de introductie van granulair waterijzer als commercieel product voor H<sub>2</sub>S binding uit biogas is het nodig een marktstrategie te ontwikkelen. Op basis van de marketing mix - ook wel bekend als de 4 P's - kan het product als volgt naar de markt gebracht worden:

- Prijs: Concurrerend ten opzichte van actieve kool.
- Plaats: Er wordt gericht op de Noord West Europese markt.
- Promotie: business tot business (B2B) promotie, door accountmanagers en adviseurs.
- Product: Hoogwaardig, stabiel in functioneren en concurrent met alternatieven.

Om het product succesvol in de markt te kunnen introduceren, is opschaling naar praktijkomstandigheden van het produceren, het toepassen en het (veilig) afvoeren van de waterijzerkorrels noodzakelijk. Een volgende fase zal dan ook een pilot-/demo-installatie moeten omvatten. In deze pilot-fase moet in ieder geval aandacht worden besteed aan:

- Optimalisatie van de productie van het granulaat.
- On-site testen van het product op een biogaslocatie.
- Regenereren /toepassen van het verzadigde granulaat.

In deze pilot-fase moeten alle bevindingen uit het labschaal onderzoek (hoofdstuk 8) en de aannames uit de business case worden bevestigd c.q. worden bijgesteld. Daarbij zal de pilot-fase waardevolle informatie opleveren om afnemers te overtuigen.



# 10 Business case

## 10.1 Inleiding

Dit hoofdstuk gaat nader in op de business rationale van het produceren en verkopen van het granulaire waterijzer, mede gebaseerd op de resultaten uit de voorafgaande hoofdstukken. Eerst zijn de actuele, externe marktomstandigheden beschreven in de vorm van de product-markt combinatie, gevolgd door de propositie van alternatieven. Vervolgens is onderzocht welke volumes waterijzer granulaten geproduceerd kunnen worden uit de beschikbare hoeveelheden waterijzer slib.

Opgemerkt moet worden dat bij het opstellen van deze business case uitgegaan is van de resultaten verkregen op lab-schaal (hoofdstuk 8). Voor marktintroductie is opschaling naar de praktijk nog nodig (zie ook paragraaf 9.3).

## 10.2 Product-markt combinatie (PMC)

### 10.2.1 Product

Het product betreft granulair waterijzer, gemaakt uit amorf ijzer(hydr)oxide afkomstig van de drinkwaterbereiding en gebonden met CMC. De korrels hebben:

- Een diameter van 1- 4 mm.
- Een stortgewicht van 0,6 kg/l.
- Een droge stof gehalte > 90%.
- Een specifiek oppervlak van 93 m<sup>2</sup>/gr.
- Een ijzergehalte (Fe) van > 40%.
- Een roodbruine (ijzer)kleur
- Een bindingscapaciteit van circa 160 mg H<sub>2</sub>S per gram ijzergranulaat.
- Zijn pH neutraal.
- Hebben de productstatus: end-of-waste, Aa-lijst meststoffenwet en REACH-registratie.

### 10.2.2 Markt

De markt waarop in dit onderzoek is gericht, is zwavelverwijdering (H<sub>2</sub>S) uit biogas van biovergistingsinstallaties. Er zijn andere toepassingen denkbaar voor wat betreft gasbehandeling (bijvoorbeeld stortgas, industriële zwavelverwijdering) , maar deze zijn verder buiten beschouwing gelaten.

Het gebruik van ijzergranulaat heeft de volgende voordelen voor de klant:

- Concurrerende prijs ten opzichte actieve kool.
- Zichtbare verzadiging van filter.
- Precieze dosering.
- Werking vergelijkbaar met actieve kool.
- Circulair (grondstof ex watersector), regionale grondstof.
- Hoogwaardige verwerking / regeneratie / toepassing verzadigd ijzer (potentieel, lokaal) mogelijk.
- Het granulaat verwijdert mogelijk ook terpenen en siloxanen.

### 10.3 Volume afzetmarkt

Om de omvang van de afzetmarkt te kunnen inschatten is gestart met het bepalen van het gebruik van ijzergranulaat in een 'gemiddelde' biovergister. Aan de hand van deze waarde is vervolgens de omvang van de markt in Nederland en omliggende landen in beeld gebracht.

#### 10.3.1 Berekening benodigde hoeveelheid product per vergister

Op basis van de onderstaande bevindingen en aannames kan een gemiddeld verbruik van ijzergranulaat worden berekend per biovergistingsinstallatie:

- Ijzergranulaat bindt 160 mg H<sub>2</sub>S per gram (paragraaf 8.5).
- Biogas bevat gemiddeld genomen 250 mg H<sub>2</sub>S per m<sup>3</sup> (hoofdstuk 5).
- Een gemiddelde biogasinstallatie produceert 750 m<sup>3</sup> biogas per uur (1,5 MWe) (Rabobank 2011).

Een gemiddelde biovergister verbruikt aan ijzergranulaat dan circa 28 kg/dag, ofwel 10.250 kg per jaar.

*Berekening:* Per m<sup>3</sup> biogas is  $250/160 = 1,56$  gram product nodig. Per uur wordt 750 m<sup>3</sup> biogas geproduceerd, waarvoor dan  $750 \times 1,56$  gram = 1.172 gram product nodig is. Per dag ( $\times 24$ ) en per jaar ( $\times 24 \times 365$ ) maakt dit respectievelijk 28 kg/dag en 10.250 kg per jaar.

#### 10.3.2 Marktomvang

Het potentieel voor het gebruik van ijzergranulaat in Nederland is circa 1.743.000 kg per jaar. Aan de hand van verschillende aannames is de ook omvang van de markt in omliggende landen ingeschat (Tabel 10-1).

TABEL 10-1 INSCHATTING MARKTOMVANG (AQUAMINERALS EN BIOGAS PLUS 2016).

Herkomst	Marktomvang ingeschat (kg ijzergranulaat/jaar)
Nederland (incl. rwzi vergisters)	1.743.000
Duitsland (excl. rwzi vergisters)	13.600.000
België (excl. rwzi vergisters)	1.537.500
Frankrijk (excl. rwzi vergisters)	1.537.500
<i>Totaal</i>	<i>18.418.000</i>

#### 10.3.3 Alternatieven

Onderstaande tabel bevat een overzicht van de beschikbare alternatieven voor ontzwaveling van biogas.

TABEL 10-2 ALTERNATIEVEN VOOR IJZERGRANULAAT (AQUAMINERALS EN BIOGAS PLUS 2016).

Alternatief product	Opmerking
Actieve kool	-haalt alle H <sub>2</sub> S uit biogas -is een vergelijkbaar product met ijzergranulaat
Gedroogd waterijzer in poedervorm	verlaagt H <sub>2</sub> S-gehalte biogas
Waterijzer vloeibaar (10% d.s.)	verlaagt H <sub>2</sub> S-gehalte biogas
Waterijzer steekvast (35% d.s.)	verlaagt H <sub>2</sub> S-gehalte biogas

## 10.4 Beschikbaar volume en kostprijs

### 10.4.1 Beschikbaar volume

Vloeibaar waterijzer is de meest geschikte bron voor het produceren van ijzergranulaat. Hiermee zijn ook de experimenten uit dit onderzoek uitgevoerd (Deel 2). In 2015 is 49 kton vloeibaar waterijzer vrijgekomen bij de Nederlandse drinkwaterbedrijven (Reststoffenunie 2016), welke in beginsel allemaal geschikt zijn voor granuleren.

Het gemiddelde droge stof percentage bedroeg 8,5% (Hemme 2015). Dit betekent dat er ruim 4.500 ton ijzergranulaat geproduceerd zou kunnen worden. Ten opzichte van de totale marktomvang van de Nederlandse, Belgische, Franse en Duitse biovergistermarkt (Tabel 10-1) is dit ongeveer 25%. Omdat een marktaandeel van 100% niet realistisch is, lijken het potentiële aanbod en de vraag redelijk in balans.

### 10.4.2 Kostprijs

Uitgaande van een soortgelijke adsorptiecapaciteit, zijn de kosten die in de gehele keten worden gemaakt en samenhangen met het produceren en transporteren van ijzergranulaat, inclusief het afvoeren van met zwavel verzadigd ijzergranulaat, van een vergelijkbaar niveau als het concurrerende product actieve kool.

## 10.5 Wetgeving

Bij het gebruik van ijzergranulaat als filtermateriaal voor het verwijderen van H<sub>2</sub>S uit biogas van biovergisters, moet het product wel voldoen aan geldende wet- en regelgeving. Het product heeft de volgende status al verkregen:

- Waterijzer is opgenomen in bijlage Aa van de Meststoffenwet. Alleen afval- of reststoffen waartegen geen milieukundige en landbouwkundige bezwaren zijn, mogen als meststoffen worden verhandeld en gebruikt. Als co-producten, waar het ijzer aan mag worden toegerekend, mogen alleen de producten worden gebruikt die staan in bijlage Aa, onderdeel IV.
- Het ijzer is REACH-geregistreerd (zie ook Tabel 10-3). Bedrijven zijn verantwoordelijk voor het verzamelen van informatie over de eigenschappen en de gebruiksvormen van de stoffen die zij vervaardigen. Ze moeten ook de gevaren en potentiële risico's van de stof beoordelen. Deze informatie wordt aan ECHA bekend gemaakt door middel van een registratiedossier met daarin de gevareninformatie en, indien relevant, een beoordeling van de risico's die het gebruik van de stof kan opleveren en de wijze waarop deze risico's moeten worden beheerst.
- Het ijzer heeft de Einde afvalstoffenstatus. In de Europese kaderrichtlijn afvalstoffen zijn regels vastgelegd om te bepalen of een stof of voorwerp een afvalstof is, of niet. Door de Europese Commissie zijn hiervoor criteria opgesteld:
  - het voorwerp wordt gebruikelijk toegepast voor specifieke doelen.
  - er is een markt voor of er is vraag naar de stof of het voorwerp.
  - de stof of het voorwerp voldoet aan de technische voorschriften voor de specifieke doelen en aan de voor producten geldende wetgeving en normen.
  - het gebruik van de stof of het voorwerp heeft over het geheel genomen geen ongunstige effecten voor het milieu of de menselijke gezondheid.

TABEL 10-3 REACH REGISTRATIENUMMERS WATERIJZER (AQUAMINERALS 2016).

Bedrijf	Registratienummers REACH waterijzer
Oasen N.V.	01-2119457614-35-0053
Waternet	01-2119457614-35-0057
Vitens N.V.	01-2119457614-35-0060
Dunea N.V.	n.v.t.
Waterleidingmaatschappij Drenthe	01-2119457614-35-0036
Brabant Water N.V.	01-2119457614-35-0034
N.V. Waterbedrijf Groningen	01-2119457614-35-0046
Evides N.V.	01-2119457614-35-0047
N.V. Waterleiding Maatschappij Limburg	01-2119457614-35-0056
N.V. PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland	01-2119457614-35-0032
De Watergroep	01-2119457614-35-0041

Voordat ijzergranulaat grootschalig en commercieel ingezet kan worden voor verwijdering van  $H_2S$  uit biogas van biovergistingsinstallaties, moeten nog de volgende stappen worden doorlopen:

- Toestemming/vergunning verkrijgen om vloeibaar waterijzer te mogen mengen (met CMC) en te ontwateren. Hiervoor zal onder meer in het kader van de Omgevingswet melding moeten worden gedaan, dan wel aanpassing / uitbreiden van de vergunning worden verkregen, bij de bron (drinkwaterbedrijf) of de producent van het ijzergranulaat.
- Toestemming/vergunning verkrijgen om vloeibaar waterijzer gemengd met CMC te mogen drogen. Hiervoor zal onder meer in het kader van de Omgevingswet melding moeten worden gedaan, dan wel aanpassing / uitbreiden van de vergunning worden verkregen, bij de producent van het ijzergranulaat
- Productblad maken, alsmede het opstellen van een MSDS (Material Safety Data Sheet).
- Euralcode vaststellen voor de afvoer van (verzadigd) ijzergranulaat en zorgen dat voldoende acceptanten vergund zijn voor het ontvangen van deze afvalstof. Het bepalen van de Euralcode is de verantwoordelijkheid van de ontdoener (de gebruiker van de waterijzerkorrels).
- Optioneel vergund zijn voor inname en het verwerken van verzadigd ijzer door de producent van het ijzergranulaat of een andere verwerker.

## **Deel 4: Afsluiting**



# 11 Conclusie en aanbevelingen

Uit literatuuronderzoek is gebleken dat vast bed adsorptie de geëigende methode is voor het verwijderen van waterstofsulfide uit biogas voor stromen met een beperkte omvang en relatief lage gehalten  $H_2S$ . IJzer(hydr)oxide is hiervoor theoretisch geschikt als filtermedium.

In combinatie met de eisen die gesteld worden bij het gebruik van biogas in gasmotoren, maakt dit een groot deel van de slibgistingstanks op rwzi's, en in mindere mate (mest)co-vergisters en andere gistinginstallaties, geschikt voor het gebruik van granulair waterijzer voor ontzwaveling van gistinggas.

Als het gistinggas ingezet wordt als groen gas en wordt toegepast als brandstof voor transport of voor invoeding in het aardgasnet, dan kan met ijzer alleen niet voldaan worden aan de grenswaarde van  $5 \text{ mg/m}^3$  voor anorganisch gebonden zwavel in de vorm van  $H_2S$ . Als voorzuiveringsstap kan hierbij wel gebruik worden gemaakt van ijzer.

In testen en experimenten op laboratoriumschaal is bewezen dat waterijzerkorrels waterstofsulfide volledig kunnen verwijderen uit een gasstroom die  $H_2S$  bevat. Granulair waterijzer, geproduceerd uit vloeibaar waterijzer van de locatie Spannenburg, heeft een specifiek oppervlak van  $93 \text{ m}^2$  per gram materiaal en een maximale adsorptiecapaciteit van circa  $160 \text{ mg } H_2S$  per gram materiaal. Bij een contacttijd van 3 seconden duurt het in de proefopstelling circa 15 uur voordat de korrels geheel verzadigd zijn met zwavel, tot een adsorptiecapaciteit van circa 16 m%. Eerste doorslag van waterstofsulfide vindt dan plaats na ongeveer 8,5 uur, waarbij circa  $110 \text{ mg } H_2S$  per gram materiaal geadsorbeerd is en/of gereageerd heeft.

De (geperste) waterijzer pellets afkomstig van Reststoffenunie (nu AquaMinerals) presteren onder dezelfde omstandigheden significant minder. Na circa 5 uur vindt doorslag plaats bij een adsorptiecapaciteit van circa  $64 \text{ mg } H_2S$  per gram materiaal. De maximale adsorptiecapaciteit van circa  $118 \text{ mg } H_2S$  per gram materiaal wordt al na circa 12 uur bereikt.

Op andere aspecten zoals beschikbare hoeveelheid materiaal, afnemers, financiële haalbaarheid, logistiek e.d. is bevestigd dat het toepassen van granulair waterijzer om biogas te ontzavelen een reële optie is voor vergistingsinstallaties op rioolwaterzuiveringsinrichtingen en mogelijk ook (mest)co-vergisters.

De markt heeft interesse getoond in de onderzoeksresultaten. Om toepassing in de praktijk mogelijk te maken is vervolgonderzoek nodig, bij voorkeur in combinatie met een pilot/demo-installatie welke tevens bijdraagt aan de opschaling van het proces. Hierbij moet ook gekeken worden naar de in de proefopstelling gesignaleerde "spontane regeneratie" van beladen granulair waterijzer bij onderbreking en conservering onder stikstofgas.

*Aanbevelingen voor vervolgonderzoek zijn:*

- Nauwkeuriger bepalen van minimaal benodigde contacttijd.
- Nader onderzoek doen naar de relatie tussen specifiek oppervlak, gewichtsafname en zwavel gehalte van waterijzerkorrels. Dit ook met het oog op het vinden van het beste uitgangsmateriaal voor de productie van ijzergranulaat voor ontzwaveling van biogas.
- Mechanische karakterisering van het ijzergranulaat, bijvoorbeeld naar de sterkte van de korrel, gericht op de (grootschalige) toepassing in een filterbed.
- De invloed van het vochtgehalte in biogas op de verwijdering van waterstofsulfide met ijzergranulaat onderzoeken.
- Onderzoek naar de effectiviteit van de waterijzerkorrels voor het verwijderen van andere ongewenste componenten als siloxanen, terpenen en/of mercaptanen.
- De gesignaleerde “spontane regeneratie” van het beladen ijzergranulaat nader onderzoeken, die op lijkt te treden na onderbreking van de belading en conservering van het filterbed onder stikstofgas. Mogelijk kan hier actief gebruik van gemaakt worden bij de toepassing van waterijzer voor de verwijdering van waterstofsulfide uit biogas in de praktijk, en kan zodoende de maximale adsorptiecapaciteit per gram waterijzer worden vergroot.
- Mogelijkheden onderzoeken voor regeneratie en/of andere mogelijke toepassingen van beladen ijzergranulaat, inclusief de veiligheidsaspecten bij contact met lucht.
- Uitvoeren LCA (life cycle assessment) om de verwachte duurzaamheidswinst te kwantificeren, ook ten opzichte van alternatieven (met name actieve kool).



## 12 Referenties

- Abatzoglou, Nicolas. A review of biogas purification processes. Quebec : Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, 2009. DOI: 10.1002/bbb.
- Bandosz T. J. (1999). Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. *Carbon* 37(3), 483-91.
- Bandosz T. J. (2002). On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science* 246(1), 1-20.
- Bandosz T. J. (2009). Removal of hydrogen sulphide on sewage sludge/industrial sludge based carbonaceous adsorbents. *International Journal of Environment and Waste Management* 3(3-4), 308-18.
- Bandosz T. J. and Block K. A. (2006). Removal of hydrogen sulfide on composite sewage sludge-industrial sludge-based adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(10), 3666-72.
- Buijzer, E.R. de, mailbericht Business case 2, 16 juni 2016, KWR.
- Carnell p.J.H. en C. Woodward: Gas and liquids sweetening to meet today's process and environmental requirements. ICI Katalco. Zie ook <http://www.gazintegral.com/sulferox/sulferox.htm>, naar ECN-E--09-043.
- CBS (2014), Statline, <http://statline.cbs.nl/StatWeb/publication/?DM=SLNL&PA=70155ned&D1=0-8&D2=0&D3=a,10-10&VW=T>
- CNPwater.com (2014) <http://cnpwater.com/cod/anaerobic/biogas/>
- Cosoli P., Ferrone M., Priol S. and Fermeglia M. (2008). Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption. Part I. GCMC molecular simulations. *Chemical Engineering Journal* 145(1), 86-92.
- Dijk, C.J. van, T.A. Dueck, W. Burgers, Risico-evaluatie toepassing groen gas in de Nederlandse Glastuinbouw, Wageningen UR, januari 2009.
- Dorp, R. van (2013) Groen Gas: een overzicht van technieken en leveranciers, Stichting Groen Gas Nederland, 11 oktober 2013.
- Driest, W. (Van der Wiel), H<sub>2</sub>S gehalte in stortgas, mailbericht, 30 november 2015.
- Eze, J. I. & K. E. Agbo (2010) Maximizing the potentials of biogas through upgrading. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, 1(3), 604-609.
- FM Bioenergy. Practical Guide to AD - Producing and using biogas - Chapter 5. s.l. : adbiogas.co.uk, 2013.
- Fryslân, W. (januari 2014) Systeemkeuze centrale slibverwerking, deelc: biogasbenutting, slibontwatering en deelstroombehandeling. BC4893.
- Gislon, P., Galli S, Monteleone G, Siloxanes removal from biogas by high surface area adsorbents, , *Waste Management* 33 p 2687-2693, 2013.
- Gronert , R. (Afvalzorg), Ijzerslib-korrels voor verwijdering H<sub>2</sub>S, mailbericht, 26 november 2015.
- Haezebrouck, J., Zuivering van biogas : H<sub>2</sub>S verwijdering, Hogeschool West-Vlaanderen, 2008.
- Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, 1982.
- Hemme, Statusrapportage, 2015.
- Hofman-Caris, R., W. Siegers, J. Hofman, J. Elings, O. van der Kolk, A. de Jong (2015) Granular iron(hydr)oxide for phosphate removal from water, KWR2015.008.
- Jensen, A. B. & C. Webb, Treatment of H<sub>2</sub>S-containing gases: A review of microbiological alternatives. *Enzyme and Microbial Technology*, 17(1), 2-10, 1995.
- Jonker, M., Memo siloxanenproblematiek biogas, Biogas Plus, 9 mei 2016.
- Kapdi, S. S., V. K. Vijay, S. K. Rajesh & R. Prasad (2005) Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. *Renewable Energy*, 30(8), 1195-1202.

- Kenniscentrum Infomil, 5.5. Emissies naar lucht, [http://www.infomil.nl/onderwerpen/landbouw-tuinbouw/mest/handreiking-\(co/5-milieuaspecten/5-5-emissies-lucht/](http://www.infomil.nl/onderwerpen/landbouw-tuinbouw/mest/handreiking-(co/5-milieuaspecten/5-5-emissies-lucht/) bekeken in 2014a.
- Kenniscentrum Infomil, <http://www.infomil.nl/> bekeken in 2014b.
- Klinkenbijl J.M., M.L. Dillon, E.C. Heyman, Gas pre-treatment and their impact on liquefaction processes, Shell International Oil Products, Nashville, 2 maart 1999.
- Kolk, O. van der, mondeling, Reststoffenunie, 20 mei 2015.
- Lens, P. N. L., A. Visser, A. J. H. Janssen, L. W. Hulshoff Pol & G. Lettinga (1998) Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* , 28(1), 41-88.
- Maat , H. ter, J. A. Hogendoorn & G. F. Versteeg (2005) The removal of hydrogen sulfide from gas stream using an aqueous metal sulfate absorbent: Part 1. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. *Seperation and purification technology*, 43(3), 183-197.
- Meeus, D., K. Sys, K. Vanacker, G. Maes, Voortgangsrapport 2009 anaerobe vergisting in Vlaanderen, Biogas-E vzw, 2009.
- Muñoz R., Meier L., Diaz I. and Jeison D. (2015). A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 14(4), 727-59.
- Nagl, G. (1997) Controlling H<sub>2</sub>S emissions. *Chemical engineering*.
- NMa, Aansluit- en transportvoorwaarden Gas - RNB, 2006.
- Nowicki P., Skibiszewska P. and Pietrzak R. (2014). Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chemical Engineering Journal* 248, 208-15.
- Peeters, S., A. Hart, S. Schlafmann, D. Medema, J. Smits, Quickscan CO<sub>2</sub> uit biomassa, EnergyMatters, juni 2013.
- Petit C., Levasseur B., Mendoza B. and Badosz T. J. (2012). Reactive adsorption of acidic gases on MOF/graphite oxide composites. *Microporous and Mesoporous Materials* 154, 107-12.
- Rabobank Cijfers & Trends, Biogas door vergisting, 29 juni 2016.
- Rabobank Food & Agri, Thema update vergisting, november 2011.
- Rabou, L.P.L.M., A. van der Drift, C.M. van der Meijden, B.J. Vriegdenhil, A. Bos, C. Lievens, R. Smit, R.W.R. Zwart, J. Winkelman, R.P. Balegedde Ramachandran, BioGG Substituut aardgas (SNG) uit biomassa, ECN-E--09-043, 2009.
- Rasi, S., J. Lantela & J. Rintala (2011) Trace compounds affecting biogas energy utilisation - A review. *Energy Conversion and Management*, 52(12), 3369-3375.
- Reststoffenunie, Jaarbericht Reststoffenunie 2011, 1 juni 2012.
- Reststoffenunie, Jaarverslag 2015, 2016.
- Rintala, J. A. & J. A. Puhakka (1994) Anaerobic treatment in pulp- and paper-mill waste management: A review. *Bioresource Technol.*, 47(1), 1-18.
- Roelofs, S., mondeling, Biogas Plus, 2015.
- Roelofs, S., mondeling, Biogas Plus, 18 mei 2016a.
- Roelofs, S., mailbericht Vragen aan Biogas Plus, Biogas Plus, 2 juli 2016b.
- Ryckebosch, E., M. Drouillon & H. Vervaeren (2011) Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1633-1645.
- Sakanishi et al., Adsorptive removal of sulphur compounds from naphta fractions by using carbon adsorbents, 2003.
- Schweigkofler, M., Reinhard Niesner, Removal of siloxanes in biogases, *Journal of Hazardous Materials*, p 183-196, 2001
- Seredych, M., Christien Strydom, Teresa Badosz, Effect of fly ashes addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based composite adsorbents, *Waste Management* 28, p 1983-1992, 2008
- Steensma, W., mondeling, Waterschap Vallei en Veluwe, 12 juni 2014.
- Shen, C., Y. J. Wang, J. H. Xu, Y. C. Lua and G. S. Luo, Porous glass beads as a new adsorbent to remove sulfur-containing compounds, 2012.

- STOWA, Handboek Slibgisting, rapportnummer 2011-16, 2011a.
- STOWA, Optimalisatie WKK en Biogasbenutting, rapportnummer 2011-33, 2011b.
- Syed, M., G. Soreanu, P. Faletta & M. Béland (2006) Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian Biosystems Engineering*, 48, 2.1-2.14.
- Poulsen, Tjalfe G., Chapter 5 Anaerobic digestion, *Solid waste management*, Aalborg University, June 2003.
- Truong et al., A H<sub>2</sub>S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector, *Biomass and Bioenergy* 29 p 142-151, 2005.
- Verheij, M., mondeling, Waterschap Vallei en Veluwe, 22 mei 2014.
- Voermans, J. A. M., M.M.L. van Asseldonk, *De koude vergisting van varkensmest*, Wageningen UR, 1992.
- vito.be (2014). bekeken op 12-5-2014.
- Van Damme, S., Opzuiveren van biogas tot biomethaan voor het gebruik als vervoersbrandstof of injectie in het aardgasnetwerk, masterproef, 2011.
- Waterschap Groot Salland, nieuwsbericht 2012-302 rwzi Raalte, 2012.
- Waterschap Vallei en Veluwe, Z-info, bekeken in mei 2014.
- Wiheeb A. D., Shamsudin I. K., Ahmad M. A., Murat M. N., Kim J. and Othman M. R. (2013). Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. *Reviews in Chemical Engineering* 29(6), 449-70.
- Wild P.J. de, R.G. Nyqvist, F.A. de Bruijn, E.R. Stobbe, Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for PEMFC-based micro-combined heat and power P applications, *Journal of power sources*, 2006.
- Wild P.J. de, R.G. Nyqvist, F.A. de Bruijn, E.R. Stobbe, Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for PEMFC-based micro-combined heat and power P applications, ECN-RX-02-059, 2002.
- Zhang, L., P. de Schryver, B. de Gussemé, W. de Muynck, N. Boon & W. H. Verstraete (2008) Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. *Water Research*, 42, 1-12.



## Bijlage I Parameters uit publicaties mogelijk relevant voor de lab-proeven

Hieronder volgt een opsomming van belangrijke parameters uit Engelstalige publicaties, welke relevant kunnen zijn voor de proefopstelling en de uitvoering van de lab-proeven met ijzer(hydr)oxide om waterstofsulfide uit gas te verwijderen.

- The manufacturer also provided the information that the active material has a relatively high internal porosity (0,75).
- Density of the dry adsorbent is 1.000 kg/m<sup>3</sup>.
- The experimental data have proven that 1 g of adsorbent can adsorb up to 0.11 g of H<sub>2</sub>S.
- saturation was defined experimentally as the point at which the concentrations of the inlet and outlet gas in H<sub>2</sub>S were identical
- The obtained breakthrough curve was integrated to find the mass of H<sub>2</sub>S adsorbed by the media.
- specific surface is 5.4m<sup>2</sup>/g
- simulated biogas: H<sub>2</sub>S: 3.000 ppmv or 10.000 ppmv, CO<sub>2</sub>: 29% and CH<sub>4</sub>: balance
- columns of 3.81 and 6.35 cm diameter
- constant gas flow rate of 20 L gas/h
- operating at atmospheric pressure and ambient temperature
- contact time between the gas and media has been defined by varying the height of the adsorbent bed.
- contact times tested: 30 and 60 s
- Two different H<sub>2</sub>S content gas mixtures, both dry and water saturated have been tested.
- The saturation, wherever required, was reached by bubbling the initial dry gas through a H<sub>2</sub>S saturated aqueous solution. (The solubility of H<sub>2</sub>S in water at 20 °C is 3.98 g/L of water)
- saturation is confirmed by analyzing the inlet and outlet concentrations of the H<sub>2</sub>S stream
- first target of the experimentation was to trace the breakthrough curves and to determine the limiting step of the phenomenon (diffusion or reactive adsorption at the surface of the adsorbent).
- experimental protocol: a chosen gas flow rate of 20 L/h is fed through the fixed bed of the adsorbent media. The composition of the inlet gas (H<sub>2</sub>S and water content) is also set (3.000 and 10.000 ppmv). The linear velocity of the gas flow is defined by keeping the same flow rate and changing the diameter of the column: 0.18cm/s for the 6.35 cm diameter column and 0.49 cm/s for the 3.81 cm diameter column.
- the water content depends on whether bubbling through the H<sub>2</sub>S saturated aqueous solution is used
- H<sub>2</sub>S concentration at inlet and outlet of the fixed bed column is measured using precision detector tubes (colorimetric method) from Matheson-Kitagawa. (This colorimetric method was chosen because there are no possible interferences in this system of simulated biogas.)
- sampling and analysis were carried out at regular time intervals.

- spent gas was purged to the atmosphere after removal of the residual H<sub>2</sub>S by means of a NaOH solution bubbler

## Bijlage II Methode analyse start materiaal Spannenburg

### N<sub>2</sub> adsorption

Prior to the N<sub>2</sub> adsorption measurements, the samples were degassed in vacuum at 90°C for 16 h. The dry weight obtained upon this pre-treatment has been used in the calculations. Adsorption and desorption isotherms with N<sub>2</sub> as adsorptive were then recorded at 77 K on a Micromeritics TriStar 3000.

In N<sub>2</sub> physical gas adsorption, the sample cell holding the outgassed sample is evacuated and cooled to liquid nitrogen temperature (77 K). Portions of nitrogen are dosed into the sample cell and will be partly adsorbed on the surface, eventually getting into equilibrium with the gas phase. In this way adsorption and desorption points are recorded at different pressures and the ad- and desorption isotherm can be constructed.

Adsorbed nitrogen will first form a quasi-monolayer on the sample surface while further increase in pressure results in the formation of multilayers. In the region where monolayer and multilayers are formed, the specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) is determined according to the BET (Brunauer, Emmet and Teller) theory. This model is applicable to non-porous and meso- and macroporous materials and adsorption points in the relative pressure range between 0.05 and 0.25 are typically used [1]. In case mesopores are present in the sample under investigation, N<sub>2</sub> will condense in these pores at higher relative pressures. This information can be used to derive a mesopore size distribution, typically by means of the BJH pore size model [2-3]. Besides, the empirical t-plot methodology can be used to discriminate between contributions from micropores and remaining porosity (i.e. mesoporosity, macroporosity and external surface area contributions) [2].

### X-Ray Diffraction

The atomic and molecular structure can be attained by X-ray diffraction investigations. Crystalline atoms cause diffraction of an X-ray beam into specific directions, leading to typical reflections at certain characteristic positions in the XRD profile. In that way, the presence of crystalline matter can be identified; amorphous matter typical results in very broad, ill-defined reflections.

The X-ray powder diffraction (XRPD) patterns were recorded in a Bragg-Brentano geometry in a Bruker D5005 diffractometer equipped with Huber incident-beam monochromator and Braun PSD detector. Data collection was carried out at room temperature using monochromatic Cu radiation ( $K\alpha 1 \lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ) in the  $2\theta$  region between 15° and 95°, step size 0.035 degrees  $2\theta$ .

The sample, of about 30 milligrams, was deposited on a Si <510> wafer and was rotated during measurement. Data evaluation was done with the Bruker program EVA.

### ***X-Ray Fluorescence***

The chemical composition of the various samples has been investigated by means of the multi-element technique X-Ray Fluorescence (XRF). X-ray fluorescence is a non-destructive analysis for the qualitative and semi-quantitative determination of elements with an atomic weight  $\geq$  carbon ( $Z \geq 6$ ). X-ray fluorescence is based on the principle that an atom is irradiated by high-energetic radiation and releases an electron from a valence shell of the atom. A higher placed electron takes the vacant place and transmits element-characteristic radiation. The intensity of this radiation is a guideline for the concentration of the concerned element.

Semi-quantitative determination of the multi-element composition of the three samples has been attained in a PANalytical Axios-Max XRF spectrometer. Prior to the analysis, the three samples were milled followed by drying in an oven at 90°C. Subsequently, a suitable pellet has been generated by means of pressing about 1.5 g of the powdered sample with boric acid without binder; this assists in homogenization of the sample and it minimizes matrix effects.

### ***References***

- [1] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, London, 1982.
- [2] B.C. Lippens, J.H. de Boer, J. Catal. 4 (1965) 319.



## Bijlage III Methode N<sub>2</sub> adsorptie en CHNS meting

### N<sub>2</sub> adsorption

The adsorption analysis with N<sub>2</sub> as adsorptive was recorded at 77 K on a Qunatachrome Autosorb 6B adsorption analyzer. Prior to the adsorption measurements, the sample was degassed in vacuum at 90°C for 16 h. The dry weight obtained upon this pre-treatment has been used in the calculations.

#### *Background*

In physical gas adsorption following the volumetric approach with N<sub>2</sub> as adsorptive, the sample cell holding the outgassed sample is evacuated and cooled to liquid nitrogen temperature (77 K). Portions of nitrogen are dosed into the sample cell and will be partly adsorbed on the surface, eventually getting into equilibrium with the gas phase. In this way adsorption and desorption points can be recorded at different pressures and the ad- and desorption isotherm can be constructed.

Adsorbed nitrogen will first form a quasi-monolayer on the sample surface while further increase in pressure results in the formation of multilayers. In the region where monolayer and multilayers are formed, the specific surface area (SBET) is determined according to the BET (Brunauer, Emmet and Teller) theory. This model is applicable to non-porous and meso- and macroporous materials and adsorption points in the relative pressure range between 0.05 and 0.25 are typically used [1]. However, for microporous materials. Such as zeolites and activated carbon, the relative pressure range < 0.1 is recommended [2].

### CHNS

Prior to the CHNS measurements the samples haven been milled in a ball mill and subsequently the quantitative determination of percentages of carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur was performed using a Thermo Scientific FlashEA 1112 CHNS/O Automatic Elemental Analyzer.

#### *Background*

During the CHNS experiment, the samples are combusted in a oxygen atmosphere at high temperature. The combustion gas mixture is passes through different catalysts, separated in a chromatographic column and the elements C, H, N, and S are separately detected and quantified by a TCD detector. The samples have been measures as independent duplicates.

[1] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, London, 1982.

[2] ISO 9277:10 – Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.



## Bijlage IV Proefopzet en resultaten start-up testen

### Proefopzet start-up experiment 1

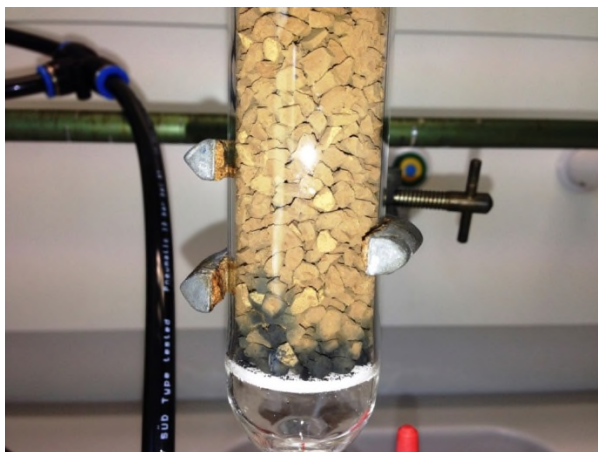
Experiment 1 is uitgevoerd met de volgende karakteristieken:

- Materiaal: waterijzerkorrels met korrelgrootte 3,2 – 4.0 en stortgewicht van 0,582 kg/l.
- Kolom diameter: 3,0 cm.
- Hoogte bed: 12 cm.
- Bedvolume waterijzer: 0,085 liter (49 gram).
- Gasdebiet: 20 l/uur.
- Concentratie  $H_2S$  ingaand gas: 102 ppm.

Door het  $H_2S$ -gehalte van het uitgaande gas uit de kolom te meten en te volgen in de tijd, wordt de doorslagcurve bepaald.

#### Resultaat start-up experiment 1

- In het uitgaande gas van de kolom is na circa 1,5 uur nog geen  $H_2S$  gemeten.
- In de onderste circa 10% van het filterbed is een duidelijke verkleuring en een front zichtbaar (zie ook Figuur 12-1).



FIGUUR 12-1 FOTO FILTERBED MET WATERIJZERKORRELS INCLUSIEF FRONT (ZIE ZWARTKLEURING).

#### Discussie start-up experiment 1

- De verkleuring van de onderste 10% van het filterbed wordt veroorzaakt door  $H_2S$  adsorptie.
- Na een experimentduur van 1,5 uur, bevindt zich een front op circa 10% van de kolomhoogte en ontbreekt  $H_2S$  in het uitgaande gas, wat aangeeft dat de duur van het experiment veel te lang zal zijn om binnen de beoogde tijdsperiode (< 6 uur) de doorslagcurve te kunnen bepalen.

### *Conclusie start-up experiment 1*

- Granulair waterijzer van de fractie 3,2 - 4 mm is in staat om  $H_2S$  uit de gasfase volledig te binden en/of om te zetten.
- Een bedvolume van 0,085 liter leidt ertoe dat met de gebruikte instellingen slechts een gering gedeelte van de waterijzerkorrels wordt gebruikt voor adsorptie en reactie en de runtime tot doorbraak te lang is om binnen een werkdag goede metingen te kunnen verrichten. Het is wenselijk de proefopzet hierop aan te passen en een kleiner bedvolume te hanteren bij een gelijkblijvend gasdebiet.

### *Aanpassingen t.b.v. start-up experiment 2:*

- Op basis van de beschikbaarheid van een geschikte kolom bij KWR, in combinatie met calculaties met de spreadsheet, is ervoor gekozen de huidige kolom met een diameter van 3,0 cm te vervangen door een (eveneens glazen) kolom met een interne diameter van 1,77 cm. Door de overige omstandigheden, inclusief bedhoogte (12 cm), hetzelfde te houden wordt de hoeveelheid waterijzerkorrels, en hiermee de  $H_2S$  adsorptiecapaciteit, met een factor van ca. 3,0 (2,87) verkleind. De contacttijd wordt hiermee met eenzelfde factor verkleind.

### *Toelichting aanpassingen*

- De verwachting is dat de (kortere) contacttijd nog steeds (meer dan) voldoende is voor initieel volledige adsorptie en/of reactie van de  $H_2S$  met het ijzer in de korrels.
- Met de verwachte (kleinere) runtime zijn veel sneller experimenten uit te voeren.
- Het gewijzigde bedvolume maakt het mogelijk desgewenst meer experimenten uit te voeren met de beschikbare hoeveelheid granulair waterijzer met korrelgrootte 3,2 - 4 mm.
- Te verwachten is dat door de aanpassingen de doorslagcurve wat 'afvlakt': het verloop van de gemeten concentratie  $H_2S$  in het uitgaande gas uitgezet tegen de tijd wordt geleidelijker.

### **Proefopzet start-up experiment 2**

Het experiment is uitgevoerd met de volgende karakteristieken:

- Materiaal: waterijzerkorrels met korrelgrootte 3,2 - 4 mm en stortgewicht van 0,582 kg/l.
- Kolom diameter: 1,77 cm.
- Hoogte bed: 12 cm.
- Bedvolume: 0,030 l (17,5 gram)
- Gasdebiet: 20 l/uur.
- Concentratie  $H_2S$  ingaand gas: 102 ppm.

Door het  $H_2S$ -gehalte van het uitgaande gas uit de kolom te meten en te volgen in de tijd, wordt de doorslagcurve bepaald.

### *Resultaat start-up experiment 2*

Omdat na circa 2 uur nog geen  $H_2S$  is gemeten in het uitgaande gas van de kolom is het experiment vroegtijdig gestopt. Opnieuw is er een front en duidelijke zwartkleuring zichtbaar in de onderste circa 10% van het filterbed.

### *Discussie start-up experiment 2*

Ondanks het verkleinen van het bedvolume met waterijzerkorrels met een factor 2,87 is de runtime nog (steeds veel) te lang.

### *Conclusie start-up experiment 2*

Op basis van de resultaten van start-up experiment 2 is geconcludeerd dat een verkleining van de contacttijd door het bedvolume te verkleinen met een factor 3 (2,87) niet leidt tot een runtime om in een acceptabele periode de doorslagcurve van  $H_2S$  te kunnen bepalen.

### *Aanpassingen en vervolg:*

- De start-up experimenten kunnen beter bij een (veel) hogere concentratie  $H_2S$  in het gas uitgevoerd worden, bijvoorbeeld 10.000 ppm. Combinatie met de resultaten uit hoofdstuk 3 en paragraaf 4.2 leidt tot de keuze om een  $H_2S$ -gehalte van 5.000 ppm te hanteren in de experimenten.
- Om de contacttijd verder te beperken wordt de kolom met een diameter van 1,77 cm vervangen door een glazen kolom met een interne diameter van 1,2 cm.
- Om meer inzicht te verwerven in de kinetiek van het adsorptie- en reactieproces van  $H_2S$  en de waterijzerkorrels, is het nodig de conversiegraad (de fractie  $H_2S$  die adsorbeert aan de waterijzerkorrels) te bepalen bij verschillende contacttijden.

### **Proefopzet bepaling contacttijd**

De contacttijd, nodig om  $H_2S$  te adsorberen en/of te laten reageren met het ijzer(hydr)oxide van de waterijzerkorrels, is bepalend voor het bed- en reactorvolume en daarmee ook voor de labschaal experimenten. Om de minimaal benodigde contacttijd te bepalen, wordt het  $H_2S$  gehalte gemeten in- het uitgaande gas bij verschillende gasdebieten bij dezelfde concentratie  $H_2S$  ingaande de kolom.

Het experiment wordt uitgevoerd met de volgende karakteristieken:

- Materiaal: waterijzerkorrels met korrelgrootte 3,2 - 4 mm en stortgewicht van 0,582 kg/l.
- Kolom diameter: 1,2 cm.
- Inhoud opstelling: 81,6 ml.
- Hoogte bed: 7,6 cm.
- Bedvolume: 8,6 ml (= 5 gram).
- Gasdebiet: 20, 15, 10 en 5 l/uur.
- Concentratie  $H_2S$  ingaand gas: 5.000 ppm.

Als de runtime van een test de duur van een werkdag overschrijdt, dan wordt de proef tijdelijk gestopt door:

- Stop zetten gasdebiet  $H_2S$ .
- Opstelling doorblazen met  $N_2$ -gas totdat geen  $H_2S$  meer gemeten wordt in het gas uitgaand kolom.

Na stilstand gedurende een test, wordt de test als volgt hervat:

- Het  $H_2S$  gasdebiet weer op juiste waarde in te stellen (en daarop het  $N_2$  debiet aan te passen/stoppen).

- Vanaf dat moment de tijd weer te noteren en de H<sub>2</sub>S concentratie van het uitgaande gas te monitoren.

TABEL 12-1 INSTELLINGEN BEPALEN BENODIGDE CONTACTTIJD.

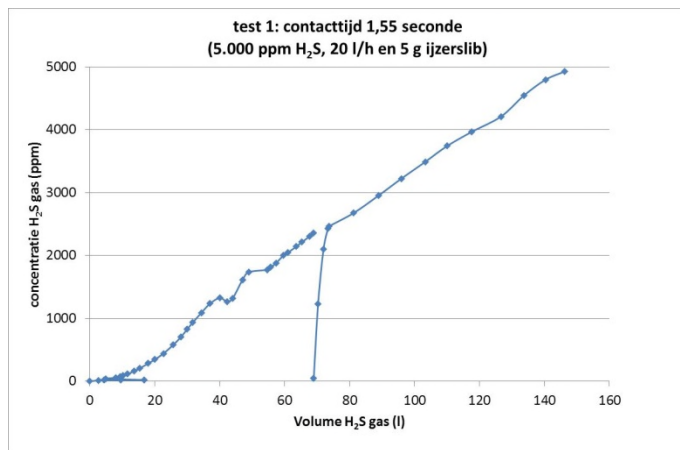
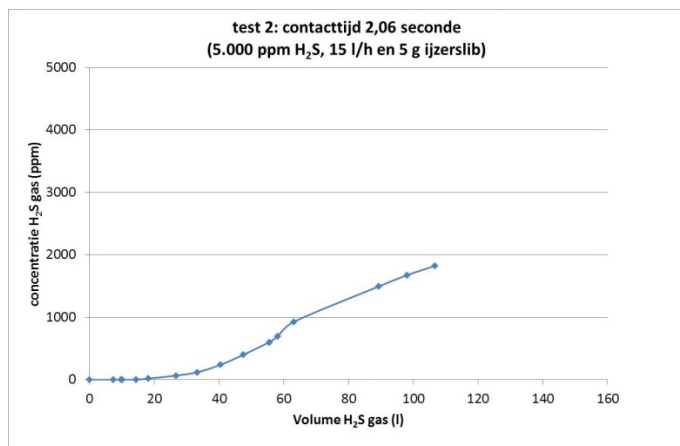
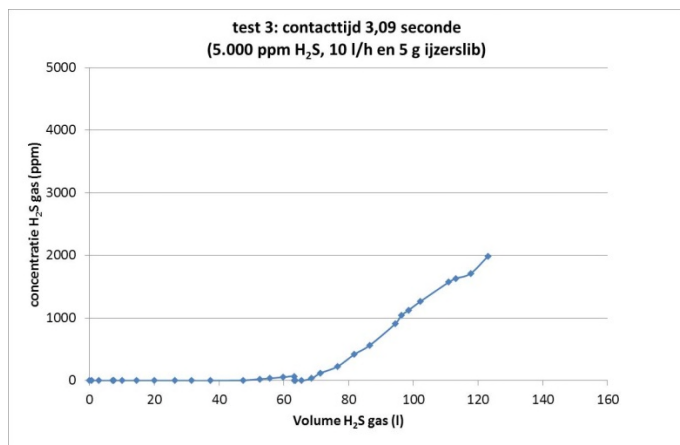
Test	Debiet H <sub>2</sub> S-mengsel (l/uur)	H <sub>2</sub> S ingaand kolom (ppm)	Berekende contacttijd (seconden)
1	20	5.000	1,55
2	15	5.000	2,06
3	10	5.000	3,09
4	5	5.000	6,19

Het verloop van het H<sub>2</sub>S-gehalte wordt gevolgd in de tijd. Als H<sub>2</sub>S is gedetecteerd in het uitgaande gas (doorslag) en de uitgaande H<sub>2</sub>S concentratie voor langere tijd (> ca. 15 minuten) stabiel is wordt de test gestopt. Ook als de conversiegraad is gedaald naar 0% en de in- en uitgaande concentratie H<sub>2</sub>S daarmee (vrijwel) gelijk zijn, wordt de test gestopt.

#### *Resultaten contacttijd*

Het resultaat van de testen uitgevoerd om de minimaal benodigde contacttijd te bepalen zijn weergegeven in de volgende figuren (Figuur 12-2 t/m Figuur 12-4).

Gezien het resultaat van de testen 1, 2 en 3 om de optimale (minimaal benodigde) contacttijd te bepalen, heeft test 4 geen meerwaarde en is derhalve niet uitgevoerd.

FIGUUR 12-2 H<sub>2</sub>S UITGAANDE KOLOM UITGEZET TEGEN HET GEDOSEERDE GASVOLUME DD. 21-09-2015.<sup>3</sup>FIGUUR 12-3 H<sub>2</sub>S UITGAANDE KOLOM UITGEZET TEGEN HET GEDOSEERDE GASVOLUME DD. 7-10-2015.<sup>3</sup>FIGUUR 12-4 H<sub>2</sub>S UITGAANDE KOLOM UITGEZET TEGEN HET GEDOSEERDE GASVOLUME DD. 28-09-2015.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> De absolute waarde van H<sub>2</sub>S metingen van na 22 september 2015 zijn mogelijk niet geheel correct ten gevolge van een afwijkende sensor.

### Discussie bepaling contacttijd

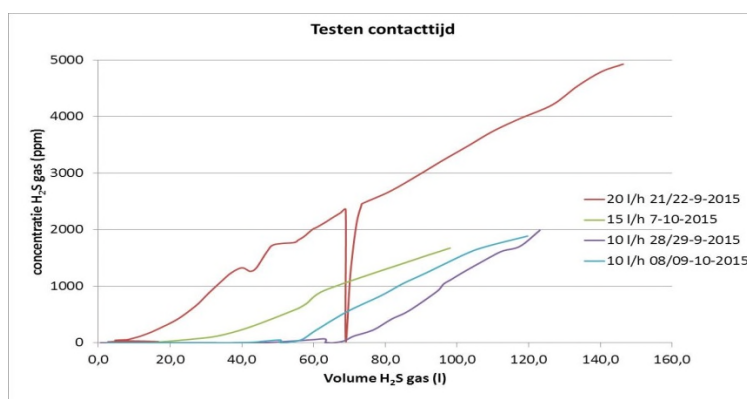
In de grafieken is een 'terugval' naar 0 ppm H<sub>2</sub>S in het gas uitgaande kolom waarneembaar voor dagen waarop de test is onderbroken. Deze terugval is het gevolg van de werkwijze bij het onderbreken van de test aan het einde van de werkdag. Net als bij opstart wordt bij doorstart aanvankelijk een conversiegraad geregistreerd van 0% (0 ppm H<sub>2</sub>S in uitgaande gas), omdat het gedoseerde H<sub>2</sub>S gas de gasmeter nog niet bereikt heeft en de opstelling nog gevuld was met N<sub>2</sub>.

Bij een contacttijd van 1,55 seconden (Test 1: gasdebiet 20 l/u) vindt na minder dan 5 minuten doorslag plaats van H<sub>2</sub>S. Dit wordt mogelijk veroorzaakt doordat de contacttijd kleiner is dan de tijd nodig voor adsorptie en/of reactie. Gezien het verloop van de grafiek vindt er mogelijk wel adsorptie plaats, maar is de contacttijd te kort voor reactie van zwavel met ijzer, waardoor adsorptieplaatsen weer beschikbaar zouden komen om een nieuwe adsorptie verbinding aan te gaan.

In test 2, met een contacttijd van 2,06 seconden, vindt na ca. 1 uur doorslag plaats. Pas in test 3, met een gasdebiet van 10 l/u en een contacttijd van 3,09 seconden, blijkt dat de tijd tot doorslag significant vergroot is tot ca. 5 a 7 uur. Blijkbaar is deze contacttijd voldoende groot. De contacttijd ten opzichte van test 1 is 2 keer zo lang terwijl de tijd tot doorslag (veel) meer dan 2 keer zo groot is. Dit duidt erop dat er naast adsorptie ook reactie heeft plaatsgevonden, waardoor er weer adsorptieplekken beschikbaar zijn gekomen en daarmee doorslag wordt uitgesteld.

### Opmerking

De gasmeter heeft vanaf 22 september 2015 mogelijk een te laag gehalte H<sub>2</sub>S in het uitgaande gas gemeten, ten gevolge van een afwijkende sensor. Dit heeft geen invloed op de verstreken tijd bepaald tot doorslag. Mogelijk zijn te lage absolute waarden bepaald, waardoor het verloop van de curve na eerste doorslag vertekend is. De gasmeter is eind 2015 voorzien van een nieuwe sensor en opnieuw gekalibreerd door de leverancier. Tevens is de proefopstelling aangepast zodat er alleen uitgaand gas door de gasmeter werd geleid ten tijde van een meting.



FIGUUR 12-5 CONTACTTIJD TESTEN 1, 2 EN 3, AANGEVULD MET EERSTE METINGEN MET DEZELFDE INSTELLINGEN VAN 8-10-2015.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> De absolute waarde van H<sub>2</sub>S metingen van na 22 september 2015 zijn mogelijk niet geheel correct ten gevolge van een afwijkende sensor.



### *Conclusie contacttijd*

Uit Figuur 12-5 volgt dat ten gevolge van de kinetiek van het adsorptie- en reactieproces van  $H_2S$  en het ijzer(hydr)oxide in de waterijzerkorrels, een minimale contacttijd van 3,09 seconden aangehouden moet worden. Hierbij is een tijd tot eerste doorslag gevonden van 5 à 7 uur. De proefopstelling zal in volgende testen en experimenten bedreven worden met een gasdebiet van 10 liter per uur.

Gedurende een onderbreking van het experiment kan geadsorbeerd  $H_2S$  mogelijk reageren met ijzer, waardoor weer adsorptie plaatsen vrijkomen die opnieuw beschikbaar zijn voor adsorptie.

### **Proefopzet bepaling adsorptiecapaciteit**

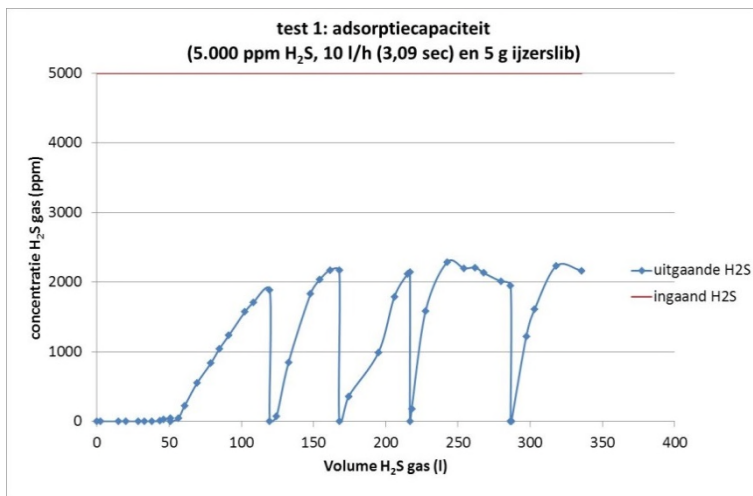
Om de maximale adsorptiecapaciteit van de waterijzerkorrels te kunnen bepalen voor  $H_2S$  is het nodig een volledige doorbraakcurve te bepalen. Om deze curve te bepalen wordt gebruikt gemaakt van dezelfde proefopstelling als voor het bepalen van de contacttijd, waarbij het experiment pas wordt gestopt als de in- en uitgaande concentraties langere tijd gelijk zijn. De conversiegraad is dan gedaald naar 0% en er vindt geen aanvullende adsorptie van  $H_2S$  meer plaats. Dezelfde (her)start en stop procedure wordt gehanteerd als bij het bepalen van de contacttijd.

Het experiment wordt uitgevoerd met de volgende karakteristieken:

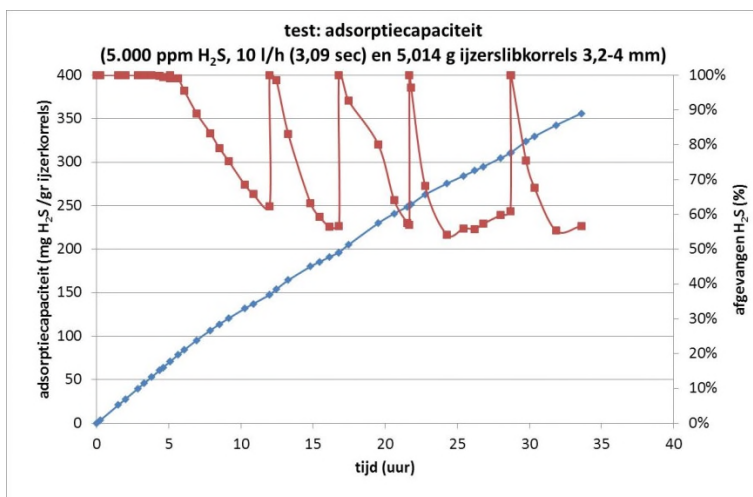
- Materiaal: waterijzerkorrels met korrelgrootte 3,2 - 4 mm en stortgewicht van 0,582 kg/l.
- Kolom diameter: 1,2 cm.
- Hoogte bed: 7,6 cm.
- Bedvolume: 8,6 ml (= 5 gram).
- Gasdebiet: 10 l/uur.
- Concentratie  $H_2S$  ingaand gas: 5.000 ppm.
- Contacttijd: 3,09 seconden

### *Resultaten bepalen adsorptiecapaciteit*

Het verloop van het gehalte  $H_2S$  in het gas uitgaand de kolom is als functie van het gedoseerde gasdebiet, en daarmee de doorlooptijd, weergegeven in Figuur 12-6.



FIGUUR 12-6 H<sub>2</sub>S IN- EN UITGAANDE KOLOM UITGEZET TEGEN HET GEDOSEERDE GASVOLUME TER BEPALING ADSORBTIECAPACITEIT DD. 08-10-2015.<sup>5</sup>



FIGUUR 12-7 ADSORPTIECAPACITEIT EN CONVERSIEGRAAD VAN DE WATERIJZERKORRELS.<sup>5</sup>

#### Conclusie adsorptiecapaciteit en conversiegraad

Uit Figuur 12-7 blijkt dat na 40 uur de maximale adsorptiecapaciteit nog niet is bereikt. Na circa 6 uur daalt de conversiegraad - het percentage H<sub>2</sub>S dat wordt verwijderd - richting de 60%. Na doorstart wordt aanvankelijk alle H<sub>2</sub>S weer geadsorbeerd om vervolgens richting een conversiegraad van 50% te gaan, maar lager wordt niet bereikt. Dit patroon herhaalt zich in de tijd. Dit zou erop duidend dat de waterijzerkorrels oneindig vaak H<sub>2</sub>S zouden kunnen adsorberen met mogelijk reactie van zwavel met ijzer.

<sup>5</sup> De absolute waarde van H<sub>2</sub>S metingen van na 22 september 2015 zijn mogelijk niet geheel correct ten gevolge van een afwijkende sensor.

*Naschrift:*

Zoals eerder in Bijlage IV reeds is opgemerkt heeft de gasmeter vanaf 22 september 2015 een te lage concentratie  $H_2S$  in het uitgaande gas gemeten, ten gevolge van een afwijkende sensor. Dit verklaard ook het verloop van de curve in Figuur 12-7.