
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7907408**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het winnen van energie uit brandstoffen van lage kwaliteit.**
- ⑤1 Int.Cl³: C02F11/08.
- ⑦1 Aanvrager: Sterling Drug Inc. te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7907408.
- ②2 Ingediend 5 oktober 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 12 oktober 1978.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 950853 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 15 april 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het winnen van energie uit brandstoffen van lage kwaliteit.

De uitvinding heeft betrekking op het winnen van energie door middel van een nieuwe combinatie van vochtige oxidatie en biologische vergassing van organisch materiaal.

Door de afname in de wereldvoorraad brandstoffen van hoge kwaliteit, zoals aardgas en aardolie, bestaat behoefte aan de ontwikkeling van bronnen van in grote hoeveelheden voorkomende fossiele brandstoffen, zoals steenkool, ligniet en turf, alsmede gemakkelijk aan te vullen brandstoffen, die gewoonlijk worden aangeduid als "biomassa". De uitdrukking "biomassa" omvat materialen zoals plantaardig materiaal, resten van gewassen, dierlijke mest voor de landbouw, stadsafval en rioolslib.

Er bestaan moeilijkheden voor wat betreft de direkte toepassing van de bovengenoemde brandstoffen. Deze brandstoffen bevatten in het algemeen water, hetgeen een doelmatige verbranding moeilijk maakt. Verder geeft de direkte verbranding van deze materialen verontreinigingsproblemen.

Twee voorgestelde methoden om enige van deze problemen op te heffen of te verminderen, zijn de vochtige oxidatie (zoals bijv. beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.100.730), en een methode die in het algemeen bekend staat als biologische vergassing of anaërobe vertering, waarbij ten minste een deel van het organische materiaal wordt omgezet in een "schone" gasvormige brandstof.

Deze twee methoden hebben beide nadelen. Bij de vochtige oxidatie is de bruikbare energie aanwezig in een gasstroom die zich op betrekkelijk lage temperatuur bevindt daar de vochtige oxidatie beperkt is tot de kritische temperatuur van water. Volgens bekende thermodynamische principes leidt deze temperatuurbeperving tot een beperking in de doelmatigheid van de energiewinning. Tevens verkrijgt men een onvermijdelijk, zij het gering vloeibaar effluent uit het vochtige oxidatie-systeem.

De biologische vergassing geeft op zijn best een omzetting van circa 50 % van het organische materiaal in gasvormige brandstof, terwijl er een résidu gevormd wordt dat verwijderd dient te worden.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.256.179 beschrijft een werkwijze voor het behandelen van rioolwater, waarbij rioolslib wordt onderworpen aan anaërobe vertering gevolgd door vochtige oxidatie; hierbij wordt de vochtige oxidatie zodanig geregeld dat een verlaging van de chemische zuurstofbehoefte (COD) van minder dan 55% bewerkstelligd wordt.

Het doel van deze werkwijze is primair het verwijderen van afval en niet de winning van energie. Bij de werkwijze volgens dit Amerikaanse octrooischrift wordt de vochtige oxidatie bij voorkeur bij temperaturen van 120°-165° C uitgevoerd, waardoor een aanzienlijke hoeveelheid resterende

organische vaste stof verschaft wordt in het geoxideerde mengsel, waaruit vervolgens vaste stof wordt afgescheiden door bezinken of filtreren. De verkregen vloeibare fase wordt hierna gerecirculeerd naar de anaerobe vertering.

5 Het Amerikaanse octrooischrift 3.060.118 heeft betrekking op de vochtige oxidatie van rioolslib ter verlaging van de chemische zuurstofbehoefte van het slib met 60-85 %. De vochtige oxidatie wordt vooraf gegaan door een slibbezinking waarbij anaerobe of anaerobe vertering kan worden toegepast. Het door de vochtige oxidatie verkregen effluent wordt teruggevoerd
10 naar de slibbezinking om als voedingsmateriaal voor de micro-organismen te dienen. Het Amerikaanse octrooischrift 3.256.179 vermeldt (kolom 1, regels 64-70) dat het systeem van het Amerikaanse octrooischrift 3.060.118 goed functioneert wanneer de biologische behandeling anaerob, maar dat het effluent van de vochtige oxidatie van het laatstgenoemde Amerikaanse octrooischrift
15 een betrekkelijk slecht voedingsmedium voor verterende (digerende) organismen is.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.010.098 beschrijft een werkwijze voor het behandelen van vast afvalmateriaal en rioolslib, waarbij men het slib aan vochtige oxidatie onderwerpt ter verlaging van de chemische zuurstofbehoefte met 50-85 %, en vervolgens de vaste stof uit de vochtige oxidatie combineert met het oorspronkelijke vaste afvalmateriaal en de bij elkaar gevoegde vaste stoffen onderwerpt aan pyrolyse onder niet-oxiderende omstandigheden. Het slib kan vóór de vochtige oxidatie worden onderworpen anaerobe of anaerobe digereering (vertering).

25 Het Amerikaanse octrooischrift 3.959.125 beschrijft een werkwijze voor de warmtebehandeling van rioolslib bij 65°-150° C zonder toevoeren van lucht, gevolgd door biologische, anaerobe en/of anaerobe digereering, onder verkrijging van een tot vloeien in staat zijnd slib dat geschikt is om op het land verdeeld te worden.

30 In een artikel van Roger T. Haug, David C. Stukey, James M. Gossett en Perry L. McCarty, "Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges", Journal of Water Pollution Control Federation, januari 1978, bladzijden 73-85, wordt het effect beschreven van de thermische voorbehandeling van rioolslib (bij voorkeur bij 175° C);
35 bij de hierna volgende anaerobe digereering wordt geen lucht toegevoerd. In het geval van geactiveerd slib werd de vorming van gas uit het digereringsproces aanzienlijk verbeterd.

Volgens de werkwijze van de uitvinding wordt energie gewonnen door organisch materiaal met water te mengen onder vorming van een brij, de brij

aan vochtige oxidatie te onderwerpen waarbij meer dan 55 gram/liter van de chemische zuurstofbehoefte van de brij wordt geoxideerd, de door de vochtige oxidatie verkregen brij te scheiden in een vaste as en een zich hier boven bevindende vloeistoffase, de vloeistoffase te onderwerpen aan biologische vergassing, het aan biologische vergassing onderworpen materiaal te scheiden in een effluent en een vast residu, en thermische of mechanische energie uit de vochtige oxidatie een brandstofgas als energiebron uit de biologische vergassing te winnen.

Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm wordt tenminste een deel van het effluent en/of het vaste residu uit de biologische vergassing gerecirculeerd naar één of meer voorafgaande punten in het proces.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de bijgevoegde tekening die een schematische weergave van voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding is.

15 Het organische materiaal 1 wordt opgeslibd met water en men onderwerpt de verkregen brij aan vochtige oxidatie (2) waarbij meer dan circa 55 gram/liter van de chemische zuurstofbehoefte verwijderd wordt. Vervolgens wordt het geoxideerde effluent onderworpen aan gebruikelijke anaërobe digestie (vertering) in een biologische vergassingsinrichting 3. De inhoud van de biologische vergassingsinrichting wordt overgebracht naar een bezinkingsinrichting 4 en gescheiden in een vast residu en vloeibaar effluent. Men verkrijgt energie in de vorm van een heet gasvormig effluent uit de vochtige oxidatie en brandstofgas (methaan, enz.) uit de biologische vergassingsinrichting. Men kan een doelmatigere energiewinning bereiken door de produkten uit de biologische vergassingsinrichting te recirculeren. Het vaste residu kan worden gerecirculeerd (5) naar de reactor waarin de vochtige oxidatie plaatsvindt. Het vloeibare effluent kan worden gerecirculeerd naar de oorspronkelijke brij van organisch materiaal ter verschaffing van voedingsstoffen voor de biomassa (6) of naar de vochtige oxidatie (7) of naar het geoxideerde effluent vóór de biologische vergassing (8). Op deze wijze wordt een maximale hoeveelheid van de chemische zuurstofbehoefte omgezet in bruikbare energie. Desgewenst kan een deel van de in de biologische vergassingsinrichting gevormde gasvormige brandstof in het vochtige oxidatiesysteem worden toegepast teneinde de doelmatigheid van dit systeem te verhogen.

De vochtige oxidatie vindt bij voorkeur plaats bij een temperatuur tussen circa 200° C en circa 300° C en een druk die voldoende is om een aanzienlijk deel van het water in de vloeibare fase te houden, gedurende een tijd die voldoende is om een verwijdering van meer dan circa 55 gram/liter

van de chemische zuurstofbehoefte te bewerkstelligen.

Het organische materiaal dat als uiteindelijke bron voor de energiewinning dient, kan iedere brandstof van lage kwaliteit zijn, bijv. een fossiele brandstof zoals steenkool, ligniet of turf of biomassa verkregen uit plantaardig materiaal of micro-organismen, waaronder dierlijke mest en rioolslib. Bij gebruik van biomassa kan geschikt een variatie van de onderhavige werkwijze worden toegepast, waarbij het effluent uit de biologische vergassing gebruikt wordt als voedingsmateriaal voor de biomassa, waardoor een verder brandstofmateriaal in een cyclisch proces wordt gevormd.

Er zijn vele verschillen tussen de werkwijze volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.256.179 en de werkwijze volgens de uitvinding, maar het meest significante verschil is dat volgens het Amerikaanse octrooischrift de werkwijze beperkt wordt tot een verlaging van de chemische zuurstofbehoefte van het slib met minder dan 55 % gedurende de vochtige oxidatie. De mate van oxidatie, uitgedrukt als het percentage verlaging van de chemische zuurstofbehoefte, is geschikt voor het vergelijken van vochtige oxidaties van dezelfde soort materialen, in het geval van het Amerikaanse octrooischrift gedigereerd rioolslib. Deze wijze van uitdrukken is echter dubbelzinnig en onnauwkeurig wanneer verschillende soorten uitgangsmaterialen voor de vochtige oxidatie vergeleken worden. Zo leidt bijv. bij de vochtige oxidatie van een verdund industrieel afvalmateriaal met een chemische zuurstofbehoefte van 10 gram/liter een oxidatie van 55 % tot de verwijdering van slechts 5,5 gram/liter van de zuurstofbehoefte. Een zodanige vochtige oxidatie van een sterkepulpvormende afvalvloeistof met een COD-waarde van 180 gram/liter dat 55 % van de chemische zuurstofbehoefte verwijderd wordt, leidt tot de verwijdering van 99 gram/liter van de chemische zuurstofbehoefte. Gedigereerd slib kan gekarakteriseerd worden als een materiaal met een chemische zuurstofbehoefte (COD) van een minimum van circa 30 gram/liter tot een maximum van circa 100 gram/liter. Derhalve kan de beperking volgens het bovengenoemde Amerikaanse octrooischrift van minder dan 55 % verwijdering van de chemische zuurstofbehoefte ook worden uitgedrukt als een COD-verwijdering van minder als 55 gram/liter. Deze waarde kan worden vergeleken met vochtige oxidatie in het algemeen, die niet beperkt is tot de toepassing voor gedigereerd rioolslib.

De uitvinding wordt nader toegelicht in de onderstaande Voorbeelden.

Voorbeeld I

Men bereidde een mengsel van 60 ton steenkool en 40 ton vaste stof van rioolslib in de vorm van een brij. De steenkool bezat een warmteinhoud

7907408

van 23.260 kJ per kg en het vaste rioolslib van circa 13.960 kJ per kg. De brij bevatte 760 ton water en 147,4 ton COD, d.w.z. de COD-waarde van de brij bedroeg 180 gram/liter. De brij werd aan een zodanige vochtige oxidatie onderworpen dat 150 gram/liter van de chemische zuurstofbehoefte 5 verwijderd werd. Voor het uitvoeren van deze vochtige oxidatie voerde men circa 530 ton lucht toe. In het effluent van de eenheid voor de vochtige oxidatie resteerde 30 gram/liter chemische zuurstofbehoefte. Uit de eenheid voor de vochtige oxidatie verwijderde men 20 ton as samen met 20 ton water. De resterende brij, die naar de biologische vergassingsinrichting werd ge- 10 voerd, bezat een chemische zuurstofbehoefte van circa 33 gram/liter. In de biologische vergassingsinrichting werd 80 % van deze chemische zuurstofbehoefte door anaërobe digestering verwijderd. 70 % van de chemische zuurstofbehoefte werd omgezet in gasvormige brandstof. Men won circa 75 % van de warmte van de vochtige oxidatie als bruikbare energie, zodat met het gehele 15 systeem circa $1108 \cdot 10^6$ kJ uit de eenheid voor de vochtige oxidatie en circa $207 \cdot 10^6$ kJ als brandstofwaarde in de gasvormige brandstof uit de vergassingsinrichting werden gewonnen.

Wanneer bij de onderhavige werkwijze tenminste een deel van het organische materiaal biomassa, ^{is} is het mogelijk in het effluent uit de biologische vergassingsinrichting aanwezige anorganische voedingsstoffen, zoals 20 stikstof, fosfor, kalium en sporen mineralen, die nodig zijn voor de groei van de biomassa en verwijderd worden uit het biomassa producerende systeem in de biomassa zelf te winnen en te recirculeren. Volgens een aspect van de uitvinding kunnen deze materialen tenminste partieel gerecirculeerd worden 25 naar het biomassa producerende systeem.

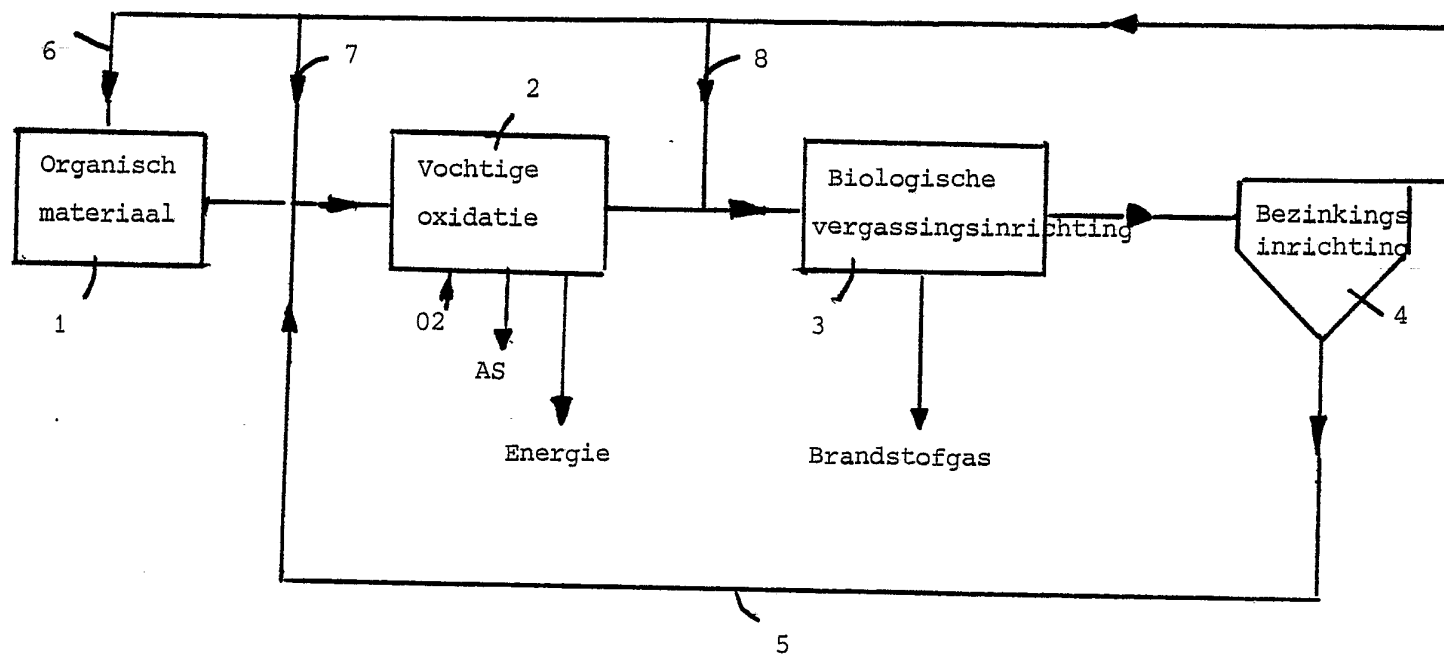
Voorbeeld II

Men mengde circa 39010 kg organisch materiaal met circa 15640 kg water onder vorming van een brij met 20 % vaste stoffen, met een chemische zuurstofbehoefte van circa 300 gram/liter. Deze brij werd op de in Voorbeeld 30 I beschreven wijze onderworpen aan vochtige oxidatie en biologische vergassing. Bij de vochtige oxidatie werden 120 gram/liter chemische zuurstofbehoefte geoxideerd, hetgeen leidde tot de produktie van circa $506 \cdot 10^6$ kJ bruikbare energie wanneer men een rendement van 75 % aanneemt. Het effluent uit de vochtige oxidatie was een 12 %'s brij met een COD-waarde van circa 35 180 gram/liter. Deze brij werd verdund tot een COD-waarde van circa 60 gram/liter ter verkrijging van een geschikter materiaal voor de biologische vergassing. In de biologische vergassingsinrichting werd 80 % van de chemische zuurstofbehoefte verwijderd, waarbij 75 % van de chemische zuurstofbehoefte

werd omgezet in gasvormige brandstof. Men voerde het effluent uit de biologische vergassingsinrichting naar een bezinkingsinrichting; de vloeistoffase boven de vaste stof werd gerecirculeerd ter verdunning van het naar de biologische vergassingsinrichting gevoerde materiaal. Overmaat van deze
5 vloeistof kan ook gerecirculeerd worden naar de reaktor voor de vochtige oxidatie. De bezonken vaste stof werd gerecirculeerd naar de eenheid voor de vochtige oxidatie.

C O N C L U S I E S :

1. Werkwijze voor het winnen van energie, met het kenmerk, dat men organisch materiaal met water mengt onder vorming van een brij, de brij onderwerpt aan vochtige oxidatie waarbij meer dan circa 55 gram/liter van de chemische zuurstofbehoefte van de brij wordt geoxideerd, de na de vochtige oxidatie verkregen brij scheidt in een vaste as en zich daar boven bevindende vloeistoffase, de vloeistoffase onderwerpt aan biologische vergassing, het aan biologische vergassing onderworpen materiaal scheidt in een effluent en een vast residu, en bruikbare thermische of mechanische energie uit de vochtige oxidatie en brandstofgas als energiebron uit de biologische vergassing wint.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men tenminste een deel van het effluent en/of het vaste residu uit de biologische vergassing recirculeert naar de vochtige oxidatie.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat men als tenminste een deel van het organische materiaal micro-organismen bevattende biomassa gebruikt en tenminste een deel van het effluent uit de biologische vergassing recirculeert naar de oorspronkelijke brij van organisch materiaal in water ter bevordering van de vorming van biomassa.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk dat men tenminste een deel van het effluent uit de biologische vergassing recirculeert naar de geoxideerde vloeistoffase vóór de biologische vergassing.



7907408