

Smelten van biomassa-reststromen en afval tot (duurzame) energie en grondstoffen

Een onderzoek naar mogelijke brandstofmengsels
en een smeltervoorontwerp

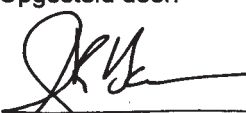
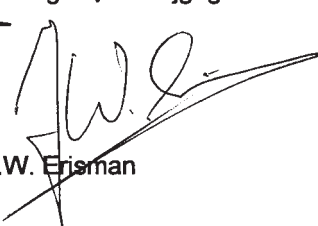
A.R. Boersma (ECN)

J.R. Pels (ECN)

A.B.J. Oudhuis (ECN)

J.P. Lotens (SCS)

ECN-C--06-013

Revisies		
A		
B		
Opgesteld door:  A.R. Boersma	Goedgekeurd/vrijgegeven door:  J.W. Erisman	ECN Biomassa, Kolen & Milieuonderzoek
Geverifieerd door:  J. Beesteheerde		

Verantwoording

Het onderhavige project is uitgevoerd door het Energieonderzoekscentrum Nederland (ECN) en Solid Chemical Solutions (SCS). Het project is financieel ondersteund door SenterNovem in het kader van het subsidieprogramma Duurzame Energie in Nederland (DEN).

ECN projectnummer: 7.5266
SenterNovem contractnummer: 2020-03-12-14-004

Contactgegevens

	ECN	SCS
Contactpersoon	ir A.R. Boersma MTD boersma@ecn.nl 0224-56 82 46	dr ir J.P. Lotens scs.janlotens@wxs.nl 0566-62 07 12

Abstract

After conversion of biomass containing and biomass feedstocks (into energy) by e.g. combustion or gasification the mineral content in the form of ashes or char has to be disposed of. This can both be problematic and costly. A possible solution is a smelter process to produce synthetic basalt, heat and/or electricity. Several possible (biomass) residues have been identified as potential feedstocks in this project.

For these streams (sewage sludge, gasification and combustion ashes) calculations on melt characteristics (e.g. viscosity and liquidus temperature) have been performed. Mixtures of the feedstocks have been prepared and lab-scale smelting tests carried out. From the samples the most promising materials have been analysed by XRD and SEM. Furthermore, a preliminary process design, including mass- and energy balances, has been made for a commercial facility having a capacity of 25,000 ton/a.

It is concluded that with a careful selection of the feedstock mixture, it seems technically possible to produce synthetic basalt that meets the requirements for building applications. The composition of the product can be well predicted from the composition of the feedstocks. The produced materials have a good micro-crystalline structure, required for basalt. The economics of the process have not been studied in this project.

Keywords

Afval, biomassa, smelten, vergassingsas, verbrandingsas, rioolslib

Inhoud

Lijst van tabellen	4
Lijst van figuren	4
Samenvatting	5
1. Inleiding	7
1.1 Achtergrond	7
1.2 Principe smelterproces	7
1.3 Probleemstelling	8
1.4 Doelstelling	8
1.5 Werkwijze	8
1.6 Resultaatsverwachting	9
1.7 Leeswijzer	9
2. Inventarisatie reststromen	10
2.1 Inleiding	10
2.2 Ontwikkelingen afval in Nederland	10
2.3 Selectie reststromen voor berekeningen en testen	13
2.4 Conclusies	14
3. Selectie mengsels	15
3.1 Inleiding	15
3.2 Samenstelling smelervoedingen	15
3.3 Berekeningen slakeeigenschappen	17
3.4 Keuze mengsels en experimentele condities	18
3.5 Mengsels	19
3.6 Kristallisatiegedrag	20
3.7 Conclusies	23
4. Laboratoriumtesten	24
4.1 Inleiding	24
4.2 Synthese smeltmonsters	24
4.3 Analyse-resultaten	26
4.4 Conclusies	34
5. Procesontwerp	36
5.1 Inleiding	36
5.2 Ontwerpbasis	36
5.3 PFD's	36
5.4 Aanvoer en opslag grondstoffen (Sectie 100)	36
5.5 Smelter (Sectie 200)	37
5.6 Droge gasreiniging (Sectie 400)	39
5.7 Natte gasreiniging (Sectie 500)	40
5.8 Waterzuivering (Sectie 300)	41
6. Massa- en energiebalansen	42
6.1 Inleiding	42
6.2 Aannames	42
6.3 Resultaten	42
6.4 Conclusies	44
7. Conclusies	46
8. Referenties	48
Bijlage A Inventarisatie analysemogelijkheden met betrekking tot smelt- en uitgangsmaterialen	49
Bijlage B Te analyseren anorganische elementen in het Bouwstoffenbesluit protocol in vergelijking met lijstje standaard ICP analyse.	52
Bijlage C Massabalans 50% rioolslib (M) + 50% uitgebrande afval-vergassingsas (R)	53
Bijlage D Massabalans 90% rioolslib (M) + 10% biomassa-vergassings-as (G)	54

Lijst van tabellen

Tabel 2-1	<i>Hoeveelheden gestorte afvalstoffen per afvalcategorie, inclusief Bsb-bouwstoffen</i>	11
Tabel 3-1	<i>Samenstelling van materialen voor de berekening van slakeigenschappen</i>	16
Tabel 3-2	<i>Berekende slakeigenschappen voor de enkelvoudige stromen</i>	18
Tabel 3-3	<i>Te verwachten slakeigenschappen bij mengen van M en G</i>	19
Tabel 3-4	<i>Te verwachten slakeigenschappen bij mengen van M en R</i>	19
Tabel 3-5	<i>Te verwachten slakeigenschappen voor diverse 50/50 mengsels</i>	20
Tabel 4-1	<i>Samenstelling van mengsels</i>	26
Tabel 4-2	<i>Samenstelling van monster in kroes 2, gemeten met SEM</i>	29
Tabel 4-3	<i>Samenstelling van monster in kroes 5, gemeten met SEM</i>	31
Tabel 4-4	<i>Vergelijking tussen samenstelling van synthetisch basalt monsters</i>	34
Tabel 6-1	<i>Hoofdstromen Case I</i>	43
Tabel 6-2	<i>Energiebalans Case I</i>	43
Tabel 6-3	<i>Hoofdstromen Case II</i>	43
Tabel 6-4	<i>Energiebalans Case II</i>	44

Lijst van figuren

Figuur 1-1	<i>Schematische weergave smeltende vergassing</i>	8
Figuur 2-1	<i>Beheer van afval in Nederland</i>	11
Figuur 2-2	<i>Gestort afval in Nederland</i>	11
Figuur 3-1	<i>Stromen G en R vereenvoudigt tot het Al_2O_3-CaO-SiO₂-5%FeO systeem</i>	20
Figuur 3-2	<i>Stromen K en R vereenvoudigt tot het Al_2O_3-CaO-SiO₂-10%FeO systeem</i>	21
Figuur 3-3	<i>Stroom H vereenvoudigt tot het Al_2O_3-CaO-SiO₂-15%FeO systeem</i>	21
Figuur 3-4	<i>Stroom M vereenvoudigt tot het Al_2O_3-CaO-SiO₂-20%FeO systeem</i>	22
Figuur 3-5	<i>Stromen G, K, H, M en R vereenvoudigt tot het Al_2O_3-CaO-SiO₂ systeem</i>	22
Figuur 4-1	<i>Foto van monster uit kroes 5: een mooi microkristallijn synthetisch basalt</i>	28
Figuur 4-2	<i>Foto van monster uit kroes 9: een voorbeeld van een verglazing</i>	28
Figuur 4-3	<i>SEM-foto van de verticale doorsnede van monster uit kroes 2</i>	29
Figuur 4-4	<i>SEM-foto van de verticale doorsnede monster uit kroes 2, nabij bodem van de kroes</i>	29
Figuur 4-5	<i>SEM-foto van horizontale doorsnede van monster uit kroes 5</i>	31
Figuur 4-6	<i>SEM-foto van verticale doorsnede van monster uit kroes 5</i>	31
Figuur 4-7	<i>Diffractogram van monster uit kroes 2</i>	32
Figuur 4-8	<i>Diffractogram van monster in kroes 5</i>	33
Figuur 5-1	<i>Aanvoer en opslag van grondstoffen</i>	37
Figuur 5-2	<i>Smelter</i>	38
Figuur 5-3	<i>Droge gasreiniging</i>	39
Figuur 5-4	<i>Natte gasreiniging</i>	40
Figuur 5-5	<i>Waterzuivering</i>	41

Samenvatting

Een van de mogelijkheden voor de opwekking van (duurzame) energie is het gebruik maken van biomassa (bijvoorbeeld hout en rioolslib) en afval. Bij de winning van energie uit biomassa door vergassing of verbranding blijft in principe een minerale rest over. Zo ontstaat bijvoorbeeld koolstofbevattende vliegashoudstof bij vergassing en digestaat bij vergisting. Indien uitgegaan wordt van biomassa bevattende afvalstromen als input is de kwaliteit van deze restproducten dermate dat ze als afvalstof aangemerkt dienen te worden en tegen hoge kosten moeten worden afgevoerd. Deze restproducten kunnen echter tot hoogwaardige producten zijnde energie en bouwstoffen worden opgewerkt met behulp van smelten.

Het principe van het smelterproces is dat het materiaal op een dusdanige temperatuur wordt gebracht dat de minerale componenten tot smelten worden gebracht. De benodigde energie (warmte) wordt bij voorkeur geleverd door het organische deel van het materiaal. Het gewenste product, een synthetisch basalt, heeft dusdanige eigenschappen dat mogelijk milieubelastende componenten geïmmobiliseerd of verwijderd worden en geen schade meer kunnen aanrichten.

Onbekend is op dit moment of, en zo ja welke (biomassahoudende) reststromen in aanmerking komen om technisch haalbaar verwerkt te worden via de smeltertechnologie. Met name ontbreekt inzicht of het mogelijk is een inputreceptuur te maken die qua samenstelling aan de verwachte eisen voldoet om tot een geschikt bouw materiaal te worden omgezet. Verder is onbekend hoe het proces eruit ziet dat deze stromen kan verwerken. In dat kader is er behoefte aan een voorontwerp van een dergelijke installatie, alsmede een massa- en energiebalans.

Doel van dit project is het doen van een uitspraak over de technische haalbaarheid van het omzetten van biomassahoudende reststromen via een smelterproces tot energie en bouwstof en het maken van een voorontwerp, inclusief massa- en energiebalans.

Hiertoe zijn op basis van reeds aanwezige beschikbaarheidsgegevens mogelijk interessante reststromen in kaart gebracht en is er voor dit project een selectie gemaakt van geschikte stromen. Hierbij is de keuze gevallen op gedroogd rioolslib, biomassaverbrandings- en vergassingsas en as van een (vertrouwelijke) afvalstroom (papierrecycle residu). Van geselecteerde mengsels is het smeltgedrag bij verschillende mengverhoudingen eerst theoretisch bepaald. Theoretisch is o.a. aandacht besteed aan de verwachte viscositeit en het kristallisatiegedrag van de vloeibare slak ontstaan uit samensmelten van de diverse stromen. Op basis van de resultaten van deze berekeningen, is een aantal mengsels geselecteerd voor het uitvoeren van oriënterende smeltexperimenten. Uit deze experimenten is een aantal succesvolle smelten gemaakt, die aan een nadere analyse zijn onderworpen, naast een aantal niet geschikte verglaasde smelten.

Bij de analyse van de smeltresultaten (door middel van visuele inspectie, XRD en SEM) is speciaal gelet op het gedrag van een aantal specifieke biomassa-as en afval gerelateerde elementen zoals fosfor en alkalimetalen. Op basis van de analyses uitgevoerd op de monsters afkomstig van de labschaal testen is geconstateerd dat de meeste monsters microkristallijn zijn, zoals gewenst voor synthetisch basalt. De smeltproducten zijn verder geëvalueerd met het oog op toepasbaarheid bijvoorbeeld als bouwstof. Ten aanzien van de uitloogbaarheid worden geen problemen verwacht. Er mag aan de hand van de resultaten geconcludeerd worden dat een samenstelling van de smelt op hoofdelementen goed berekend kan worden op basis van de chemische analyse van de ingaande brand- en grondstoffen.

Verder zijn de resultaten van de smeltexperimenten vertaald naar een voorontwerp van een commerciële smelterinstallatie. Hiertoe zijn proces flow diagrams opgesteld van de

verschillende processecties voor een capaciteit van 25.000 ton/jaar. De massa- en energiebalansen voor zowel het bedienen van de installatie onder oxiderende als reducerende condities zijn opgesteld waarbij het thermisch vermogen en het rendement zijn berekend. Het geschatte thermische rendement onder oxiderende condities is circa 67%. Onder reducerende condities (smeltend vergassen) is het totaal energetisch rendement ongeveer 85% waarvan 60% van de energetische inhoud in het stookgas zit.

Op basis van de resultaten van dit project kan worden geconcludeerd dat het technische mogelijk lijkt een synthetisch basalt te vormen op basis van biomassa-houdende reststromen. Dit zou daarmee een oplossing kunnen zijn voor deze reststromen. Of het economisch mogelijk is, is op dit moment nog onduidelijk en maakt geen onderdeel uit van deze studie. Dit zal sterk afhangen van de lokale omstandigheden en de prijs en beschikbaarheid van reststromen en de afzet van de producten basalt, warmte en/of elektriciteit.

1. Inleiding

1.1 Achtergrond

Een van de mogelijkheden voor de opwekking van duurzame energie is het gebruik maken van biomassa (bijvoorbeeld hout of rioolslib). In deze richting loopt een groot aantal initiatieven. Bij de winning van energie uit biomassa door vergassing of verbranding blijft in principe een minerale rest als afvalstof over. Zo ontstaat bijvoorbeeld koolstof bevattend vlieggas bij vergassing en digestaat bij vergisting. De kwaliteit van deze restproducten is in het algemeen dermate dat deze slechts als afvalstof aangemerkt dienen te worden en tegen aanzienlijke kosten moeten worden afgevoerd. Deze restproducten, samen met andere afvalstoffen en reststromen, kunnen echter mogelijk tot hoogwaardige producten zijnde energie (warmte en/of elektriciteit) en bouwstoffen worden opgewerkt met behulp van smeltertechnologie. Deze technologie is in dit project het onderwerp van studie.

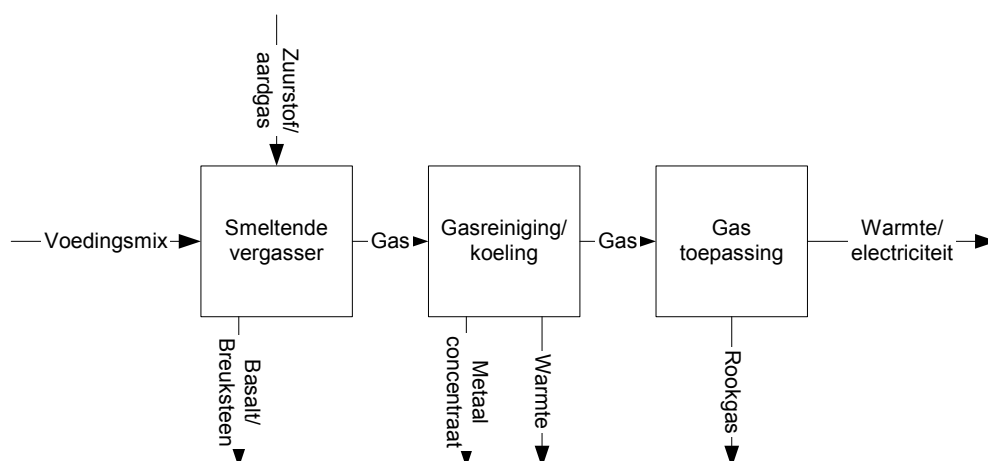
1.2 Principe smelterproces

Het principe van het smelterproces is dat het materiaal op een dusdanig temperatuur wordt gebracht dat de minerale componenten tot smelten worden gebracht. De benodigde energie (warmte) wordt bij voorkeur geleverd door het organische deel van het materiaal. Het gewenste product, een synthetisch basalt, heeft dusdanige eigenschappen dat mogelijk milieubelastende componenten geïmmobiliseerd of verwijderd worden en geen schade meer kunnen aanrichten.

Het verwerken van afvalstromen en het daarmee winnen van (duurzame) energie door middel van een smelter is gebaseerd op principes zoals deze ontwikkeld zijn in de metallurgische industrie. Waar echter in de metallurgische industrie de nadruk (uiteeraard) ligt op het winnen van metalen, zoals bijvoorbeeld zink en lood, uit metaalhoudende grondstoffen, is het hoofddoel van de smeltertechnologie het produceren van energie en een schone, bruikbare bouwstof. Deze laatste dient te voldoen aan de eisen van het Bouwstoffenbesluit en idealiter tevens zodanige bouwysische eigenschappen te hebben dat toepassing als bijvoorbeeld breuksteen of grindvervanger zonder meer mogelijk is. Dit wordt bereikt door adequate selectie van de voedingsstromen aan de smelter, zodanig dat met name de minerale samenstelling geschikt is voor de productie van een basalt-achtig materiaal. De kwaliteit van natuurlijk basalt wordt met name bepaald door de verhouding van Si-, Al-, Fe-, Ca- en Mg-bevattende mineralen. Verder worden er vanuit het proces eisen gesteld aan de minimale calorische waarde van het voedingsmengsel: beneden een verbrandingswaarde van ongeveer 6 MJ/kg is toevoer van extra brandstof noodzakelijk om het smelten mogelijk te maken. Hieronder volgt een beknopte beschrijving van het smelterconcept.

De voeding van het proces wordt toegevoerd aan een met vuurvast materiaal beklede smeltkamer, voorzien van een oxyfuelbrander. Deze gebruikt zuivere zuurstof in plaats van lucht om een hoge verbrandingstemperatuur te garanderen. Na opstarten wordt de brandstoftoevoer (aardgas) naar deze brander afgesloten en wordt de benodigde warmte verkregen door verbranding van de in de smeltermoeding aanwezige brandbare fractie: het organische deel van het voedingsmateriaal. De temperatuur in de smelter wordt gehandhaafd op ongeveer 1400–1500°C. Dit is zodanig hoog dat, met een zeer gering aantal uitzonderingen, aangenomen mag worden dat het voedingsmengsel in zijn totaliteit tot een nieuw thermodynamisch evenwicht zal komen. Dit houdt in dat van het voedingsmengsel alleen de elementsamenstelling van belang is en niet zozeer de chemische verbindingen welke in het voedingsmengsel aanwezig zijn. In de smeltreactor ontstaan dus, bij een juiste bedrijfsvoering, een gesmolten slak en smeltergas. De slak wordt getapt en levert na stollen en afkoelen breuksteen als product.

Het smeltergas bevat vluchtige metalen en als de reactor onder reducerende condities wordt bedreven met een hoog calorische voeding, o.a. koolmonoxide en waterstof. Dit gas is bruikbaar als stookgas voor bijvoorbeeld elektriciteitsopwekking. Bij oxiderende condities met een lage calorische waarde ontstaan er uitsluitend rookgascomponenten. In beide gevallen dient het gas uiteraard gereinigd te worden via o.a. filters en natte wassing. De vluchtige metalen (met name zink en lood) worden in de gasreiniging gewonnen in de vorm van een metaal(zink)concentraat dat bruikbaar is als grondstof voor de secundaire zinkindustrie, terwijl tevens warmte teruggewonnen wordt uit het smeltergas. Het proces staat sterk vereenvoudigd weergegeven (voor het geval van reducerende omstandigheden) in de onderstaande figuur. In het geval van oxiderend bedrijf wordt er een rookgas geproduceerd reeds vanuit de smelter en kan elektriciteit en/of warmte geproduceerd worden door stoomopwekking in een warmtewisselaar in contact met het hete rookgas.



Figuur 1-1 *Schematische weergave smeltende vergassing*

1.3 Probleemstelling

Onbekend is op dit moment of en welke reststromen in aanmerking komen om technisch haalbaar verwerkt te kunnen worden via de smeltertechnologie tot energie en een synthetisch basalt. Met name ontbreekt inzicht of het mogelijk is een voeding te maken die qua samenstelling aan de verwachte eisen voldoet om tot een geschikt bouw materiaal te worden omgezet. Verder is onbekend hoe het proces eruit ziet dat deze stromen kan verwerken. In dat kader is er behoefte aan een voorontwerp van een dergelijke installatie, alsmede een massa- en energiebalans.

1.4 Doelstelling

Doel van dit project is het doen van een uitspraak over de technische haalbaarheid van het omzetten van reststromen via een smelterproces tot energie en bouwstof en het maken van een voorontwerp, inclusief massa- en energiebalans. Als reststromen wordt hier gedefinieerd reststromen van biomassa- of afvalconversieprocessen.

1.5 Werkwijze

Om de bovenstaande doelstelling te realiseren is de volgende werkwijze¹ aangehouden:

- a. Inventarisatie beschikbaarheid reststromen en selecteren van geschikte mengsels;

¹ In het oorspronkelijke projectplan zoals ingediend voor de subsidie-aanvraag was eveneens een economische evaluatie alsmede consortiumvorming opgenomen. Deze bleken niet subsidiabel en maken derhalve geen deel uit van dit project.

- b. Smelttesten met geselecteerde combinaties van reststromen ten behoeve van het voorontwerp van de installatie;
- c. Technische haalbaarheidsanalyse en voorontwerp installatie.

Hieronder volgt een nadere toelichting op de hierboven genoemde onderdelen:

- a. Aanwezige beschikbaarheidsgegevens van reststromen zijn daar waar nodig geactualiseerd. Afhankelijk van beschikbaarheid, samenstelling en economische waarde zijn mogelijkheden om bovengenoemde stromen gezamenlijk te versmelten nader theoretisch worden uitgewerkt. Hierbij is o.a. aandacht besteed aan de te verwachten viscositeit en kristallisatiegedrag van de vloeibare slak ontstaan uit samensmelten van de diverse stromen. Op basis van deze theoretische overwegingen, is een aantal mengsel geselecteerd voor het uitvoeren van oriënterende smeltexperimenten;
- b. Van de in a) geselecteerde mengsels is het smeltgedrag bij verschillende mengverhoudingen vastgesteld. Speciaal is gelet op het gedrag van een aantal specifieke in biomassa-as en dergelijk materiaal voorkomende elementen zoals met name fosfor en de alkalimetalen. Het precieze gedrag van deze elementen heeft namelijk consequenties voor de gasreiniging in een te realiseren installatie. De smeltproducten zijn geëvalueerd met het oog op toepasbaarheid bijvoorbeeld als bouwstof;
- c. Technische haalbaarheidsanalyse en voorontwerp installatie. De resultaten van de smeltexperimenten zijn geëvalueerd en tezamen vertaald naar een voorontwerp van een commerciële smelterinstallatie. Belangrijk aandachtspunt daarbij is de benodigde gasreiniging. De massa- en energiebalans zijn opgesteld waarbij het geproduceerde vermogen en het rendement berekend is.

1.6 Resultaatsverwachting

Het verwachte resultaat van dit project is een uitspraak ten aanzien van de technische haalbaarheid en de noodzakelijke technische randvoorwaarden voor het smelten van reststromen (duurzame) energie en bouwstoffen. De resultaten zullen worden vertaald in een voorontwerp van commerciële toepassing dat, mits rendabel, als mogelijk vervolg kan worden geïmplementeerd.

1.7 Leeswijzer

In hoofdstuk 3 worden de resultaten beschreven van de inventarisatie van geschikte reststromen en afval in Nederland. Vervolgens wordt in hoofdstuk 4 uitgewerkt wat de geschiktheid is van de geselecteerde stromen voor het smelterproces op basis van berekeningen en worden op theoretische basis mogelijk geschikte mengsels samengesteld. In hoofdstuk 5 worden de daarmee uitgevoerde smeltproeven nader toegelicht alsmede de daarmee geproduceerde proefstukken. Ook komen in dit hoofdstuk de uitgevoerde analyses en kwalitatieve beoordelingen aan bod. Het hieruit volgende voorontwerp en bijbehorende process flow diagrams worden gepresenteerd in hoofdstuk 5 en de bijbehorende massa- en energiebalansen in hoofdstuk 6. De eindconclusies worden tenslotte gepresenteerd in hoofdstuk 7.

2. Inventarisatie reststromen

2.1 Inleiding

De beschikbaarheid van geschikte reststromen is onbekend. Om de potentie en de haalbaarheid van de smeltertechnologie in te kunnen schatten is het noodzakelijk inzicht te hebben in de beschikbaarheid van geschikte reststromen. De doelstelling van dit onderdeel is op basis van beschikbare gegevens hiervan een inventarisatie te maken. De beschikbare gegevens zijn gebaseerd op data die uitgebreid verzameld wordt bij Uitvoering Afvalbeheer dat ondergebracht is bij SenterNovem [Uitvoering Afvalbeheer, 2005].

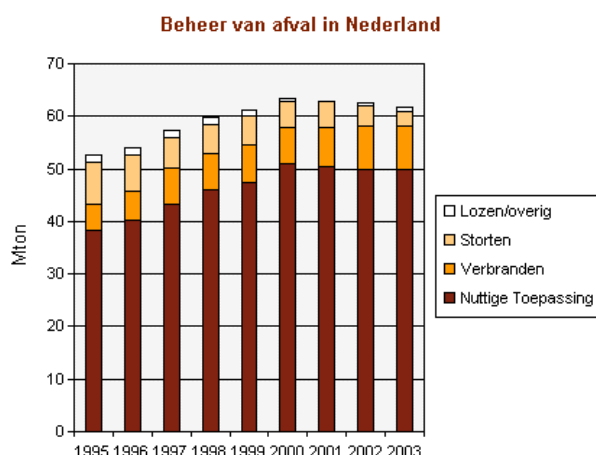
2.2 Ontwikkelingen afval in Nederland

De laatste jaren zijn er verschillende nationale en internationale ontwikkelingen geweest die van invloed zijn geweest op de beschikbaarheid van reststromen in Nederland. De meest recente cijfers stammen uit 2003. Het is aannemelijk dat onder andere het stortverbod dat geldt per medio 2005 in Duitsland de hier genoemde cijfers nog zullen beïnvloeden, met name ten aanzien van de uitvoer naar dit land. Deze invloed is momenteel nog niet bekend en is in dit rapport niet meegenomen, maar de verwachting is dat de export naar het buitenland is afgenomen waardoor het binnenlands te verwerken afvalvolume is toegenomen. De hierna genoemde gegevens volgen uit de verplichte monitoring van de afvalstromen die is ingevoerd met het van toepassing zijn van het Landelijk Afvalbeheersplan (LAP).

De totale hoeveelheid afval is in Nederland sinds 1985 toegenomen van 46 miljoen ton naar 62 miljoen ton in 2003. Dit is exclusief mest, verontreinigde grond en baggerspecie. De drie grootste groepen, die samen meer dan 80 procent van het afval produceren, zijn de bouw (39%), de industrie (29%) en consumenten (14%).

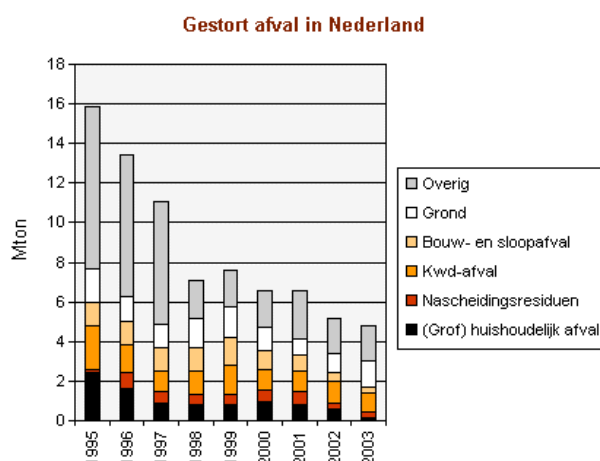
In 1985 werd de helft van het afval nuttig toegepast en de andere helft verwijderd (geloosd, gestort of verbrand). In 2001 werd bijna 80% nuttig toegepast. In Figuur 2-1 staat voor de periode 1995-2003 aangegeven de afvalvolumes en de verwerkingsmethode van deze volumes. Hieruit blijkt dat in Nederland de hoeveelheid afval, na een lange periode van stijging, sinds 2000 afneemt. Ook neemt het storten van brandbaar afval af, ten gunste van materiaalhergebruik en inzet als brandstof. De afname van de gestorte hoeveelheid afval is voornamelijk terug te voeren op de categorieën huishoudelijk afval, reststoffen na scheiding en sortering, bouw- en sloopafval en de restcategorie. Alleen voor huishoudelijk afval heeft er een verschuiving plaatsgevonden van storten naar verbranden.

De smeltertechnologie richt zich met name op stromen die minder goedkoop te verwerken zijn. De aandacht is daarom in de eerste plaats gericht op reststromen die worden gestort of waarvan in de toekomst wordt verwacht dat het storten verboden zal worden.



Figuur 2-1 *Beheer van afval in Nederland [Bron: Uitvoering Afvalbeheer, 2005]*

Afval mag alleen worden gestort als het niet nuttig kan worden toegepast of verbrand in een afvalverbrandingsinstallatie. Storten van brandbaar afval is in Nederland niet toegestaan, tenzij er een ontheffing wordt verleend. Door het stortverbod in Duitsland en het gebrek aan verwerkingscapaciteit is overigens te verwachten dat in 2005 de hoeveelheid te storten materiaal is toegenomen. In Nederland zijn er momenteel circa dertig stortplaatsen. Tussen 1995 en 2003 is de totale hoeveelheid (brandbaar en onbrandbaar) gestort afval afgenomen van ruim 15 miljoen ton naar ongeveer 4,8 miljoen ton. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 2-2.



Figuur 2-2 *Gestort afval in Nederland [Bron: Uitvoering Afvalbeheer, 2004]*

In de onderstaande tabel staat aangegeven welke stromen en hoeveelheden afval in Nederland worden gestort in het jaar 2002.

Tabel 2-1 *Hoeveelheden gestorte afvalstoffen per afvalcategorie, inclusief Bsb-bouwstoffen [Bron: Uitvoering Afvalbeheer, 2004]*

Afvalcategorie	Hoeveelheid gestort (ton/jaar)	waarvan Bsb-bouwstof (ton/jaar)
Huishoudelijk afval		
gft-afval, gescheiden ingezameld en afgekeurd	14.021	
grof huishoudelijk afval	142.577	
huishoudelijk afval	435.394	
Totaal Huishoudelijk afval	591.992	

Afvalcategorie	Hoeveelheid gestort (ton/jaar)	waarvan Bsb-bouwstof (ton/jaar)
<u>Bouw- en sloopafval</u>		
bouw- en sloopafval, asfalt	5.725	800
bouw- en sloopafval, restfractie na sorteren/scheiden	106.949	1.380
bouw- en sloopafval, verontreinigd	19.838	629
bouw- en sloopafval, zeef- en brekerzand, niet gevaarlijk	124.929	33.282
bouw- en sloopafval, overig	203.084	50.835
Totaal Bouw- en sloopafval	460.526	86.926
<u>Bedrijfsafval</u>		
agrarisch afval, tuinbouw- en veilingafval	16.408	
bedrijfsafval	344.851	
industrieel afval, gevaarlijk afval	170.350	
industrieel afval, overig	291.297	71.500
industrieel zuiveringslib	17.720	
minerale slibben	181.516	
organische processlibben	30.231	
ziekenhuisafval, niet-specifiek	1.924	
Totaal Bedrijfsafval	1.054.297	71.500
<u>Verontreinigde grond</u>		
verontreinigde grond, gevaarlijk afval	148.313	
verontreinigde grond, niet gevaarlijk, boven IW	224.225	
verontreinigde grond, niet gevaarlijk, onder IW	481.053	302.266
Totaal Verontreinigde grond	853.590	302.266
<u>Reststoffen</u>		
reststoffen scheiding	328.549	
Totaal Reststoffen	328.549	
<u>Overig afval</u>		
asbesthoudend afval, gevaarlijk afval	70.391	
asbesthoudend afval, niet gevaarlijk	378.212	
autobanden	771	36
baggerspecie	244.227	8.117
baggerspecie, gevaarlijk afval	37	
niet verontreinigde grond	102.816	82.816
reinigingsdienstenafval	95.594	
residuen composteren/vergisten	58.437	1.879
reststoffen AVI's, gevaarlijk afval	97.436	
reststoffen AVI's, niet gevaarlijk	184.675	181.193
reststoffen na drinkwater	15.841	1.551
shredderafval auto's, wit- en bruingoed	86.234	1.237
shredderafval (overig)	44.867	
straalgrit, gevaarlijk afval	813	
straalgrit, niet gevaarlijk	9.677	
verbrandingsresten kolenverbranding	47.539	

Afvalcategorie	Hoeveelheid gestort (ton/jaar)	waarvan Bsb-bouwstof (ton/jaar)
zuiveringsslib van communale RWZI's	21.425	
overig afval of niet gespecificeerd	313.479	145.390
overig afval of niet gespecificeerd (gevaarlijk)	95.408	
Totaal Overig afval	1.867.878	422.218
Totaal Nederland	5.156.832	882.910

2.3 Selectie reststromen voor berekeningen en testen

Voor de berekeningen en testen in de hoofdstukken 3 en 4 zijn mogelijk interessante stromen geselecteerd. Een geschikte grondstof heeft:

- Een hoge negatieve prijs (gate-fee)
- Een juiste (verwachte) minerale samenstelling voor de vorming van synthetisch basalt, met name de verhouding van Si-, Al-, Fe-, Ca- en Mg-bevattende mineralen (dit wordt nader omschreven in hoofdstuk 3)
- Een redelijk organisch gehalte (levert energie voor het proces), gemiddeld voor de voedingsmix een stookwaarde hoger dan 6 MJ/kg.

Bij voorkeur is de samenstelling van de voeding van de smelter constant of redelijk voorspelbaar, zodat het proces gestuurd kan worden. Gezien de bovenstaande criteria richt de technologie zich op problematische stromen waarvoor momenteel geen of alleen dure alternatieven beschikbaar zijn. De verwachting is dan ook niet dat de technologie zeer grootschalig toegepast zal gaan worden maar een bijdrage aan het afvalprobleem kan leveren in nichemarkten en als aanvulling op bestaande verwerkingsmogelijkheden.

Op basis van de beschikbaarheidsgegevens, samenstelling, gate-fee en de eerder genoemde ontwikkelingen in verwerking zijn reststromen geselecteerd voor berekeningen en testen. De keuze vindt plaats op basis van de categorieën zoals die opgenomen staan in Tabel 2-1 en wordt hieronder toegelicht:

Huishoudelijk afval

Uit de categorie huishoudelijk afval wordt niets geselecteerd, omdat de verwachte uitbreiding in AVI capaciteit en sorteerinrichtingen in de verwerking van deze tijdelijk gestorte stromen voorzien wordt. Ook is huishoudelijk afval inhomogeen van samenstelling. Indien bij de AVI's de trend zich voortzet in verdergaande scheiding van bodemas kan echter de resterende fractie van deze scheiding een interessante en geschikte stroom voor een smelter zijn. Verder zijn rookgasreinigingsresiduen op basis van actieve kool (o.a. beladen met dioxines die tijdens het smeltproces vernietigd worden) interessant als brandstof.

Bouw- en sloopafval

De categorie bouw- en sloopafval is interessant vanwege het duurzame karakter door de significante aanwezigheid van hout. De verwachting is dat deze stroom in toenemende mate ingezet zal worden als brandstof zoals momenteel al gebeurt in de Amer- en andere kolencentrales. Inzetbaarheid in kolencentrales is gelimiteerd vanwege beperkingen in de afzet van vlieg-as en emissies. Hogere percentages kunnen worden gehaald door bijstook waarbij de biomassa-as gescheiden blijft van de kolenas. Bij vergassing van sloophout blijft een koolstofrijke as over, die ongeschikt is voor rechtstreeks gebruik als meststof. Smelten is waarschijnlijk een interessante optie van deze reststroom, waarbij deze omgezet wordt tot bruikbare producten, zodat in zijn totaliteit een reststofvrije biomassa-conversie verkregen kan worden. Afhankelijk van de gebruikte biomassa-conversietechniek moet onderscheid gemaakt worden tussen as van verbranding (witte, koolstofvrije as) en as van vergassing (zwarte,

koolstofrijke as). De laatste is voor smelten extra interessant vanwege de mogelijkheid om de aanwezige koolstof te benutten als energieleverancier voor het proces.

Bedrijfsafval

In de categorie bedrijfsafval zijn met name de slibben interessant. In het verleden zijn hiermee reeds testen in een smelter uitgevoerd (SCS, 1998).

Verontreinigde grond en reststoffen na scheiding

In de categorie verontreinigde grond zijn (uit economisch oogpunt) geen interessante stromen aanwezig. Verdergaande opwerkingsmogelijkheden zullen recycling verder stimuleren en daarmee de negatieve prijs beperken. Voor de categorie reststoffen na (mechanische) scheiding geldt dat deze mogelijk zeer interessant kunnen zijn als voeding voor een smeltproces.

Overig afval

In de categorie overig afval zijn met name interessant de reeds eerder genoemde AVI-reststoffen en zuiveringsslib. Met name zuiveringsslib is interessant vanwege de minerale samenstelling en de prijs en capaciteit van huidige verwerkingsmogelijkheden. Op dit moment wordt een belangrijk deel reeds verwerkt bij o.a. de ENCI, stand-alone verbranding en in het buitenland. Vanwege de verwachte sluiting van ENCI en de hoge kosten voor verwerking in het buitenland is er behoefte aan economisch aantrekkelijke verwerkingscapaciteit. Baggerslib is qua samenstelling wel interessant echter niet uit economisch oogpunt vanwege de goedkope opslagmogelijkheden die momenteel beschikbaar zijn.

2.4 Conclusies

De hoeveelheden afval die gestort worden in Nederland nemen trendmatig af terwijl de totale hoeveelheid afval toeneemt. Van de totale beschikbare hoeveelheid reststromen voldoet een aantal stromen (kwalitatief) aan het gewenste profiel om het tot een geschikte grondstof te maken voor een smeltproces. Op basis van de beschikbare informatie is voor dit project de keuze gemaakt voor de volgende stromen die naar verwachting voldoen aan de gestelde eisen en bovendien een substantieel aandeel biomassa bevatten en problematisch zijn, nu of in de toekomst:

- Rioolwaterzuiveringsslib
- Biomassa-conversieas (zowel verbranding als vergassing)
- Afvalstoffenvergassingssas afkomstig van papierrecycle-residu

3. Selectie mengsels

3.1 Inleiding

Synthetisch basalt moet aan een aantal criteria voldoen. Een aantal daadwerkelijk beschikbare reststromen is getoetst aan deze criteria. Pure reststromen zullen zelden een optimale samenstelling hebben om direct omgezet te worden naar synthetisch basalt. Daarom zijn - op theoretische basis - mengsels van deze reststromen berekend, die naar verwachting een geschikt synthetisch basalt opleveren. De resultaten van deze berekeningen dienen als uitgangspunt voor de experimenten, zoals beschreven in hoofdstuk 4.

De voornaamste criteria waaraan het voedingsmengsel voor de smeltinstallatie moet voldoen zijn:

- Het mengsel moet voldoende calorische waarde bevatten om de gewenste smeltemperatuur te bereiken, dat wil zeggen een minimum van 6 GJ/ton voedingsmengsel.
- De samenstelling van het minerale deel van het mengsel moet zodanig zijn dat de eigenschappen van de resulterende slak in het gewenste gebied liggen met betrekking tot o.a. smeltemperatuur, viscositeit (basiciteit) en kristalstructuur na afkoeling. Dit laatste wordt in dit hoofdstuk uitgewerkt in termen van de te verwachten viscositeit, liquidustemperatuur en basiciteit van een aantal reeksen van inputmengsels. Het kristallisatiegedrag wordt geschat aan de hand van fasendiagrammen. Uit ervaring is namelijk bekend welke primaire kristallisatiefasen aanleiding geven tot een goede mate of slechte kristallisatie van de betreffende samenstelling.

3.2 Samenstelling smeltermoedingen

Van de geselecteerde types materiaal zijn op basis van beschikbaarheid de volgende stromen in deze studie gebruikt:

- **M:** gedroogd RWZI slib, hierna te noemen: rioolslib
- **G:** niet-uitgebrande as afkomstig uit de vergassing van hout ("zwarte"² as), hierna te noemen: houtvergassings-as
- **R:** uitgebrande as afkomstig van vergassing van papierrecycle-reside ("witte" as), hierna te noemen: afval-as
- **K:** uitgebrande as afkomstig van verbranding van hout ("witte" as), hierna te noemen: houtverbrandings-as
- **H:** fijne fractie sloophout (houtfines)³, hierna te noemen: houtfines.

Van deze stromen zijn de beschikbare analyses verzameld, waarna het gemiddelde gebruikt is in de berekeningen van de slakeigenschappen.

De voor de bovenstaande stromen aangenomen samenstellingen zijn samengevat in Tabel 3-1.

² De as is nog zwart of donkergrijs in verband met de nog aanwezig koolstof.

³ Deze stroom is toegevoegd vanwege het problematische stookkarakter van het materiaal en voornamelijk voor een energetische bijdrage.

Tabel 3-1 *Samenstelling van materialen voor de berekening van slakeigenschappen; proximate, ultimate en macro-elementen*

Stroom		M	G	R	K	H
Materiaaltype		brandstof	brandstof	uitgebrande as	uitgebrande as	brandstof
Achtergrond		RWZI slib	houtvergassing ("zwarte as")	papierrecycle residue vergassing ("witte as")	hout verbranding ("witte as")	houtfines
Proximate analyse						
As (550°C)	m% _{droog}	34,3				8,4
As (815°C)	m% _{droog}		35,0		91,5	8,0
Vluchtig	m% _{droog}	53,5	3,0			72,5
Vocht	m% _{as received}		0,0	<0,1	0,1	16,3
Ultimate analyse						
C	m% _{droog}	34,8	57,1		3,1	45,5
H	m% _{droog}	4,9	0,5		0,1	5,7
N	m% _{droog}	5	0,7		0,1	1,8
O	m% _{droog}	27	4,6			39,9
Cl	m% _{droog}	0,1	1,1	4	0,65	0,7
LHV	Joule/g _{droog}	15000	26000	0	0	18500
As						
Al	mg/kg _{droog}	17100	7500	135000	20017	1648
As	mg/kg _{droog}	7	100	25	13	10
B	mg/kg _{droog}	36	120	300	226	18
Ba	mg/kg _{droog}	314	3700	3000	573	516
Ca	mg/kg _{droog}	27100	48600	150000	157140	7731
Cd	mg/kg _{droog}	1	8	0	18	1
Co	mg/kg _{droog}	5	20	0	9	3
Cr	mg/kg _{droog}	39	500	1000	80	59
Cu	mg/kg _{droog}	345	420	3500	110	48
Fe	mg/kg _{droog}	33200	6800	15000	13494	1197
K	mg/kg _{droog}	4430	7200	10000	55598	1030
Li	mg/kg _{droog}	0	5	0	19	1
Mg	mg/kg _{droog}	5000	5600	15000	17130	1042
Mn	mg/kg _{droog}	450	840	1000	3544	114
Mo	mg/kg _{droog}	12	3	0	17	0
Na	mg/kg _{droog}	1600	4500	8000	5103	1568
Ni	mg/kg _{droog}	22	25	300	38	103
P	mg/kg _{droog}	30100	1400	1500	13254	130
Pb	mg/kg _{droog}	120	4500	300	156	408
S	mg/kg _{droog}	13200	5000	1200	12177	1600
Sb	mg/kg _{droog}	35	40	0	4	0
Se	mg/kg _{droog}	5	4	0	1	0
Si	mg/kg _{droog}	31100	83000	110000	188232	7242
Sn	mg/kg _{droog}	195	40	120	2	3
Sr	mg/kg _{droog}	270	200	0	605	39
Ti	mg/kg _{droog}	1200	16000	20000	1381	1197
V	mg/kg _{droog}	17	10	0	37	4
Zn	mg/kg _{droog}	830	4000	1300	1124	659

Uit de tabel volgt dat de gekozen materialen een vrij grote range van assamenstellingen vertegenwoordigen. Verder is duidelijk dat, op basis van het koolstofgehalte, geen problemen verwacht mogen worden bij gebruik van gedroogd RWZI slib, zwarte as of houtfines als brandstof.

In het navolgende worden de belangrijkste eigenschappen van de te verwachten slak bij samensmelten van een aantal mengsels van bovengenoemde afvalstromen berekend. Deze dienen vervolgens als basis voor de keuze van de experimentele mengsels.

3.3 Berekeningen slakeigenschappen

Teneinde een smeltproces goed te kunnen bedrijven, is een aantal slakeigenschappen bij operatietemperatuur (hier aangenomen als 1400–1450°C) van fundamenteel belang. Dit zijn:

- de viscositeit
- de liquidustemperatuur
- de thermodynamische eigenschappen
- het kristallisatiegedrag

Deze eigenschappen zullen hieronder verder toegelicht worden:

- **Viscositeit van de slak** bij smeltemperatuur. Dit is enerzijds belangrijk vanwege de tapbaarheid van de slak, welke door een te hoge viscositeit bemoeilijkt wordt, anderzijds vanwege de mogelijke aantasting van de ovenbekleding in geval van een zeer lage viscositeit. Een slak kan gezien worden als een driedimensionaal silicaneetwerk. Door deze driedimensionale structuur hebben slakken bij een hoog silicagehalte een zeer hoge viscositeit. Dit netwerk wordt door de aanwezigheid van de andere componenten gemodificeerd. Naarmate meer bindingen in het netwerk verbroken worden, neemt de viscositeit af. De mate waarin silicabindingen verbroken worden is afhankelijk van de toegevoegde component. Sterk ‘basische’ componenten als CaO en MgO breken het netwerk meer open dan een equivalente hoeveelheid van bijvoorbeeld Al₂O₃. Deze laatste zal vaak, afhankelijk van de overige componenten, het netwerk zelfs versterken en daarmee de slakviscositeit verhogen.

De slakviscositeit wordt verder zeer sterk beïnvloed door de temperatuur. Schatting van de viscositeiten voor basislast slakken geeft dan ook de mogelijkheid om een uit het oogpunt van viscositeit noodzakelijke ondergrens van de operatietemperatuur aan te geven. Voor deze schattingen zijn vele correlaties in omloop, waarvan de belangrijkste de *Urbain* en *Riboud* correlatie zijn. Deze zijn dan ook gebruikt voor een schatting van de te verwachten viscositeit, waarbij uitgegaan is van de viscositeit bij 1400°C. Uit het oogpunt van een goed handelbare slak is een maximum viscositeit van maximaal ongeveer 10-30 Pa.s gewenst. Een te lage viscositeit (kleiner dan ongeveer 1 Pa.s) is ongewenst wegens een verhoogde kans op aantasting van de vuurvaste lining.

- **Liquidustemperatuur.** De liquidustemperatuur van een slak is die temperatuur waarbij de slak juist volledig gesmolten is. Deze dient voldoende laag te zijn ter voorkoming van afzettingen in de oven, tevens dient om een homogeen produkt te garanderen de slak volledig gesmolten te zijn geweest; hiertoe dient de liquidustemperatuur tenminste ongeveer 50°C beneden de operatietemperatuur te liggen. De berekende liquidustemperatuur dient dus maximaal 1350°C te bedragen (Mills, 2005). In een aantal gevallen is deze berekende temperatuur gecontroleerd door middel van fasesdiagrammen.

- **Thermodynamische eigenschappen** van de slak. Hierbij moet met name gedacht worden aan de activiteitscoëfficiënten van de zware metalen (als bijvoorbeeld zink), voornamelijk om te kunnen beoordelen of vervluchtiging van de diverse vervuilende componenten voldoende zal zijn om een niet uitloogbaar product (niet uitloogbaar gedefinieerd als voldoende aan het Bouwstoffenbesluit, categorie I of IA) te garanderen. Daarnaast is het van belang te beoordelen of een vloeibare metaalfase (met name ijzer) zou kunnen ontstaan. Omdat de gehalten aan zware metalen in de beschouwde stromen relatief laag zijn kan in dit geval volstaan worden met de berekening van de (optische) basiciteit (Mills, 2005), waarbij een minimale basiciteit van ongeveer 0,6 gewenst is.
- **Kristallisatiegedrag.** Dit is van belang voor de eigenschappen van het product, zowel de milieuhygiënische (uitloogbaarheid) als de bouwfysische eigenschappen. In eerste instantie wordt uitgegaan van een gekristalliseerd product. Voorzover mogelijk is de primaire kristallisatiefase bepaald aan de hand van de fasediagrammen (Slag Atlas, 1995), waarbij aangetekend dient te worden dat deze diagrammen voor de beschouwde systemen noodzakelijkerwijs een vereenvoudigde voorstelling van zaken geven; immers fasediagrammen voor meer dan vier componenten zijn nauwelijks beschikbaar.

In het navolgende worden deze eigenschappen geevalueerd voor diverse mengsels van de grondstoffen. Wel moet erop worden gewezen dat door ondermeer de aanwezigheid van koolstof, zwavel en mogelijk chroom schuimvorming tijdens het smeltproces zou kunnen optreden. Deze eigenschap is moeilijk voorspelbaar en kan eigenlijk alleen experimenteel bepaald worden.

3.4 Keuze mengsels en experimentele condities

In eerste instantie zijn de slakeigenschappen berekend voor de afzonderlijke stromen berekend. Dit is gedaan met behulp van bij SCS ontwikkelde en beschikbare methodieken. De resultaten zijn als volgt weergegeven in Tabel 3-2.

Tabel 3-2 *Berekende slakeigenschappen voor de enkelvoudige stromen*

Eigenschap	T _{liq} (°C)	Viscositeit (Pa.s)	Basiciteit (-)
Optimale range	<1350	1-30	> 0,6
Materiaal M	1311	2,8	0,65
Materiaal G	1550	90	0,54
Materiaal K	1391	3,1	0,61
Materiaal H	1376	1,8	0,64
Materiaal R	1512	6,5	0,67

Hieruit volgt dat rioolslib M als zodanig goed smeltbaar moet zijn, de berekende eigenschappen zijn redelijk optimaal voor een smeltproces. Dit geldt in iets mindere mate (T_{liq} is aan de hoge kant) ook voor de biomassa verbrandings-as K en H.

De basiciteit van stroom afval-as R is wat aan de hoge kant maar nog steeds acceptabel, de hoge liquidustemperatuur maakt het echter waarschijnlijk dat smelten van afval-as R alleen bij menging met andere componenten een goed resultaat geeft.

De theoretisch slechtst smeltbare is vergassings-as G. Hiervan is de liquidustemperatuur duidelijk te hoog, de basiciteit aanmerkelijk te laag, en de viscositeit te hoog. Te verwachten valt dan ook dat smelten van 100% houtvergassings-as G een moeilijk smeltbare slak geeft, welke bij afkoeling bovendien moeilijk kristalliseert, met andere woorden: naar verwachting zal stollen in de vorm van een glas.

3.5 Mengsels

Een verbetering van de slakeigenschappen en daarmee van de operabiliteit van een smeltinstallatie kan bereikt worden door stromen met verschillende eigenschappen te mengen. De eigenschappen van de resulterende slakken worden berekend op basis van de minerale samenstelling van het mengsel. In het navolgende wordt dit uitgewerkt voor diverse mengsels.

3.5.1 Stromen rioolslib M en hout-vergassingsas G

Op basis van de slakeigenschappen van de afzonderlijke stromen zal rioolslib M het best en houtvergassing-as G het slechtst smeltbaar zijn. Het ligt dan ook voor de hand om na te gaan tot welk niveau houtvergassing-as G toegevoegd kan worden aan M. Rioolslib M en houtvergassing-as G zijn of komen binnenkort in middelgrote hoeveelheden beschikbaar en zijn mede aantrekkelijk omdat er geen duidelijk hergebruik voor bestaat. In Tabel 3-3 zijn de resultaten van de berekeningen weergegeven.

Op basis van deze berekeningen mag verwacht worden dat smelten van mengsels van rioolslib M en houtvergassings-as G goed mogelijk moet zijn, waarbij het maximumgehalte aan houtvergassing-as G ongeveer 75% zal bedragen. Op basis van de basiciteit moet bij 75% houtvergassing-as G wel een glasachtige slak verwacht worden. Op basis van het verloop van de liquidustemperatuur mag verwacht worden dat mengsels van rioolslib M en houtvergassing-as G een optimaal smeltgedrag zullen vertonen in de range van ongeveer 90/10 tot ongeveer 50/50.

Tabel 3-3 *Te verwachten slakeigenschappen bij mengen van M en G*

		← Optimaal smeltgedrag →					
Aandeel G (m%)	0	10	25	50	75	90	100
Aandeel M (m%)	100	90	75	50	25	10	0
T _{liq} (°C)	1311	1268	1250	1266	1400	1500	1550
Viscositeit (Pa.s)	2,8	3,8	6,0	14	28	60	90
Basiciteit (-)	0,65	0,63	0,61	0,58	0,56	0,55	0,54

3.5.2 Stromen rioolslib M en afval-as R

Verwacht mag worden dat afval-as R als zodanig bij praktisch haalbare temperaturen (dat wil zeggen tot ongeveer 1450°C) niet goed smeltbaar zal blijken te zijn. Op basis van de eigenschappen van de afzonderlijke stromen (tabel 3.2) is het waarschijnlijk dat toevoeging van rioolslib M de eigenschappen van de resulterende slak zal verbeteren. In Tabel 3-4 zijn de resultaten van de berekeningen voor mengsels van rioolslib M en afval-as R weergegeven.

Tabel 3-4 *Te verwachten slakeigenschappen bij mengen van M en R*

Aandeel R (m%)	0	30	50	70	100
Aandeel M (m%)	100	70	50	30	0
T _{liq} (°C)	1311	1364	1413	1454	1512
Viscositeit (Pa.s)	2,8	3,8	4,3	5,0	6,5
Basiciteit (-)	0,65	0,65	0,66	0,66	0,67

Hieruit volgt dat met betrekking tot de viscositeit en de basiciteit in mengsels van rioolslib M en afval-as R geen problemen verwacht mogen worden. De liquidustemperatuur van de slak zal het maximale gehalte aan R naar verwachting beperken tot ongeveer 70%.

3.5.3 Mengsels van assen

In bovenstaande mengsels is steeds rioolslib M gebruikt voor het bereiken van (theoretisch) redelijke slakeigenschappen. Op basis van de samenstellingen is te verwachten dat ook mengsels van de diverse assen onderling een goed resultaat zullen opleveren. Als voorbeelden

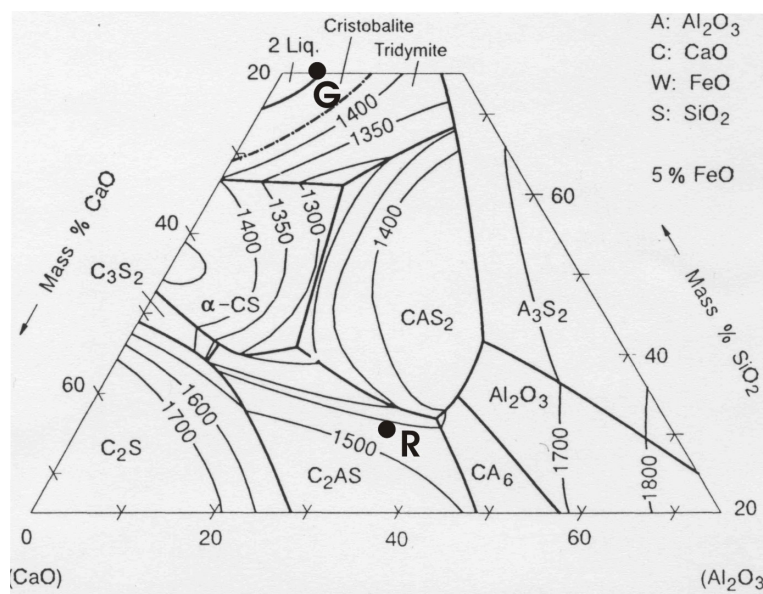
zullen een aantal 50/50 (op massabasis) mengsels van diverse assen worden getest. De berekende slakeeigenschappen van de te testen mengsels worden weergegeven in Tabel 3-5. Hieruit blijkt dat de mengsels aan de gestelde criteria voldoen voor een goede smelt.

Tabel 3-5 *Te verwachten slakeeigenschappen voor diverse 50/50 mengsels*

Aandeel M (m%)	50		
Aandeel R (m%)	50	50	
Aandeel K (m%)		50	50
Aandeel H (m%)			50
T_{liq} (°C)	1338	1338	1390
Viscositeit (Pa.s)	16,7	4,8	3,0
Basiciteit (-)	0,6	0,64	0,61

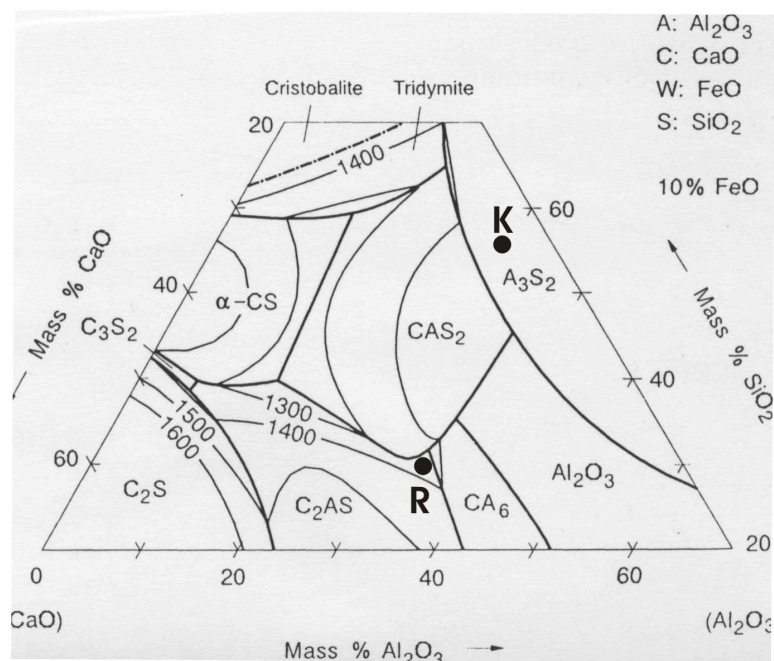
3.6 Kristallisatiegedrag

De samenstellingen van de diverse stromen zijn vervolgens zo goed mogelijk teruggebracht tot het vier componenten systeem Al_2O_3 -CaO- SiO_2 -FeO. Dit is gedaan door het (op molaire basis) toerekenen van de sterk basische componenten aan het gehalte CaO, de matig basische componenten aan FeO en het verwaarlozen van een aantal (in lage concentratie aanwezige) min of meer neutrale componenten. Dit geeft een indicatie (echter niet meer dan een indicatie!) van liquidustemperatuur en kristallisatiegedrag. De resultaten van deze vereenvoudiging zijn weergegeven in Figuur 3-1 tot en met Figuur 3-4.



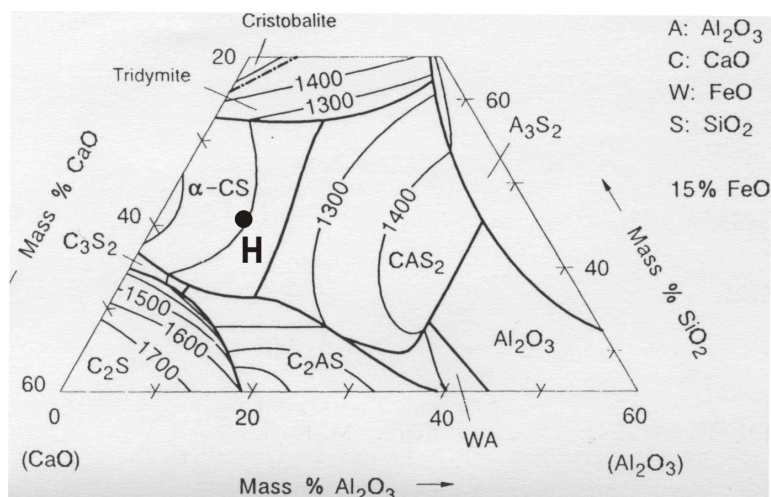
Figuur 3-1 *Stromen G en R vereenvoudigt tot het Al_2O_3 -CaO- SiO_2 -5%FeO systeem*

Uit Figuur 3-1 blijkt dat materiaal houtvergassings-as G een samenstelling heeft die ligt in het cristobalite/ tridymite gebied. Hiervan is bekend dat kristallisatie moeilijk optreedt, met andere woorden: bij zuiver houtvergassings-as G mag verwacht worden dat een groot deel vast wordt als een glas en niet geschikt is als basalt toepassing. Voor afval-as R geldt dat er een primaire kristallisatiefase in het gehlenite gebied plaatsvindt (C_2AS). Naar verwachting is dit goed kristalliseerbaar.



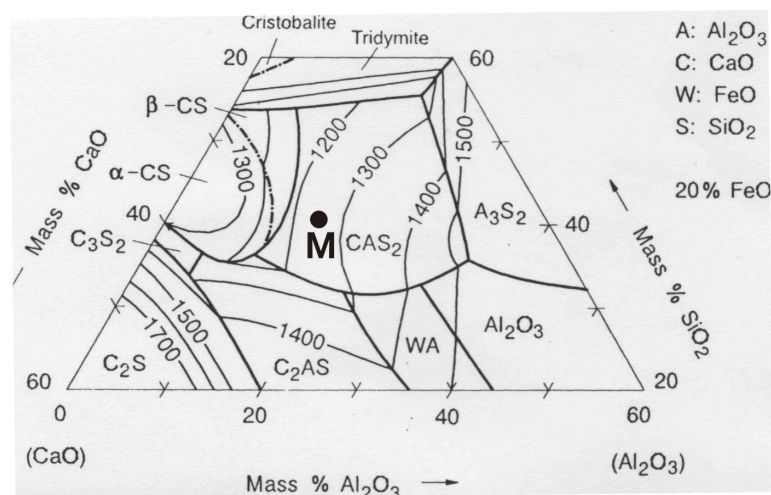
Figuur 3-2 *Stromen K en R vereenvoudigt tot het Al_2O_3 -CaO-SiO₂-10%FeO systeem*

Uit Figuur 3-2 blijkt dat houtverbranding-as K als primaire kristallisatiefase mullite heeft (A_3S_2). Deze fase is matig kristalliseerbaar.



Figuur 3-3 *Stroom H vereenvoudigt tot het Al_2O_3 -CaO-SiO₂-15%FeO systeem*

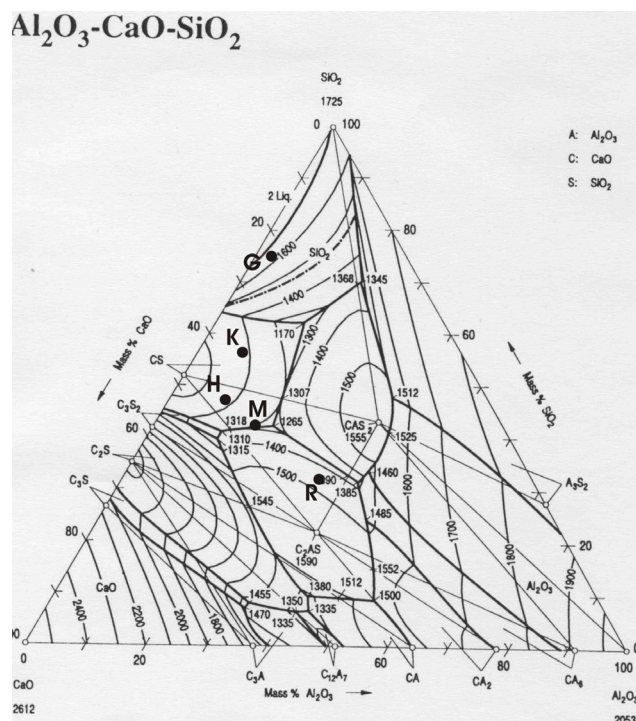
De houtfines H blijken in Figuur 3-3 in de primaire kristallisatiefase pseudo wollastonite (CS) te liggen, welke goed kristalliseerbaar is.



Figuur 3-4 Stroom M vereenvoudigt tot het $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-20\%FeO}$ systeem

In bovenstaande Figuur 3-4 is te zien dat rioolslib M in de primaire kristallisatiefase anorthite (CAS_2) ligt. Deze is goed kristalliseerbaar.

Verdere vereenvoudiging in Figuur 3-5 laat zien dat alle mengsels zoals hierboven beschreven, met uitzondering van mengsels met een gehalte boven ongeveer 65% aan houtvergassings-as G een kristallisatieverloop moeten hebben waarbij de bulk van het materiaal kristalliseert als een mengsel van anorthite, pseudo wollastonite en mogelijk gehlenite. Dit houdt in dat uit het oogpunt van kristallisatie voor geen enkel mengsel problemen verwacht mogen worden, met uitzondering van mengsels welke meer dan ongeveer 65% houtvergassings-as G as bevatten. Bovenstaande houdt geen rekening met het uitkristalliseren van kleinere componenten. Hiervan mag echter in het algemeen verwacht worden dat zij de kristallisatie zullen verbeteren.



Figuur 3-5 Stromen G, K, H, M en R vereenvoudigt tot het $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ systeem

3.7 Conclusies

Criteria betreffende de calorische waarde van reststromen voor productie van synthetisch basalt kunnen met (mengsels van) genoemde stoffen eenvoudig gehaald worden. Criteria betreffende slakeigenschappen liggen subtieler. De liquidustemperatuur mag hooguit 1350°C zijn. Viscositeit moet tussen 1 en 30 Pa.s liggen en basiciteit moet minstens 0,6 bedragen.

Enkelvoudige assen met uitzondering van rioolslib M voldoen net niet aan deze criteria en zijn dus niet optimaal voor smelten tot synthetisch basalt. Op basis van de berekeningen en kwalitatieve overwegingen met betrekking tot de kristallisatie is te verwachten dat daarmee de rioolslib M en iets mindere mate houtverbranding-as K en houtfines H als monostromen al redelijk smeltbaar zijn. Voor houtvergassings-as G en afval-as R mag verwacht worden dat zij alleen goed smeltbaar zijn in combinatie met andere stromen. Met mengsels van de gegeven materialen is wel een optimale samenstelling te bereiken. Voornaamste voorwaarde is dat er minder dan 65% houtvergassings-as G in zit. Houtvergassings-as G kan gemengd worden met stroom rioolslib M tot een maximumgehalte van ongeveer 50% G in het mengsel. Ook afval-as R kan met rioolslib M gemengd worden en wel naar verwachting tot een maximum gehalte van 70%.

Een tiental recepten voor asmengsels is gemaakt ten behoeve van de experimenten in het volgende hoofdstuk. De verwachtingen worden in hoofdstuk 4 experimenteel gecontroleerd.

4. Laboratoriumtesten

4.1 Inleiding

Een tiental monsters is gemaakt met de mengverhoudingen, die op grond van de berekeningen in het vorige hoofdstuk relevant of interessant waren. De smelten zijn daarna beoordeeld en geanalyseerd. Een inventarisatie en beschrijving van de verschillende analysemethoden bij ECN/NRG is beschreven in Bijlage A. De visuele inspectie door deskundigen speelde hierbij een grote rol. Doel was primair het vinden van smelten die mooi, synthetisch basalt hebben gevormd. Secundair was het een verificatie van de schattingen van slakeigenschappen.

4.2 Synthese smeltmonsters

Smeltproeven zijn gedaan in kroezen van zircoonsilicaat met een diameter van 7 cm en een volume van 200 ml. In elke kroes is telkens een hoeveelheid van 50 gram as gebruikt. De as is gebruikt als uitgegloeid poeder. De asmengsels zijn vooraf grondig gemengd. Het poeder vulde een kroes soms voor meer dan de helft van het volume. Gesmolten blijft er pakweg een schijf van 5 mm over, totaal ongeveer 20 cm³; een volume reductie die niet ongebruikelijk is.

Als uitgangsstoffen zijn houtstof en vier assen van diverse origine gekozen, die representatief zijn voor reststromen met een negatieve waarde⁴. De uitgangsstoffen zijn voorbehandeld door het uitgloeien tot een poedervormige as. De temperatuur bij het voorgloeien was 1000 of 1150°C en zodanig gekozen dat de assen duidelijk niet gesmolten waren - hooguit iets gesinterd - en in een mortier snel te verpoederen waren. Doel van het uitgloeien was a) volumevermindering, zodat in een keer een massa van 50 gram in een kroes verhit kon worden, en b) om bij het smelten zoveel mogelijk van gasvormende elementen uit het materiaal te voorkomen (boven 1000°C is geen afname van de massa gemeten).

De uitgegloeide uitgangsstoffen, hierna te noemen assen, zijn als uitgangspunt genomen voor het maken van mengsels. De mengverhoudingen zijn bepaald aan de hand van de samenstelling van de assen. Oogmerk was enerzijds het creëren van interessante mengreeksen en anderzijds het maximaliseren van de gehalten van assen met de grootste negatieve waarde. In het laatste geval was telkens een specifiek mengsel samengesteld, dat op basis van modelberekeningen een geschikte viscositeit, een redelijk smeltpunt en bovenal een geschikte, basaltachtige kristallijne structuur zou hebben na afkoelen van de smelt.

De mengsels zijn in porties van 50 gram verhit om een indruk te krijgen van de smelttemperatuur (volledig gesmolten toestand). De procedure was om de mengsels te verhitten tot een bepaalde temperatuur en na afkoelen het resultaat te bekijken. Wanneer nog niet duidelijk zichtbaar was dat het mengsel volledig gesmolten was geweest, werd het mengsel nogmaals verhit, maar met een maximum temperatuur, die 50°C hoger lag. Binnen dit document wordt als smelttemperatuur aangehouden de temperatuur die in deze procedure gevonden is; de smelttemperatuur is dus in feite afgerond naar boven tot een veelvoud van 50°C.

Gesmolten (en gestolde) mengsels zijn vrijgemaakt door de kroezen kapot te slaan. Fragmenten zijn onderworpen aan visuele inspectie om te bepalen of er sprake was van een mooi basaltachtig materiaal. De beste mengsels zijn verder onderzocht met X-Ray Diffraction (XRD) en Scanning Electron Microscopy (SEM) analyse.

⁴ De specifieke bronnen kunnen niet genoemd worden. Het betreft verbranding en/of vergassing van schoon hout, sloophout, rioolslib en reststof van papierrecycling.

De *uitgegloeide* assen worden aangeduid met een letter: G, H, K, M en R, corresponderend met de codering in het vorige hoofdstuk. De geschatte samenstelling van de uitgangsstoffen staat in Tabel 4.0. In de onderste helft is de samenstelling in versimpelde vorm weergegeven als genormaliseerde massaprocenten van de hoofdelementen in oxidevorm. Er is aangenomen dat bepaalde elementen vervluchtigd zijn, zoals K, Na, Cl, Pb, Cd en Zn. De samenstelling van houtfines H is tamelijk onnauwkeurig, omdat deze is gemaakt op basis van een berekening uitgaande van de brandstof. Waarschijnlijk is voor deze as het gehalte Si (en dus SiO₂) in de as veel groter dan uit de tabel volgt. Gelukkig speelt H een ondergeschikte rol in de smelttesten en is de gevonden onnauwkeurigheid niet storend.

Tabel 4-0 *Samenstelling van uitgangsstoffen (uitgegloeide as) in mg/kg en samenstelling in hoofdcomponenten als genormaliseerde massaprocenten op basis van oxides.*

Code	M	G	K	H	R
Element					
Cl	3072	89	6563	8893	39737
Al	68824	15207	14787	20656	146835
As	15	104	12	124	5
B	0	2449	273	231	295
Ba	650	6291	669	6471	3166
Ca	132237	81626	190361	96920	167411
Cd	4	0	23	12	2
Co	25	31	8	38	47
Cr	115	598	70	738	1112
Cu	900	457	121	598	4528
Fe	87406	11584	11753	15007	16611
K	8301	3467	64779	12917	10166
Li	0	19	14	18	38
Mg	6030	9840	19798	13064	16714
Mn	2000	1288	4736	1428	1432
Mo	15	3	15	0	33
Na	7419	2425	5472	19658	9301
Ni	58	40	37	1293	445
P	69859	1766	15783	1631	1725
Pb	210	20	163	5110	360
S	12000	1580	15441	20055	1335
Sb	15	17	5	0	230
Se	5	5	1	0	8
Si	163644	286830	163141	90791	110786
Sn	70	-9	3	40	119
Sr	0	375	733	488	579
Ti	1700	27424	1103	15005	22978
V	75	15	28	45	36
Zn	2150	16	1400	8266	1397
Oxides (genormaliseerde massaprocenten)					
Al ₂ O ₃	13%	3%	4%	9%	33%
BaO	0%	1%	0%	2%	0%
CaO	19%	13%	36%	30%	28%
Fe ₂ O ₃	13%	2%	2%	5%	3%
MgO	1%	2%	4%	5%	3%
P ₂ O ₅	17%	0%	5%	1%	0%
SiO ₂	36%	73%	48%	43%	28%
TiO ₂	0%	5%	0%	6%	5%

De mengsels worden aangeduid met de cijfers 1 t/m 11⁵. Tabel 4.1 geeft de mengverhoudingen van de assen waaruit elk mengsel is samengesteld, alsmede de waargenomen smelttemperatuur. Tabel 4.1 geeft ook een berekende samenstelling in massaprocenten van de mengsels in de vorm van oxides van de voornaamste elementen. Ook hier worden niet-genoemde elementen weggelaten, ofwel omdat ze niet significant bijdragen, ofwel omdat ze verondersteld worden vervluchtigd te zijn.

Tabel 4-1 *Samenstelling van mengsels: mengverhoudingen van assen waaruit deze zijn opgebouwd, temperatuur waarop een duidelijk gesmolten toestand wordt bereikt, samenstelling in hoofdelementen op basis van oxides*

Mengsel	kroes 1	kroes 2	kroes 3	kroes 5	kroes 6	kroes 7	kroes 8	kroes 9	kroes 10	kroes 11
Mengverhoudingen in m%										
1 ^e as m%	M - 100	M - 90	M - 70	M - 50	R - 30	R - 70	K - 50	R - 50	G - 90	G - 50
2 ^e as m%		G - 10	K - 15	R - 50	M - 70	M - 30	H - 50	K - 50	M - 10	M - 50
3 ^e as m%			H - 15							
Smeltemp.	1350°C	1300°C	1350°C	1350°C	1300°C	1350°C	1250°C	1250°C	1200°C	1200°C
Hoofdelementen als oxide in genormeerde massaprocenten										
Al ₂ O ₃	13	12	10	20	17	23	3	15	4	8
BaO	0,07	0,14	0,17	0,21	0,16	0,27	0,4	0,2	0,6	0,4
CaO	19	18	19	21	20	22	20	25	12	15
FeO	11,2	10	8,4	6,7	8,5	4,9	1,7	1,8	2,5	6,4
K ₂ O	1,0	0,9	2,1	1,1	1,1	1,2	4,7	4,5	0,5	0,7
MgO	1,0	1,1	1,5	1,9	1,5	2,2	2,7	3	1,6	1,3
Na ₂ O	1,0	0,9	1,2	1,1	1,1	1,2	1,7	1	0,4	0,7
SiO ₂	35	38	33	29	32	27	27	29	59	48
TiO ₂	0,3	0,7	0,6	2,1	1,3	2,8	1,3	2	4,1	2,4

Onnauwkeurigheden in de elementsamenstelling kunnen veroorzaakt worden door a) inhomogeniteit van brandstoffen en assen en b) in geval van uitgangsstof H, een systematische onderschatting bij de uitgangsstoffen van het gehaltes SiO₂ (vanwege slechte oplosbaarheid). Geschatte onnauwkeurigheden blijken nauwelijks van invloed te zijn op de betrouwbaarheid van de samenstelling (oxides van hoofdelementen) van de mengsels.

4.3 Analyse-resultaten

Van de monsters is eerst een smeltpunt afgeschat. Daarna zijn de monsters uit de kroezen gebroken en onderworpen aan een visuele inspectie. Twee monsters, kroes 2 en 5, zijn geselecteerd voor uitgebreide analyse. De monsters zijn ingebed in hars en droog doorgezaagd. De monsters zijn onderzocht met SEM en XRD.

Er is gekozen voor XRD-analyse om een indruk te krijgen van de mineralen (o.a. kristalliniteit), die zich gevormd hebben. Daarnaast wordt SEM analyse gedaan om te kijken naar de fijnheid van de structuur en om een schatting van de samenstelling te krijgen. ICP-AAS analyse is overwogen, maar omdat deze duur is en veel tijd vergt bij dergelijke steenachtige monsters is daar vanaf gezien, aangezien het voldoende is om een indruk van de samenstelling te hebben, niet om een zeer precieze bepaling. Om diezelfde reden is afgezien van uitloogproeven. Wel wordt er naar analogie van andere smeltmonsters een prognose gedaan met betrekking tot uitloogbaarheid van elementen die in het bouwstoffenbesluit relevant zijn.

⁵ Nr. 4 ontbreekt omdat daar iets mis is gegaan bij de experimenten.

4.3.1 Smelttemperaturen

De gemeten temperaturen (zie Tabel 4.1) waarbij de monsters smolten varieerden van 1200-1350°C. Dit is precies het gebied waarin je wilt opereren bij een commercieel smelterproces en komt overeen met de verwachte temperatuursrange.

4.3.2 Visuele inspectie

Visuele inspectie door een deskundige is een cruciale stap in het beoordelen van de monsters. Belangrijk is na te gaan wat het kristallijne karakter van het gestolde monster is. Een steenachtig monster opgebouwd uit fijne kristallen is goed. Grove kristallen of een glasachtig monster zijn niet goed voor een goede productkwaliteit. De kleur van het monster is hierbij niet belangrijk voor de kwaliteit van het materiaal; wel duidt een donkere kleur op de aanwezigheid van ijzer. Verder wijst de aanwezigheid van gasbellen op een te korte duur van de verhitting en zijn van ondergeschikt belang.

De visuele inspectie van de monsters in de kroezen leverde op dat er in de meeste kroezen sprake was van een goede smelt, dus zonder belletjes en zonder ongesmolten materiaal, wat ingebed ligt in een gestolde fase. Bijna nergens waren belletjes ingesloten. Hieronder volgt een korte opsomming van de gedane observaties en de bijbehorende opmerkingen:

Serie mengsels rioolslib M en houtvergassing-as G

- kroes 1 (100% M, 1350°C) - donker, boven oppervlak toont duidelijk kristalletjes - iets te grof gekristalliseerd;
- kroes 2 (90% M - 10% G, 1300°C) - dof, donker, oneven oppervlak met kleine kristalletjes; mooi fijn gekristalliseerd, een van de betere monsters;
- Kroes 11 (50% M - 50% G, 1200°C) - oneven oppervlak, dof bruin - net niet helemaal goed gesmolten; vrij glazig;
- Carborundum bak (20% M - 80% G, 1400°C) - dof, geel glasachtig met wat schuim in de steen en langs de rand; glasachtig;
- kroes 10 (10% M - 90% G, 1200°C) - glad, homogeen oppervlak; mooi gesmolten, maar iets te glazig; zeker niet de beste.

Serie mengsels afval-as R en rioolslib M

- kroes 6 (70% M - 30% R, 1300°C) - wel gesmolten, maar had iets verder verhit moeten worden of langer moeten staan; kan wel goed worden;
- kroes 5 (50% M - 50% R, 1350°C) - een van de beste drie mengsels; homogeen en mooi fijn kristallijn;
- kroes 7 (30% M - 70% R, 1350°C) - goede smelt, lijkt op kroes 5; zou ook iets heter gemaakt moeten worden of langer moeten staan.

Overige kroezen

- kroes 3 (70% M - 15% H en 15% K, 1350°C) - acceptabel mengsel, al is het een beetje glazig;
- kroes 8 (50% K - 50% H, 1250°C) - glad oppervlak, dof geel met witte aders; door en door geel, met af en toe glasachtige stukjes; lijkt op olivijn, maar lichte kleur duidt op weinig ijzer; op zich een acceptabel monster;
- kroes 9 (50% R - 50% K, 1250°C) - donker, glasachtig zwart, glad oppervlak; geen goed monster.

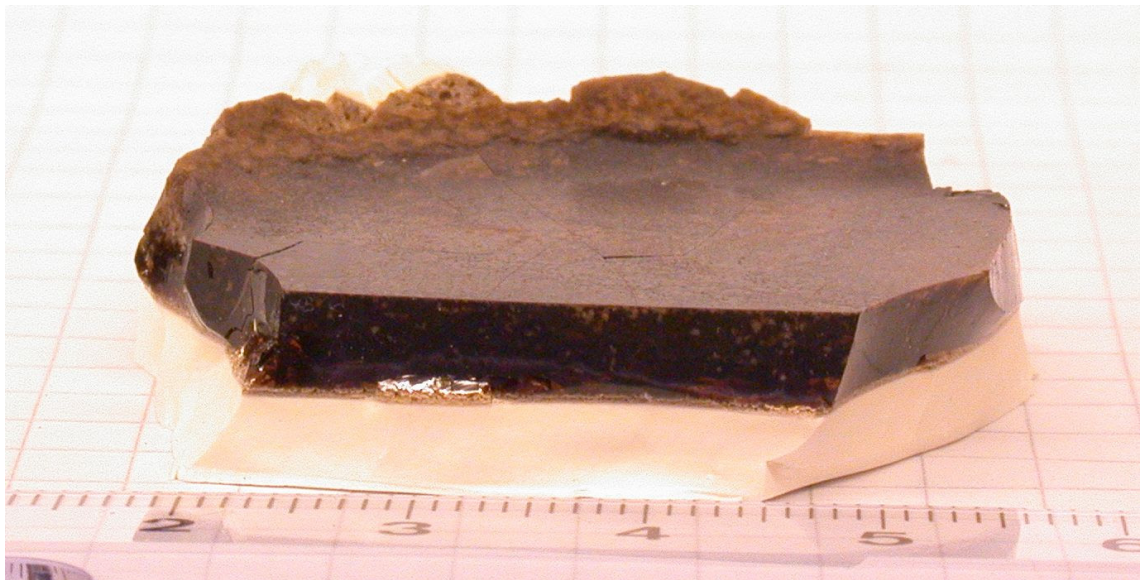
Over het algemeen zijn de smelten acceptabel, behalve kroes 9 en 10, die duidelijk verglaasd zijn, en kroes 1, die grovere kristallen heeft. Op basis van de visuele inspectie is ruwe ranking gemaakt: waarbij de monsters die er duidelijk uitsprongen (kroezen 2 en 5) zijn uitgekozen om verdere analyses te doen:

- beste monsters: 2 en 5;
- acceptabele monsters: 3, 6, 7 en 8;
- minste monsters 1, 9 en 10.

De foto's in figuur 4.1 en 4.2 illustreren de verschillen tussen een mooi microkristallijn synthetisch basalt (kroes 5) en een verglaasd monster (kroes 9)



Figuur 4-1 *Foto van monster uit kroes 5: een mooi microkristallijn synthetisch basalt*



Figuur 4-2 *Foto van monster uit kroes 9: een voorbeeld van een verglazing*

4.3.3 SEM-analyse

Om een goede indruk te verkrijgen van de structuur en samenstelling van het materiaal zijn SEM-analyses uitgevoerd. De SEM-analyses van monsters uit kroes 2 en 5 bestaan uit:

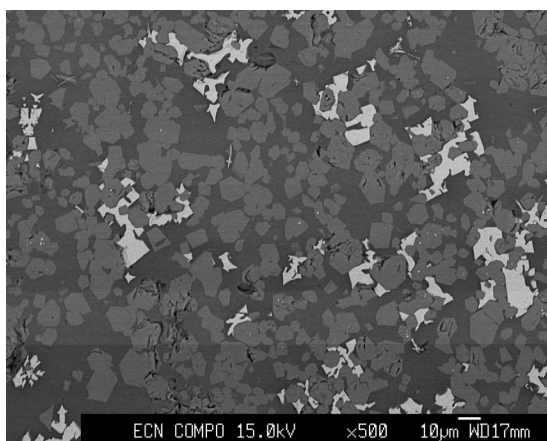
- Overzichtsfoto's in *Back Scatter Mode* (COMPO)
- Overall elementanalyses, gemaakt van overzichtsfoto's

- Lokale elementanalyses⁶ van de verschillende fases, die als grijstinten in de foto's zijn gevonden.
- Korte vergelijking met XRD resultaten

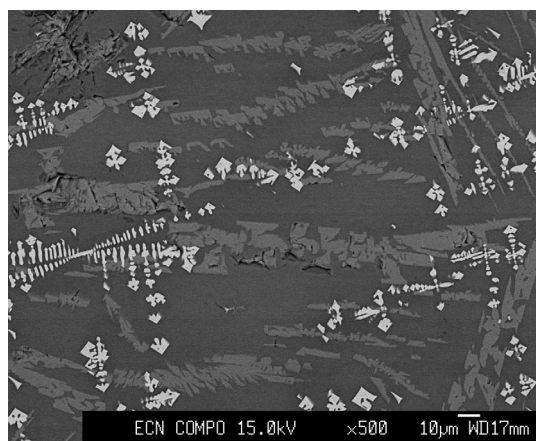
Hieronder volgen de observaties en de bijbehorende interpretatie van de SEM-analyses.

Kroes 2 - 90% rioolslib M + 10% houtvergassing-as G

Van het monster uit kroes 2 zijn twee overzichtsfoto's gemaakt. Het betreft twee gebieden in de doorsnede die uit verschillend ogen, maar wel opgebouwd zijn uit dezelfde drie fasen. In de twee overzichtsfoto's (Figuur 4-3 en Figuur 4-4) zijn de drie fasen duidelijk te onderscheiden. De verschillen in grijstint zijn het gevolg van de aanwezigheid van zwaardere elementen, die lichter kleuren. Er zijn zo goed als geen poriën zichtbaar.



Figuur 4-3 SEM-foto van de verticale doorsnede van monster uit kroes 2



Figuur 4-4 SEM-foto van de verticale doorsnede monster uit kroes 2, nabij bodem van de kroes

De witte fase vertoont opvallende veeachtige patronen in Figuur 4-3, maar niet in Figuur 4-4. Het verschil tussen de twee foto's wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat er in de doorsnede op een verschillende richting van de kristallen wordt gekeken. Op basis van de SEM-foto's kan geconcludeerd worden dat ten minste twee van de drie fasen kristallijn zijn. Mogelijk is de grijze fase het eerst uitgekristalliseerd, gevolgd door de witte en de zwarte (al dan niet in die volgorde of gelijktijdig). De zwarte fase zou amorf (glasachtig) kunnen zijn. In de XRD is deze fase niet terug te vinden, wat aangeeft dat deze inderdaad niet of nauwelijks kristallijn is.

Elementanalyses van het totaal en van elk van de drie fasen zijn samengevat in Tabel 4-2. In de berekeningen van de onderste helft is alles behalve chloor gebaseerd op de massa van de oxidische toestand.

Tabel 4-2 Samenstelling van monster in kroes 2, gemeten met SEM; in atoompercentages en in genormaliseerde gewichtspercentages als oxide; overall 1 en overall 2 verwijzen naar foto's in respectievelijk Figuur 4.3 en Figuur 4.4; lege cellen geven waarden onder de detectielimiet aan

	donkerste fase	grijze fase	witte fase	overall 1	overall 2
Element	atoom%	atoom%	atoom%	atoom%	atoom%
Al	20,16	8,91	6,89	11,83	16,08
Si	45,37	18,39	3,41	25,16	34,87

⁶ N.B. Elementanalyses uit SEM hebben een grotere onzekerheid dan bijvoorbeeld ICP-analyses. Conclusies op basis van deze getallen dienen met de nodige voorzichtigheid getrokken te worden.

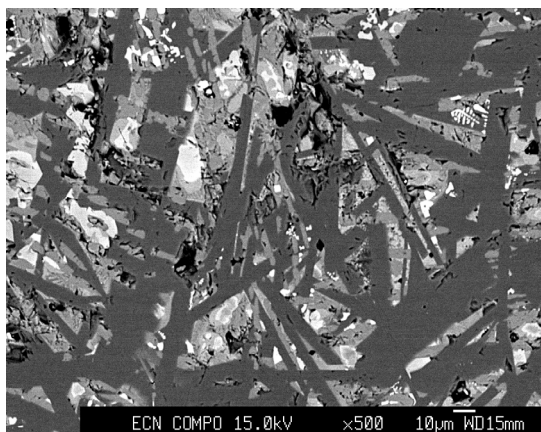
	donkerste fase	grijze fase	witte fase	overall 1	overall 2
P	6,62	26,35	2,91	19,58	12,37
K	2,4	1,17	0,17	1,63	1,97
Ca	14	36,44	4,8	28,15	18,59
Ti	1,1	0,52	5,43	0,99	1,16
Fe	5,29	2,86	73,3	8,01	9,58
S		0,22	0,22	0,21	
Cl				0,09	
Na	2,59	1,41	0,96	1,58	2,24
Mg	2,24	3,66	1,9	2,76	2,87
Ba	0,19				0,12
Oxiden	genormaliseerd m%	genormaliseerd m%	genormaliseerd m%	genormaliseerd m%	genormaliseerd m%
Al ₂ O ₃	17,8	7,6	5,1	10,1	13,9
SiO ₂	47,1	18,5	3,0	25,2	35,4
P ₂ O ₅	8,1	31,3	3,0	23,2	14,9
K ₂ O	2,0	0,9	0,1	1,3	1,6
CaO	13,6	34,2	3,9	26,3	17,6
TiO ₂	1,5	0,7	6,3	1,3	1,6
Fe ₂ O ₃	6,6	3,4	76,7	9,6	11,6
SO ₃		0,3	0,3	0,3	
Na ₂ O	1,4	0,7	0,4	0,8	1,2
MgO	1,6	2,5	1,1	1,9	2,0
BaO	0,5				0,3

De conclusie is dat het materiaal van kroes 2 bestaat uit een mengsel van drie fasen:

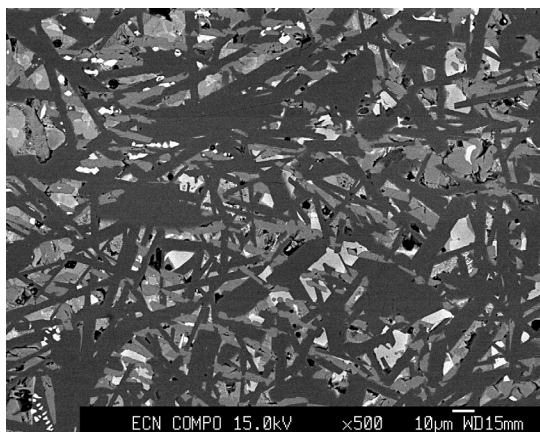
- donkere fase bestaat vooral uit Al, Si en Ca (en O)
- grijze fase bestaat vooral uit Ca en P (en O)
- witte fase bestaat uit Fe (en O) met Ti als tweede

Kroes 5 - 50% rioolslib M + 50% afval-as R

In Figuur 4-5 staat een *Back Scatter* afbeelding van het monster uit Kroes 5 in de horizontale doorsnede (parallel aan de bodem van de kroes). Figuur 4-6 is een verticale doorsnede. Afgezien van een groter aantal poriën in de horizontale doorsnede zijn er geen noemenswaardige verschillen waar te nemen. Er zijn vier fasen te onderscheiden, die allen kristallijn zijn en sterk met elkaar verbonden zijn. Dit moet een sterk materiaal zijn, al werken de poriën mogelijk verzwakkend. De samenstellingen (op basis van SEM) van elke fase en van het overall monster staan weergegeven in Tabel 4-3. Van de witte fase zijn meerder metingen genomen, die vooral in aluminiumgehalte verschillen.



Figuur 4-5 *SEM-foto van horizontale doorsnede van monster uit kroes 5*



Figuur 4-6 *SEM-foto van verticale doorsnede van monster uit kroes 5*

Tabel 4-3 *Samenstelling van monster in kroes 5, gemeten met SEM; uitgedrukt in atoompercentages en in genormaliseerde gewichtspercentages als oxide; geen chloor gemeten in enig monster; lege cellen geven waarden onder de detectielimiet aan.*

	donkere fase	donkergrijze fase	lichtgrijze fase	witte fase 1	witte fase 2	overall
Element	atoom%	atoom%	atoom%	atoom%	atoom%	atoom%
Al	34,75	0,68	19,35	27,22	2,57	25,82
Si	42,67	1,6	19,31	0,54	3,16	29
P	0,25	35,2	0,17		1,8	6,78
K		0,68	0,85		0,11	0,65
Ca	20,29	53,83	13,71	0,64	5,97	23,94
Ti	0,25	0,22	6,81	2,43	20,67	2,04
Fe	1,4	0,39	21,26	42,19	52,96	5,91
Si						0,27
Na	0,27	2,83	1,61	1,64		0,97
Mg	0	4,56	15,87	22,18	10,13	2,54
Ba	0,13					0,21
Cr				0,56	0,59	
Mn			0,98	1,23	0,72	
Zn				2,38	0,76	
Zr						1,72
Oxiden	genorm, m%	genorm, m%	genorm, m%	genorm, m%	genorm, m%	genorm, m%
Al ₂ O ₃	31,4	0,6	17,2	24,7	2,0	23,1
SiO ₂	45,5	1,6	20,3	0,6	2,9	30,6
P ₂ O ₅	0,3	41,7	0,2		1,9	8,5
K ₂ O		0,5	0,7		0,1	0,5
CaO	20,2	50,3	13,4	0,6	5,0	23,6
TiO ₂	0,4	0,3	9,5	3,5	24,8	2,9
Fe ₂ O ₃	1,8	0,5	26,6	53,9	57,2	7,5
SO ₃						0,4
Na ₂ O	0,1	1,5	0,9	0,9		0,5
MgO		3,1	11,2	15,9	6,1	1,8
BaO	0,4					0,6
Cr ₂ O ₃			0,0	0,8	0,7	

	donkere fase	donkergrijze fase	lichtgrijze fase	witte fase 1	witte fase 2	overall
MnO ₂			1,5	1,9	0,9	
ZnO				3,4	0,9	
ZrO ₂						3,7

Het materiaal bestaat uit:

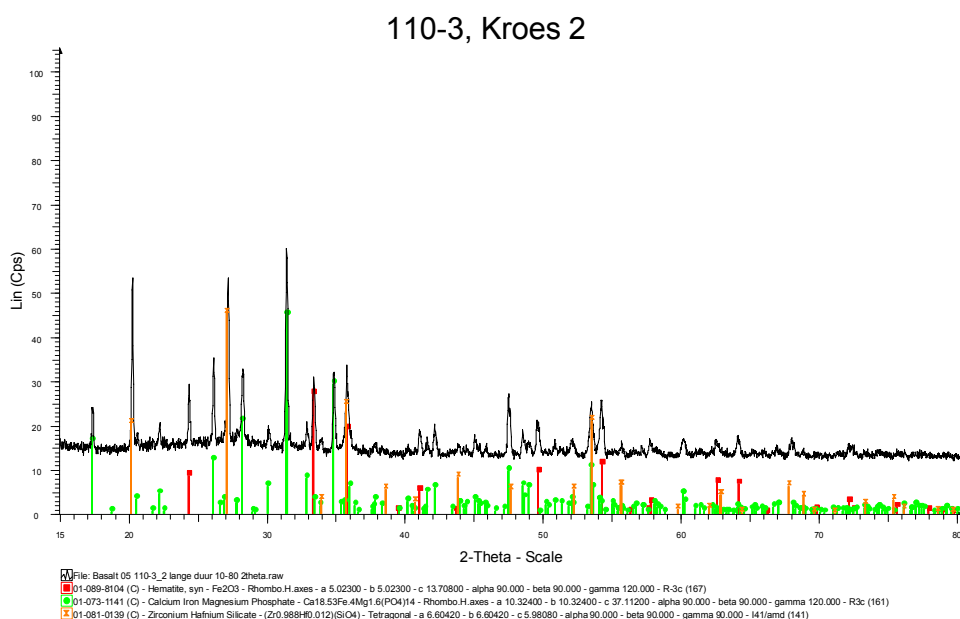
- donkere fase, die vooral uit Al, Si en Ca (en O) bestaat
- donkergrijze fase, die vooral uit Ca en P, iets Mg (en O) bestaat
- lichtgrijze fase, die vooral uit Fe, Si, Al, Ca en Mg (en O) bestaat, aangevuld met wat Ti
- witte fase, die uit meerdere soorten materialen bestaat.

Van de witte fase is er een materiaal, dat uit Fe, Al en Mg (en O) bestaat, een tweede dat uit Fe en Ti bestaat en een derde dat vooral uit Fe (en O) bestaat met iets Mg en Al. Gezien het feit dat de witte fase in dezelfde soort veerachtige patronen voorkomt (o.a. rechterbovenhoek in Figuur 4.6) kan in analogie met kroes 2 gesteld worden dat dit hematiet is en dat de andere elementen artefacten zijn, veroorzaakt door het omliggende materiaal. De bundel waarmee gemeten wordt is 1µm groot en diep.

4.3.4 XRD-analyse

Kroes 2 (90% rioolslib M, 10% houtvergassing-as G)

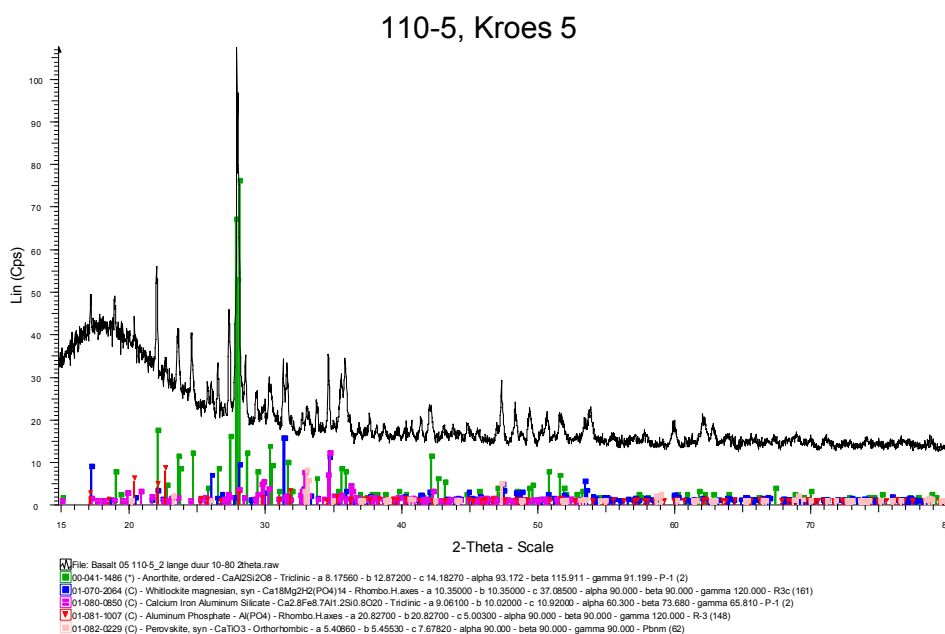
Volgens het diffractogram (Figuur 4-7) van dit monster bestaat dit synthetisch basalt hoofdzakelijk uit ijzeroxide (Fe₂O₃) in de vorm van hematite en calcium-ijzer-magnesium-fosfaat (Ca_{18,5}Fe_{0,4}Mg_{1,6}(PO₄)₁₄). Daarnaast is ook nog zirconium-hafnium-silicaat te zien dat afkomstig is van de kroes waarin dit monster basalt gesmolten is. Volgens de SEM-analyse is ook een fase aanwezig met hoofdzakelijk aluminium, silicium en calcium en in mindere mate fosfor en ijzer. Deze fase is niet in het diffractogram terug te vinden. Mogelijk dat deze fase niet kristallijn is.



Figuur 4-7 *Diffractogram van monster uit kroes 2*

Kroes 5 (50% rioolslib M, 50% afval-as R)

De mineralen anorthite (calcium-aluminium-silicaat) en whitlockite (calcium-magnesium-fosfaat) zijn sterk vertegenwoordigd in dit monster (Figuur 4-8). Ook aanwezig is een calcium-ijzer-aluminium-silicaat en sporen van aluminiumfosfaat en perovskiet (CaTiO_3). Deze laatste twee verbindingen zijn niet direct terug te vinden in de SEM-analyse.



Figuur 4-8 *Diffractogram van monster in kroes 5*

De twee monsters synthetisch basalt bestaan beide uit een tweetal hoofdfasen. Bij kroes 2 zijn dit hematite en een calcium-ijzer-magnesium-fosfaat. Kroes 5 bestaat hoofdzakelijk uit anorthite en whitlockite. Er zijn kleinere hoeveelheden van andere kristallijne fases aanwezig.

4.3.5 Uitloging

In een parallel project is koolstofvrije vlieg-as van de vergasser, die gekoppeld is aan AMER-9 (Geertruidenberg), uitgebrand bij 1000°C en enige uren bij die temperatuur behandeld. Het resulterende poeder voldeed direct aan de limieten voor categorie 1 van het Bouwstoffen Besluit (BSB) voor niet-vormgegeven bouwmaterialen bij een toepassingshoogte van 0,7 m. Categorie 1 betekent dat het materiaal zonder restricties toepasbaar is. Dit resultaat is naar alle waarschijnlijkheid het gevolg van het elimineren van een groot aantal probleemelementen, zoals Cl, Pb, Zn en Cd. Achtergebleven probleemelementen zijn geïmmobiliseerd door de thermische behandeling, o.a. As, Cu, Cr en Ba.

De uitgegloeide as is na toevoeging van 10% alumina - als fluxmateriaal - gesmolten bij 1250°C en nabehandeld bij 1300°C , wat resulteerde in een blok van 1,5 kg. Dit blok is niet poreus en glasachtig van structuur, gelijkend op obsidiaan. Het is onderworpen aan een gestandaardiseerde tanktest (NEN 7375). Het resultaat van de tanktest was dat het materiaal ruimschoots voldoet aan de criteria voor categorie 1A van het BSB voor vormgegeven bouwstoffen, wat betekent dat het materiaal zonder restricties toepasbaar is, ook in voortdurend contact met water.

Het ligt geheel in de verwachting, dat alle smelten die in dit project genoemd worden, eveneens aan de criteria voor categorie 1A van het BSB voor vormgegeven bouwstoffen zullen voldoen. De glasachtige monsters lijken sterk op het bovengenoemde blok. De meer basaltachtige of steenachtige materialen zullen zeker niet beter uitloogbaar zijn en dus zijn er geen problemen te verwachten. Ook synthetisch basalt uit gesmolten baggerslib is bouw materiaal, wat onbeperkt toegepast mag worden. Met deze achtergrondkennis en bij gebrek aan grotere hoeveelheden

materiaal is besloten dat pas wanneer er synthetisch basalt uit een pilot faciliteit beschikbaar komt, uitloogtesten relevant worden.

4.4 Conclusies

De analyses gedaan met de SEM geven voor kroes 2 en 5 tot in hoge mate weer, wat er op grond van de berekende samenstelling verwacht werd. De samengevatte resultaten in Tabel 4-4 illustreren dit. Er mag geconcludeerd worden dat een samenstelling op hoofdelementen berekend kan worden.

Tabel 4-4 *Vergelijking tussen samenstelling van synthetisch basalt monsters, gemeten middels SEM en berekend uit assamenstellingen*

Oxide (m%)	kroes 2, SEM	kroes 2, berekend	kroes 5, SEM	kroes 5, berekend
Al ₂ O ₃	12,0	12,6	23,1	22,5
SiO ₂	30,3	39,5	30,6	32,4
P ₂ O ₅	19,1	15,2	8,5	9,1
CaO	22,0	18,7	23,6	23,2
TiO ₂	1,5	0,7	2,9	2,3
Fe ₂ O ₃	10,6	12,0	7,5	8,2
MgO	2,0	1,1	1,8	2,1
BaO	0,2	0,1	0,6	0,2

Van de meeste mengsels is geconstateerd dat deze microkristallijn zijn, zoals gewenst voor synthetisch basalt. Dit is met het oog te constateren. Hier en daar zijn gasbelletjes ingesloten, maar die duiden een te hoge viscositeit, door een net iets te lage temperatuur, zodat er onvoldoende tijd is voor het gas om te ontsnappen. Bij juist gekozen procesomstandigheden zal dit niet optreden.

Bij mooi synthetische basalt worden geen enkelvoudige of binaire mengoxides gevormd, maar een samenstel van ten minste twee kristallijne hoofdfasen en een aantal kleinere fasen. Het lijkt erop alsof er bepaalde mineralen selectief uitkristalliseren, zoals hematiet (Fe₂O₃), whitlockiet (een gemengd Ca/Mg-fosfaat) en ook anorthiet (calcium aluminosilicaat) naast een aantal kleinere fasen, waarna er een mengoxide overblijft wat de ruimte opvult, al dan niet uitgekristalliseerd.

De samenstelling van de monsters geeft aan, dat een aardig deel van het materiaal naar de gasfase verdwijnt. In de bulkanalyse (SEM) komen alleen de genoemde elementen voor in een concentratie boven de detectielimiet. Dus Cl, Cd, Zn en Pb en vele anderen zijn niet terug te vinden. Deze kwamen echter vaak al in kleine hoeveelheden voor in de brandstof of waren voor een groot deel al uit het uitgangsmateriaal verdwenen bij de thermische behandeling op 1000-1150°C. Wel zijn er sporen te vinden van K en Na. Ook is er in sommige fasen een meetbare hoeveelheid Cr, Mn of Zn te vinden. Opvallend is, dat zo goed als alle fosfaat achterblijft, gebonden aan Ca en Mg.

Gevolg van het vervluchtigen van een groot aantal contaminaten is, dat de vaste stof mooi schoon is, maar dat er in het rookgas een aardige hoeveelheid probleemelementen kan zitten. Dit vraagt om een goede rookgasreiniging. Wel zullen deze elementen in grote hoeveelheden neerslaan bij afkoeling. In de gasreiniging dient hier uitdrukkelijk rekening mee gehouden te worden. De gasreiniging dient derhalve robuust, corrosiebestendig en goed reinigbaar te zijn. Dit kan gerealiseerd worden door:

- Voldoende maatregelen te treffen om de smelteruitgang te kunnen reinigen,
- Zo vroeg mogelijk in het proces enige verblijftijd te creëren voor terugoxidatie van diverse vervluchtigde componenten (b.v. Zn en Pb),

- Gebruik te maken van zelfreinigende of tenminste tijdens bedrijf te reinigen apparatuur, met name een hete cycloon en warmtewisselaar,
- Gebruik te maken van filtermateriaal met een hoge corrosiebestendigheid.

De wijze waarop dit gebeurt, wordt beschreven in hoofdstuk 5.

5. Procesontwerp

5.1 Inleiding

Op basis van de gegevens van hoofdstukken 3 en 4 kan het algemene concept voor een smeltinstallatie worden uitgewerkt. Een voorlopig procesontwerp wordt in het navolgende gegeven in de vorm van een aantal (vereenvoudigde) Process Flow Diagrams (PFD).

5.2 Ontwerpbasis

Als basis voor het ontwerp dienen de samenstellingen van de voedingsstromen als gegeven in hoofdstukken 3 en 4. De PFD's zijn erop gericht dat de gewenste producten, te weten een als bouwstof (klasse I) geschikte slak en een metaalconcentraat, zullen ontstaan, waarbij tevens zoveel mogelijk energie gewonnen wordt. Dit laatste in de vorm van warmte in het geval van laagcalorische voedingsmengsels en in de vorm van stookgas + warmte in het geval van hoogcalorische voedingsmengsels.

Het ontwerp gaat uit van een jaarcapaciteit van 25.000 ton input. Hiermee wordt bereikt dat de smelter met een enkele brander kan worden uitgevoerd. Bij hogere capaciteiten is namelijk het te verwarmen oppervlak in de smelter (het slakoppervlak) te groot voor een enkele brander. Verder wordt ervan uitgegaan dat de installatie een beschikbaarheid heeft van 85% (= 7500 uur/jaar) en dat de grondstoffen (afvalstoffen) gescheiden worden aangevoerd.

5.3 PFD's

In het navolgende worden de proces flow diagrams gegeven van de secties voor een complete smeltinstallatie benodigde processtappen te weten:

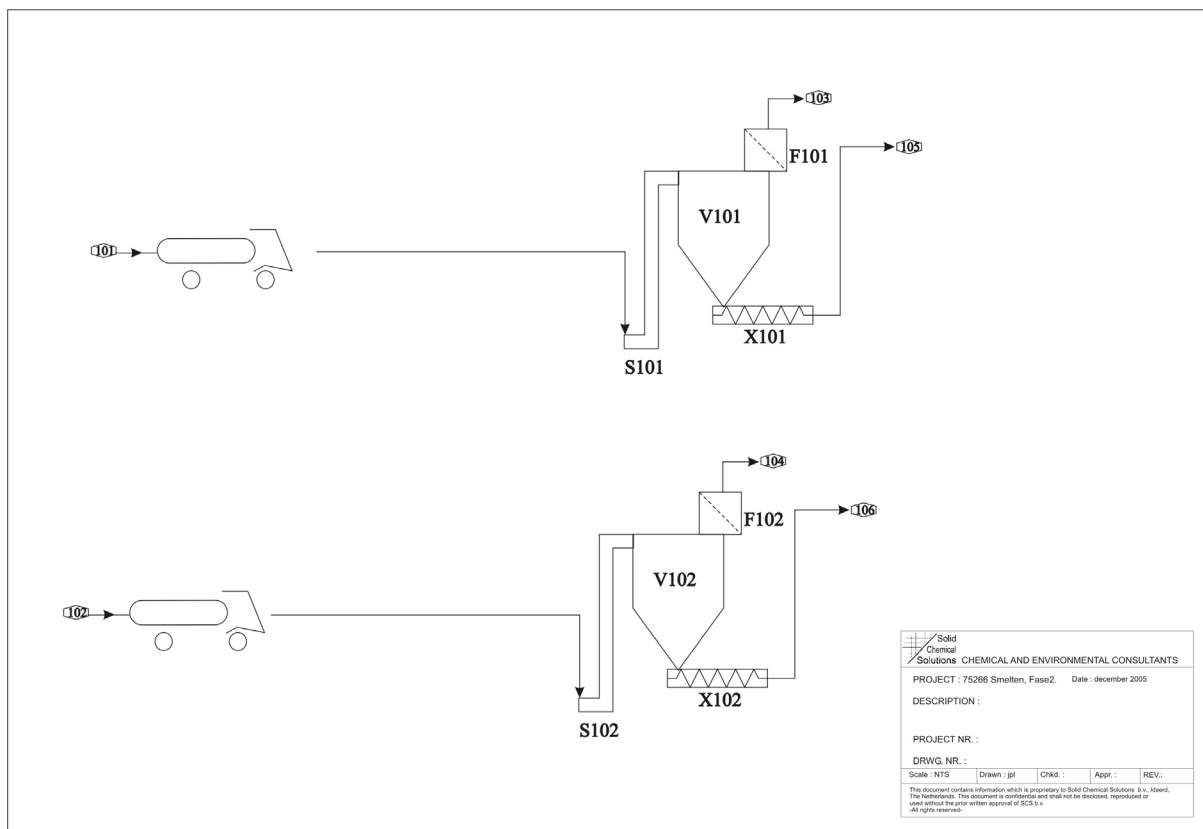
- Aanvoer en opslag grondstoffen
- Smelten
- Waterzuivering
- Droge gasreiniging
- Natte gasreiniging

De bovenstaande secties zullen in de volgende paragrafen uitgebreid worden beschreven.

5.4 Aanvoer en opslag grondstoffen (Sectie 100)

De aanvoer en opslag van te verwerken grondstoffen is weergegeven in Figuur 5-1 als Sectie 100. Deze sectie wordt alleen opgenomen voor de volledigheid. Er zijn uiteraard vele mogelijkheden qua uitvoeringsvorm.

Aangenomen wordt dat de aanvoer van de grondstoffen per vrachtwagen zal plaatsvinden. Na (pneumatisch) lossen via lossystemen S101/102, vindt opslag plaats in voorraadbunkers V101/102, uitgerust met filters F101/102. Aangegeven zijn twee stromen: voeding 1 en 2, welke kunnen bestaan uit gedroogd rioolslib en diverse soorten vergassingsgas. Uiteraard kunnen, indien gewenst, meer stromen tegelijkertijd verwerkt worden. De voedingsstromen worden vanuit de voorraadbunkers met behulp van transportschroeven X101/102 naar de smelterunit gedoseerd. De dosering van de diverse materialen gebeurt volumetrisch, door middel van regeling van het toerental van X101/102 (hierdoor is het installeren van (dure) weegapparatuur is overbodig). Op deze wijze worden twee invoerstromen voor de smelter verkregen: 105 en 106.

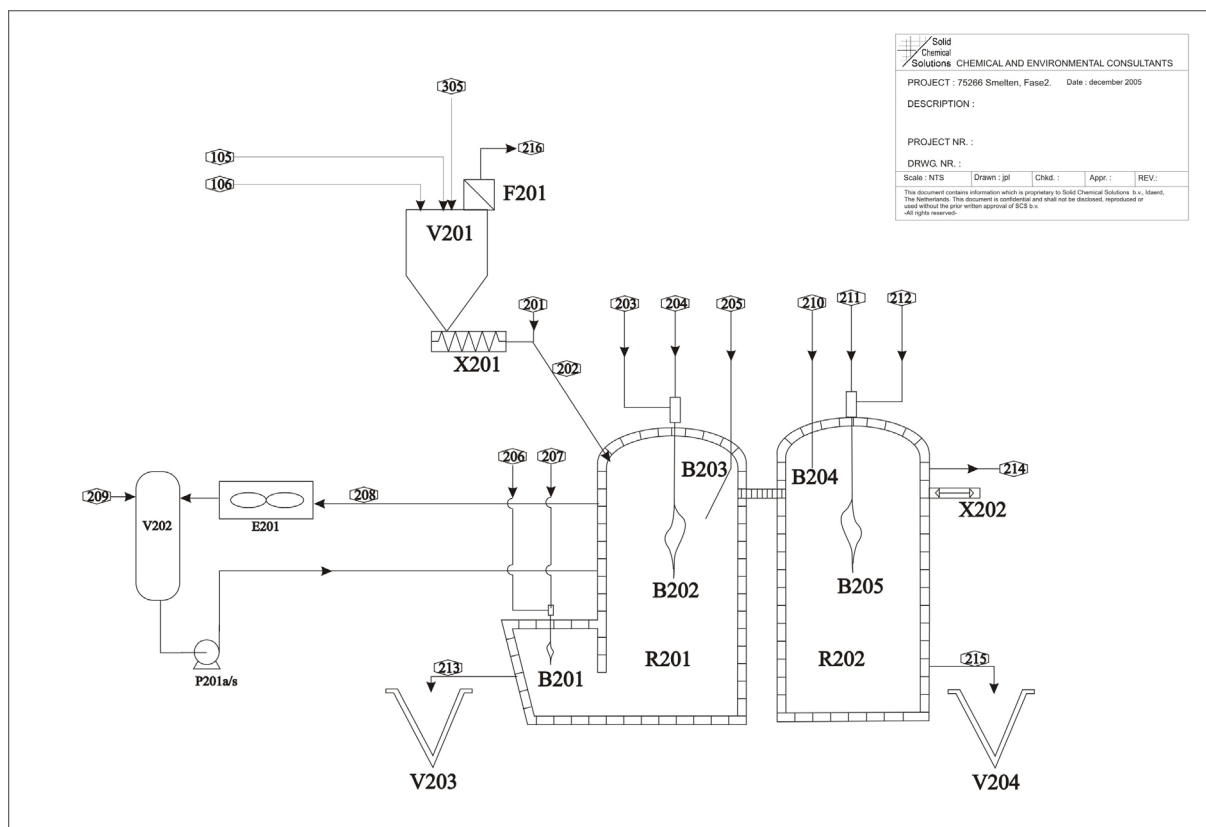


Figuur 5-1 *Aanvoer en opslag van grondstoffen*

5.5 Smelter (Sectie 200)

De stromen 105 en 106 worden respectievelijk via X101 en X102 gevoed aan de voedingsbunker V201.

Aan deze bunker wordt ook de filterkoek (305) afkomstig van de waterzuivering (Sectie 300, zie paragraaf 5.8) toegevoerd. Dit is een kleine stroom en de exacte wijze van voeden dient nog nader bepaald te worden. Teneinde segregatie van de materialen met verschillende eigenschappen te voorkomen dient bij normaal bedrijf V201 leeg te zijn. Een korte transportschroef met grote diameter X201 voedt het gemengde materiaal aan de zogenaamde smelterchute waardoor de voeding in de reactor valt door gravitatie, terwijl gaslekage door het gebruik van deze schroef zoveel mogelijk voorkomen wordt. De voeding van vast materiaal aan de smelter wordt vergemakkelijkt door het toevoeren van wat steungas (201, bijvoorbeeld perslucht) aan de onderzijde van de chute.



Figuur 5-2 *Smelter*

De smeltreactor R201 is bekleed met vuurvast materiaal, uitgerust met een centrale oxyfuel brander B202, zuurstoflansen B203, en een voorhaard met trimbrander B201. De bedrijfstemperatuur is ongeveer 1450–1500°C. De druk wordt iets onder atmosferisch gehouden met behulp van een (hoge druk) ventilator in de rookgasafvoer (P502, zie Figuur 5-4). Verder is R201 uitgerust met waterkoeling. Het koelwater wordt door pomp P201 via de smelterwanden gecirculeerd over de luchtkoeler E201 en voorraadvat V202. Alle branders en lansen zijn eveneens watergekoeld, hetzij via hetzelfde, hetzij via een tweede koelcircuit (niet op het PFD aangegeven).

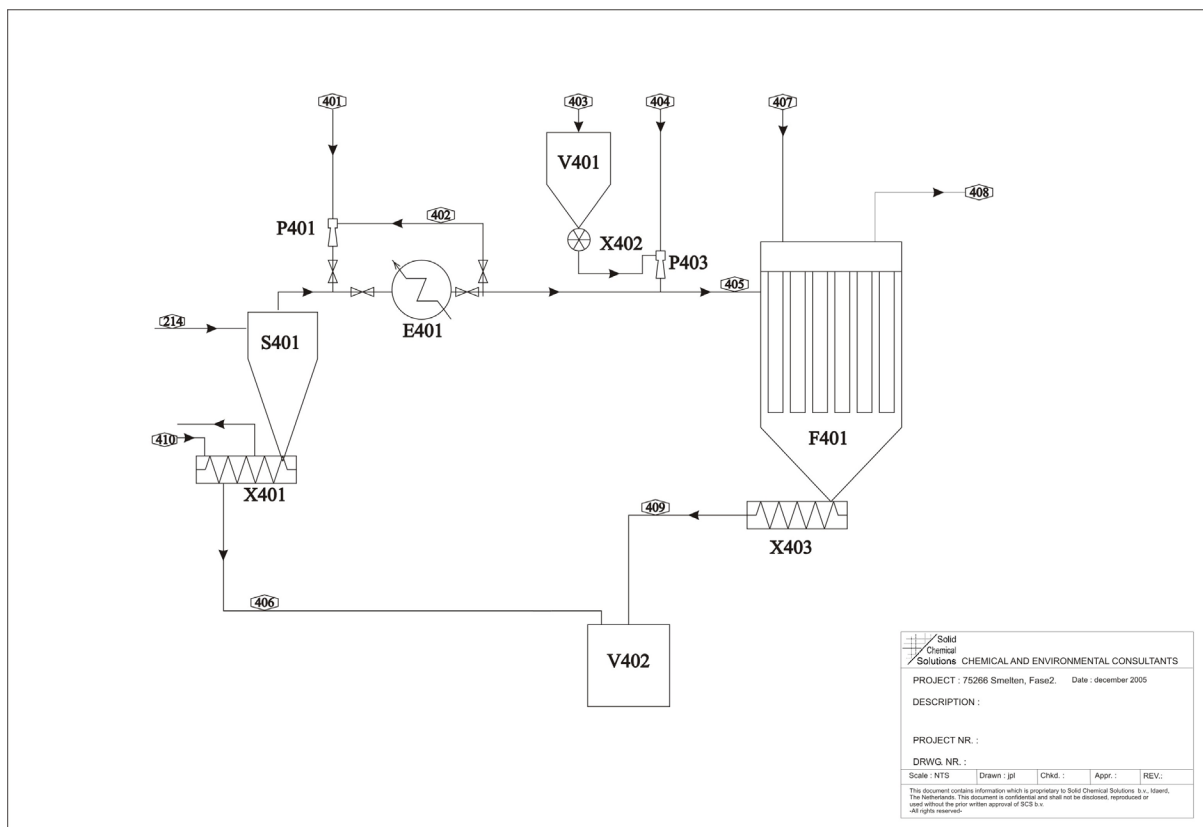
De hoeveelheid perslucht toegevoerd aan de chute (201) en de hoeveelheid zuurstof toegevoerd aan B202 (203) en de trimbrander B201 (206) is zodanig klein dat aan het slakoppervlak te allen tijde (sterk) reducerende omstandigheden zullen heersen. In het bovenste deel van de reactor wordt zuurstof ingevoerd via de lansen B203 (stroom 205). Dientengevolge wordt het reducerende gas verbrand, waardoor de gegenereerde warmte ten goede komt aan het opwarmen van de voeding en (via straling) het op temperatuur houden van de slak. Deze wijze van opereren zorgt ervoor dat vluchtige metalen zoals zink e.d. (indien aanwezig) in geoxideerde vorm in de gasstroom R201 aanwezig zullen zijn. De geproduceerde vloeibare slak (stroom 213) wordt vanuit de voorhaard getapt in slakvazen V203.

Het smeltergas (stroom 214) wordt afgevoerd via de na-reactiekamer R202. Deze is vuurvast bekleed. Deze kamer hoeft echter gezien het feit dat nagenoeg alleen belasting met heet gas optreedt niet watergekoeld te zijn. R202 is uitgerust met de mogelijkheid voor het injecteren van water (lans B204). De mogelijkheid tot waterinjectie wordt voorzien vanwege (nood) temperatuurregeling van 214. Verder is R202 voorzien van een oxyfuelbrander B205 om schoonmaken tijdens smelterbedrijf mogelijk te maken. Met behulp van B205 kan R202 leeggestookt worden door gesmolten carry-over als slak te tappen in een slakvaas (aangegeven als V204).

Gezien het feit dat de overgang tussen R201 en R202 gevoelig is voor afzettingen wordt een (watergekoelde) hydraulische ram X202 zodanig geïnstalleerd dat schoonmaken van deze overgang tijdens bedrijf mogelijk is.

5.6 Droge gasreiniging (Sectie 400)

Van het smeltergas uit R202 (214) mag verwacht worden dat het nog steeds tamelijk stofbeladen is en vanwege de aanwezigheid van metaaloxides en zouten aanleiding zal geven tot het vormen van afzettingen in de installatie. Bovendien mag verwacht worden dat het gas corrosief is wegens de aanwezigheid van HCl en (afhankelijk van de smelterinvoer) mogelijk sporen Cl_2 .



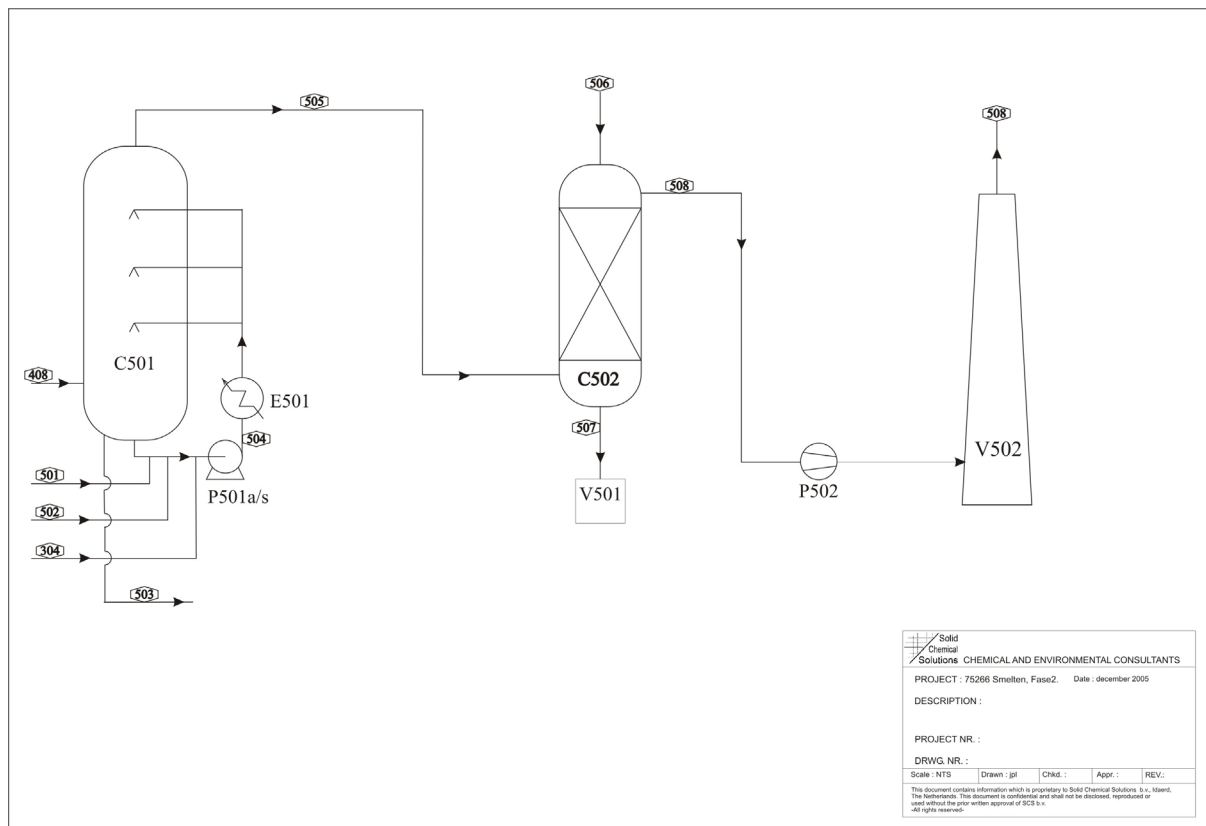
Figuur 5-3 Droge gasreiniging

Stof en carry over worden zoveel mogelijk verwijderd in de vuurvast bekleedde cycloon S401. Het afgescheiden stof wordt via een gekoelde (stroom 410) schroef X401 verzameld in de flue dust container V402. De uitgangstemperatuur van het gas is te hoog voor directe invoer in warmtewisselaar E401. Derhalve wordt koud gas ($<250^{\circ}\text{C}$) via de met perslucht (stroom 401) bedreven ejecteur P401 over de warmtewisselaar gerecirculeerd (402), zodanig dat de ingangstemperatuur van E401 maximaal 900°C is. Gezien de sterk vervuulende eigenschappen van het smeltergas dient E401 tijdens bedrijf schoongemaakt te kunnen worden (bijvoorbeeld uit te voeren als “kogelregen” warmtewisselaar).

Na afkoelen van het smeltergas wordt vanuit bunker V401 middels ejecteur P403 precoat in de gasstroom gedoseerd. Hiermee wordt dichtslaan van zakkenfilter F401 voorkomen. De in het filter afgescheiden vaste stof (409) wordt met behulp van schroef X403 afgevoerd naar container V402. De drukval over F401 wordt beperkt door regelmatig terugspoelen met lucht (407).

5.7 Natte gasreiniging (Sectie 500)

Stroom 408, het gefilterde smeltergas, wordt met water gewassen in kolom C501.

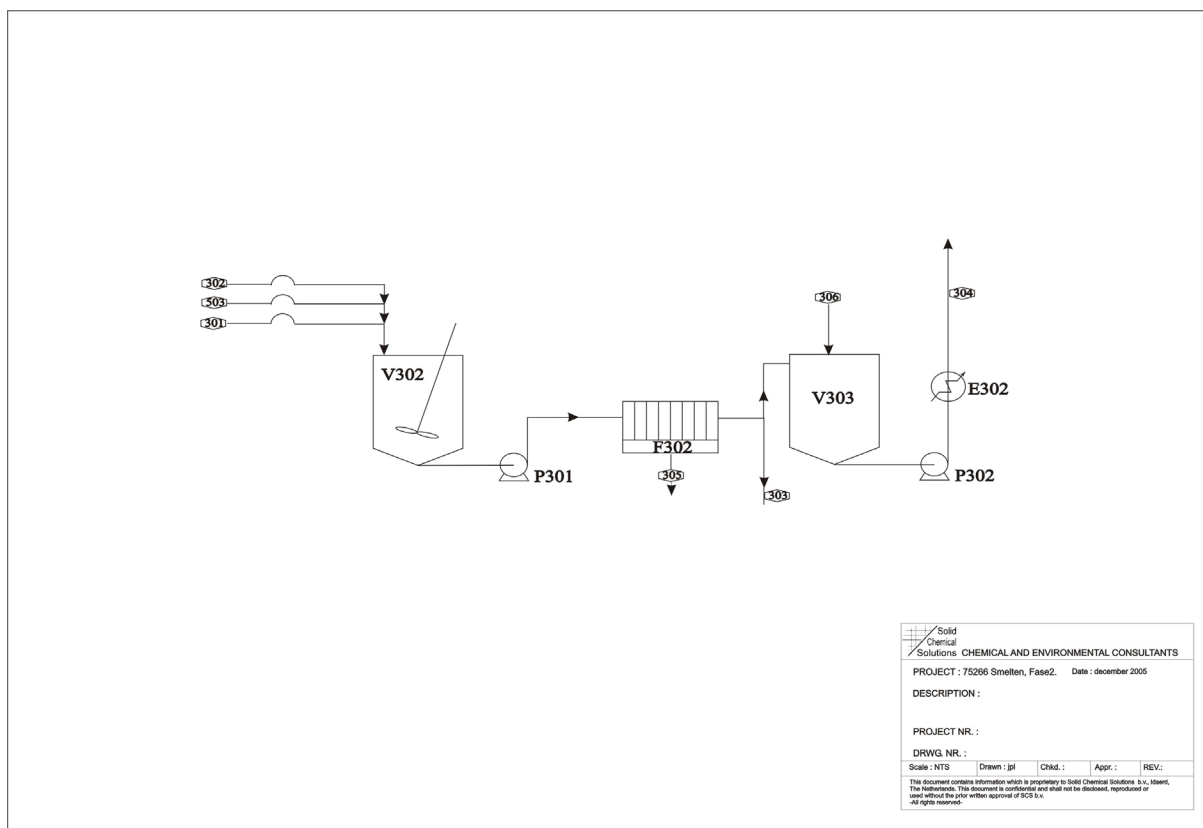


Figuur 5-4 *Natte gasreiniging*

Het water wordt over de kolom gecirculeerd met pomp P501 en in de circulatiestroom (504) gekoeld middels koeler E501. In C501 worden de zure gascomponenten (met name HCl) verwijderd. Derhalve wordt het circulatiewater geregeld op een pH van ongeveer 8-9 door toevoeging van natronloog of een ander neutralisatiemiddel (stroom 501). Daar de mogelijkheid bestaat dat stroom 410 sporen van vrij chloor bevat, wordt een voorziening getroffen voor het toevoegen van een reductiemiddel (502, bijvoorbeeld thiosulfaat of sulfietoplossing). Door regelen van de toptemperatuur van C501 door middel van E501 wordt de hoeveelheid condensaat (stroom 503) geregeld op een zodanig niveau dat een acceptabele zoutconcentratie gehandhaafd blijft. Dit condensaat wordt na reiniging in sectie 300 deels gecirculeerd (304). Na deze natte wassing wordt het gas (505), eventueel na een kleine temperatuurverhoging (niet aangegeven op PFD), over het actief kool filter C502 gevoerd, waarna het volledig gereinigde gas (508) via blower P502 en schoorsteen V502 wordt afgevoerd.

Bovenstaande geldt in het geval dat de calorische waarde van de voeding zodanig laag is dat in verband met de energievoorziening van het smeltproces volledige verbranding van de voeding noodzakelijk is, dat wil zeggen stroom 505 is rookgas. Bij een hoog calorische voeding wordt in dezelfde installatie stookgas (voornamelijk CO en H₂) geproduceerd. In dat geval kan schoorsteen V502 vervallen en wordt stroom 505 afgezet als stookgas, eventueel na een koelstap ter correctie van het dauwpunt. Deze koeling is niet aangegeven op het PFD.

5.8 Waterzuivering (Sectie 300)



Figuur 5-5 *Waterzuivering*

In kolom C501 (Sectie 500) worden HCl en andere verontreinigende gassen en de in 408 nog aanwezige vaste stof afgevangen. Verder zal watercondensatie plaatsvinden. Een deel van het water (503) wordt dan ook (indien nodig met behulp van een dosering van flocculant 301 en mogelijk enig reductiemiddel 302) gereinigd. Vaste stof wordt afgescheiden in persfilter F302 (stroom 305) en teruggevoerd naar (bijvoorbeeld) V201. Filtraat wordt voorzover nodig gerecirculeerd naar C501 (stroom 304). Het overtollige condensaat wordt afgevoerd (stroom 303).

6. Massa- en energiebalansen

6.1 Inleiding

Om een indruk te krijgen van de massa- en energiestromen van het smelterproces zijn massa- en energiebalansen opgezet voor twee verschillende cases.

6.2 Aannames

Bij het opstellen van de massa- en energiebalansen zijn verschillende aannamen gedaan. De belangrijkste worden hieronder toegelicht:

- De massabalans is berekend op basis van de samenstellingen als gegeven in Tabel 3-1. De hoeveelheid slak wordt bepaald door de hoeveelheid minerale componenten aanwezig in het voedingsmengsel. Op basis van de slakbasiciteit kan berekend worden dat de vervluchtiging van de vluchtige elementen als zink en lood nagenoeg volledig zal zijn.
- Verder wordt aangenomen dat halogenen aanwezig in de voeding volledig in het afvalwater komen.
- In de energiebalans wordt aangenomen dat de verliezen naar de omgeving ongeveer 0,8 GJ/ton voeding bedragen. Dit is relatief weinig omdat de warmteverliezen vanuit de smelter zelf al verdisconteerd worden in het verlies naar de smelterkoeling (3,6 GJ/ton) en de installatie relatief klein is, wat uiteraard de verliezen beperkt.
- Verder wordt aangenomen dat de latente warmte aanwezig in de gesmolten slak niet winbaar is en dat de latente warmte aanwezig in rook- of stookgas winbaar is tot een niveau van 250°C. De latente warmte (ongeveer 1 GJ/ton voeding) beneden dit niveau wordt als verlies beschouwd.

6.3 Resultaten

In het onderstaande worden de resultaten van de massa- en energiebalansen gegeven voor een tweetal voorbeeldgevallen, staand voor respectievelijk smelten onder oxiderende en reducerende omstandigheden (smeltend vergassen) te weten:

- **Case I:** Smelten van 50% gedroogd rioolwaterslib (M) met een verbrandingswaarde van 15 MJ/kg en 50% uitgebrande afvalvergassingsas (naverbrand) (R) waarvan de calorische waarde verwaarloosbaar is.
- **Case II:** Smelten van 90% gedroogd rioolwaterslib (M, 15 MJ/kg) samen met 10% koolstofhoudende houtvergassing-as (G, 26 MJ/kg).

Deze mengsels zijn als voorbeeld gekozen omdat ze overeenkomen met mengsels uit de smeltexperimenten waarvan de meeste gegevens beschikbaar zijn. Het zijn echter uitdrukkelijk voorbeelden, vele ander combinaties van stromen zijn eveneens mogelijk.

De combinatie van stromen in Case I is zo opgezet dat het gedroogde afvalwaterslib (ruim) voldoende warmte levert om de smelter oxiderend te bedienen. Dit houdt in dat in dit geval de nadruk ligt op het verwerken van afvalstromen. De winning van energie beperkt zich tot het terugwinnen van warmte in de vorm van (bijvoorbeeld) heet water of stoom.

Case II is een voorbeeld waarin energie gewonnen wordt in de vorm van een stookgas (met een calorische waarde van ongeveer 6.5–7 MJ/Nm³). Deze moet gezien worden als een minimum

case, dat wil zeggen de input aan calorisch materiaal in dit geval is het minimum waarbij nog winning van stookgas mogelijk is. Naarmate de calorische waarde van de input stijgt zal de hoeveelheid energie winbaar in de vorm van stookgas toenemen.

6.3.1 Case I: 50% rioolslib (M) + 50% uitgebrande afvalvergassings-as (R)

Voor deze case zijn de hoofdstromen zijn weergegeven in Tabel 6-1:

Tabel 6-1 *Hoofdstromen Case I*

IN	Ton/jaar	UIT	Ton/jaar
Gedroogd rioolwaterslib (M)	12.500	Breuksteen	15.600
Uitgebrande as (R)	12.500	Rookgas	25.000
Zuurstof	16.900	Zn filterstof (metaal concentraat)	1.000
		Afvalwater	3.000

In deze tabel zijn alleen de hoofdstromen aangegeven. Een nauwkeuriger massabalans, die de stroomnummers in de PFD's volgt, is gegeven in Bijlage D.

Het hoge asgehalte in uitgebrande as geeft aanleiding tot het vrijkomen van relatief veel slak. Deze slak vormt na afkoelen breuksteen. Vanwege het feit dat het voedingsmengsel in dit geval laagcalorisch is, is het zuurstofverbruik per ton voeding tamelijk hoog. Er dient namelijk voldoende zuurstof beschikbaar te zijn voor het volledig dooroxideren van alle componenten.

De energibalans per ton inputmateriaal voor Case I is weergegeven in Tabel 6-2:

Tabel 6-2 *Energiebalans Case I*

IN	GJ/ton	Opmerking	UIT	GJ/ton
Gedroogd rioolwaterslib (M)	0,5*15 = 7,5	Winbaar	Uit gas	1,4
Uitgebrande as (R)	-	Niet winbaar	Uit ovenkoeling	3,6
			Rookgas	1,0
			Slak/verliezen	1,5
TOTAAL	7,5			7,5

Hieruit volgt dat het overall energierendement (thermisch) in dit geval 67% zal bedragen.

6.3.2 Case II: 90% rioolslib (M) + 10% biomassa-vergassingsas (G)

De hoofdstromen voor Case II zijn weergegeven in Tabel 6-3:

Tabel 6-3 *Hoofdstromen Case II*

IN	Ton/jaar	UIT	Ton/jaar
Gedroogd rioolwaterslib (M)	22.500	Breuksteen	8.000
Biomassa-vergassings-as (G)	2.500	Stookgas	29.000
Zuurstof	12.900	Zn filterstof	1.000
		Afvalwater	3.400

Ook hier geldt dat alleen de hoofdstromen aangegeven. Een nauwkeuriger massabalans, die de stroomnummers in de PFD's volgt, is gegeven in Bijlage C.

Het belangrijkste verschil met de oxiderende omstandigheden van Case I is uiteraard dat hier stookgas (een mengsel van voornamelijk CO en H₂) vrijkomt in plaats van rookgas. Het stookgas is teervrij in verband met de hoge procestemperatuur. Dit stookgas kan vervolgens aangewend worden voor bijvoorbeeld vervanging van aardgas in procesinstallaties,

elektriciteitsopwekking of mogelijk als grondstof voor chemische producten. Verder is door het veel lagere asgehalte van het voedingsmengsel de hoeveelheid geproduceerde breuksteen veel lager.

De energiebalans per ton inputmateriaal voor Case II is weergegeven in Tabel 6-4:

Tabel 6-4 *Energiebalans Case II*

IN	GJ/ton	UIT	GJ/ton
Gedroogd rioolwaterslib (M)	$0,9 \cdot 15 = 13,5$	Stookgas	8,6
Biomassa-vergassings-as (G)	$0,1 \cdot 26 = 2,6$	Winbaar (warmte)	
		Uit gas	1,6
		Uit ovenkoeling	3,6
		Niet winbaar	
		Koeling gas	1,1
		Slak/verliezen	1,2
TOTAAL	16,1		16,1

Uit de tabel volgt een overall energierendement van ongeveer 85%, waarvan ruim 60% in de vorm van stookgas, de rest als warmte. Naarmate de calorische waarde van de input stijgt zal deze verhouding verschuiven ten gunste van het stookgas tot een maximumrendement van ongeveer 75-80% in termen van calorische waarde van het gewonnen stookgas (koudgasrendement) ten opzichte van de calorische waarde van de inputmix bij een hoge calorische waarde van het voedingsmengsel (bijvoorbeeld > 25 GJ/ton).

6.4 Conclusies

Uit een vergelijking van de massabalansen voor Case I en II volgt dat de materiaalstromen (met uitzondering van de hoeveelheid slak) bij reducerend bedrijf niet sterk afwijken van die bij oxiderend bedrijf. Dit betekent dat dezelfde installatie op beide manieren gebruikt zou kunnen worden, hetgeen een zeer flexibele bedrijfsvoering mogelijk maakt. Wel moet in het ontwerp hiermee rekening gehouden worden, vooral wat betreft de aspecten veiligheid en corrosie.

7. Conclusies

De volgende conclusies kunnen worden getrokken:

Beschikbaarheid reststromen

De hoeveelheden afval die gestort worden in Nederland nemen trendmatig af terwijl de totale hoeveelheid afval toeneemt. Er kan geconcludeerd worden dat van de totale beschikbare hoeveelheid reststromen slechts een beperkt aantal stromen (kwalitatief) aan het gewenste profiel voldoet om het een geschikte grondstof te maken voor een smeltproces. De stroom moet voldoen aan eisen ten aanzien van a) Een hoge negatieve prijs (gate-fee), b) een juiste (verwachte) minerale samenstelling en c) een redelijk organisch gehalte (levert energie voor het proces). Op basis van de beschikbare informatie is voor dit project de keuze gemaakt voor een aantal stromen die naar verwachting voldoen aan de gestelde criteria en bovendien een substantieel aandeel biomassa bevatten en problematisch zijn, nu of in de toekomst:

- Rioolwaterzuiveringsslib (M)
- Biomassa-conversieas (zowel verbranding (K) als vergassing (G))
- Afvalstoffenverbrandingsas (R) afkomstig van papierrecycling residu

Berekeningen mengsels

Op basis van de berekeningen en kwalitatieve overwegingen met betrekking tot de kristallisatie is te verwachten dat rioolslib M en iets mindere mate biomassa verbrandingsas K en houtfines H als monostromen al redelijk smeltbaar zijn als deze getoetst worden aan de gestelde eisen voor een goede smelt. Voor uitgebrand G en afval-as R mag verwacht worden dat zij alleen goed smeltbaar zijn in combinatie met andere stromen. Met mengsels van de gegeven materialen is wel een optimale samenstelling te bereiken. Voornaamste voorwaarde is dat minder dan 65% houtvergassings-as G in zit. Houtvergassings-as G kan gemengd worden met rioolslib M tot een maximumgehalte van ongeveer 50% houtvergassings-as G in het mengsel. Ook afval-as R kan met rioolslib M gemengd worden en wel naar verwachting tot een maximum gehalte van 70%.

Smelttesten

Op basis van de analyses uitgevoerd op de monsters afkomstig van de lab-schaal testen is geconstateerd dat de meeste monsters microkristallijn zijn, zoals gewenst voor synthetisch basalt. De analyses gedaan met de SEM geven voor de meest veelbelovende kroezen 2 (90% rioolslib M, 10% houtvergassing-as G) en 5 (50% rioolslib M, 50% afval-as R) tot in hoge mate weer, wat er op grond van de berekende samenstelling verwacht werd. Er mag daarmee geconcludeerd worden dat een samenstelling op hoofdelementen berekend kan worden op basis van de chemische analyse van de ingaande brand- en grondstoffen.

De samenstelling van de monsters geeft verder aan, dat een deel van het materiaal naar de gasfase verdwijnt. Cl, Cd, Zn en Pb en vele anderen zijn niet terug te vinden in de vaste fase (smelt). Deze componenten kwamen echter vaak al in kleine hoeveelheden voor in de brandstof of waren voor een groot deel al uit het uitgangsmateriaal verdwenen bij de thermische behandeling op 1000-1150°C. Wel zijn er sporen te vinden van K en Na. Ook is er in sommige fasen een meetbare hoeveelheid Cr, Mn of Zn te vinden. Opvallend is, dat zo goed als alle fosfaat achterblijft, gebonden aan Ca en Mg.

Gevolg hiervan is, dat de vaste stof (basalt) mooi schoon is, maar dat er in het rookgas een aardige hoeveelheid probleemelement kan zitten. Deze elementen zullen in grote hoeveelheden neerslaan bij afkoeling, omdat ze ook pas door verhitting de gasfase ingedreven zijn en niet door conversie. Dit vraagt om een goede rookgasreiniging.

Massa- en energiebalansen

Uit een vergelijking van de energie- en massabalansen voor de twee bestudeerde cases volgt dat de materiaalstromen (met uitzondering van de hoeveelheid slak) bij reducerend bedrijf niet sterk afwijken van die bij oxiderend bedrijf. Dit betekent dat dezelfde installatie op beide manieren gebruikt zou kunnen worden, hetgeen een zeer flexibele bedrijfsvoering mogelijk maakt.

Algemene conclusie

Op basis van de resultaten van dit project kan worden geconcludeerd dat het technische mogelijk lijkt een synthetisch basalt te vormen op basis van biomassa-houdende reststromen. Of het economisch mogelijk is, is op dit moment nog onduidelijk en maakt geen onderdeel uit van deze studie. Dit zal sterk afhangen van de lokale omstandigheden en de prijs en beschikbaarheid van reststromen en de afzet van de producten basalt, warmte en/of elektriciteit.

8. Referenties

- Mills, persoonlijke communicatie, 2005
- SCS, Grote schaal smeltproeven voor omzetten afvalstromen in marktconforme produkten, Zoetermeer, 1998
- Slag Atlas, 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 1995
- Uitvoering Afvalbeheer, <http://www.sinternovem.nl/uitvoeringafvalbeheer>, Utrecht 2005

Bijlage A Inventarisatie analysemogelijkheden met betrekking tot smelt- en uitgangsmaterialen

Algemeen

Om zicht te krijgen op de analysemogelijkheden (uitvoerende unit, gehanteerde protocollen) met betrekking tot de te verkrijgen smelten en de gebruikte uitgangsmaterialen, is deze inventarisatie gedaan. De belangrijkste methoden zijn:

- A. standaardpakket Prox/Ult inclusief de 24 belangrijkste elementen in de as
- B. aanvullende ICP/AAS
- C. röntgen XRD/XRF
- D. uitloggen
- E. SEM

A. Standaardpakket Prox/Ult

Deze activiteit valt onder de Unit Schoon Fossiel en wordt uitgevoerd door de groep Chemische Analyse. Biomassa heeft al veel ervaring met deze techniek.

Protocol

Benodigde massa: absolute minimum 50 mg, liefst grammen tot zo'n 100 gram.

Monstervoorbehandeling (drogen malen en mengen) geschiedt bij chemie volgens vaste procedures. Er zijn standaard invulformulieren waarop o.a. kan worden ingevuld welke componenten/elementen geanalyseerd moeten worden en volgens welk protocol moet worden geanalyseerd, met name de gehanteerde uitstook/uitbrandtemperatuur voor de bepaling van het gehalte koolstof en vluchtig. Deze temperatuur is mede van invloed op de hoeveelheid lichte (makkelijk te vervluchtigen) metalen in de as.

850°C = standaard voor kolen en veel andere slecht te vervluchtigen mineralen.

550°C = specifiek voor biomassa.

B. Aanvullende ICP/AAS

Zie hierboven, met aanvullende elementen.

C. Röntgen XRD/XRF

Deze activiteit valt onder NRG (Nuclear Research and Consultancy Group), department: Fuels Actinides & Isotopes (chemie).

Protocol

Benodigde massa: enkele milligrammen, spatelpuntje. Verder gelden standaardprotocollen voor analyse. Hieronder enige toelichting over de techniek.

- Met XRD (X-ray Diffraction) wordt het amorf of kristallijn zijn van een vaste stof bepaald (al dan niet aanwezig zijn van een kristalrooster). Tevens wordt kwalitatief informatie verkregen over het soort molecuul of verbinding. Analyse- en rapportagetijd wordt bekort door voorkennis van mogelijke elementen en verbindingen.
- Met XRF (X-ray Fluorescence) kunnen alle aanwezige elementen kwantitatief worden bepaald. Deze techniek is niet aanwezig bij ECN.

D. Uitloggen

Deze activiteit valt onder Biomassa, Kolen en Milieuonderzoek.

Protocol

Benodigde massa: 1 tot 2 kg. Er zijn twee standaard protocollen welke voldoen aan de eisen van het bouwstoffenbesluit. De ene betreft de kolomtest die geschikt is voor klein/granulair materiaal de ander betreft onderzoek aan grotere brokken en heet de diffusietest, ook wel tanktest genoemd.

Een derde protocol betreft een (relatief) snelle test onder extreme condities maar deze valt niet onder het bouwstoffenbesluit. Dit is de z.g beschikbaarheidtoets. Hieronder volgt een beschrijving van waar deze testen/toetsen voor staan.

1) De Kolomtest

Voor deze test wordt het aangeleverde materiaal eerst verkleind tot een massa waarin $D_p 95\% < 4\text{mm}$. Hierdoor wordt de oppervlakte/inhoud verhouding vergroot. Het verkleinen hoort bij de analyse procedure. Diffusie vanuit het inwendige van het materiaal speelt zo een ondergeschikte rol. Een standaard kolom wordt gevuld met dit materiaal en volgens een vaste procedure (eerst bevochtigen en dan doorstomen) druppelt er dubbel demiwater doorheen. Deze test duurt 17 dagen. In een roterende carrousel worden 10 monstervaatjes gevuld met het eluaat. Deze monsters gaan naar chemie voor ICP elementanalyse. Voor Bouwstoffenbesluit criteria worden 15 elementen (zie bijlage) beoordeeld. Zonder extra kosten levert chemie ICP informatie over 32 elementen. Deze analyse duurt 3 weken. Vervolgens wordt een rapportje met grafieken, getallen en eerste conclusies opgemaakt waarbij per element het uitlooggedrag wordt getoetst aan het bouwstoffenbesluit. Het cumulatieve eindgetal van de 10 metingen (z.g. LS 10 getal) is datgene wat telt. Totale doorlooptijd is 6-7 weken.

2) De diffusie- of tanktest

Hiervoor is vereist dat het aangeboden materiaal uit één stuk bestaat (een z.g. monoliet). Het gaat er hierbij om, de diffusiesnelheid van bepaalde elementen uit de smelt te bepalen. Een klein oppervlak in relatie tot het volume is hier een vereiste, minimale brokgrootte is 5x5x5 cm. Zo'n brok wordt in een tank gelegd en ook hier wordt van tijd tot tijd het water ververs in 10 stappen en de monsters worden weer bij chemie op dezelfde wijze met ICP geanalyseerd en de gegevensverwerking geschiedt ook op dezelfde wijze. Deze uitloogtest duurt 64 dagen. Totale doorlooptijd is 13-14 weken.

Voor welk van beide bovenstaande testen moet worden gekozen hangt geheel af van de "toepassing" van het geproduceerde materiaal. Er zijn n.l. andere criteria voor klein korrelige vulmaterialen dan voor grote brokken die voor dijkversteving dienst doen. Zo kan het best zijn dat een in de "smelt faciliteit" geproduceerde basalt granulair niet mag worden toegepast maar als monoliet wel.

3) De beschikbaarheidtoets

Deze toets is een verkorte test waarbij het monster meer wordt verkleind ($D_p 95\% < 2\text{mm}$) en aan extremere condities blootgesteld (pH4) gedurende kortere tijd (24 uur). Vervolgens wordt het eluaat onderzocht (ICP bij chemie) op de aan- of afwezigheid van bepaalde elementen. Dit is geen bouwstoffenbesluit toets maar helpt snel zicht te krijgen op het (uitloog) gedrag van een materiaal of één specifiek element in een smelt bijvoorbeeld wanneer de mengverhouding iets is veranderd of wanneer speciale

toeslagmiddelen worden gebruikt. Als een bepaald element er op deze wijze niet uitkomt dan komt het er zeker niet uit bij de andere twee toetsen. Als een certificaat is vereist, moet dan alsnog één van beide andere toetsen worden verricht. Totale doorlooptijd van de beschikbaarheidstoets is ~ 3 weken (met spoedanalyse bij chemie zou het met een week ook kunnen).

E. SEM (Scanning Elektronen Microscopie)

Deze activiteit valt onder de Unit TS&C (Technology Services & Consultancy), afdeling Materiaal Technologie.

Protocol

Benodigde massa: enkele milligrammen, spatelpuntje. Poeder of brokjes kan allebei. Gehanteerde protocollen zijn standaard. Hieronder enige toelichting over de techniek. Monstervoorbehandeling is soms vereist en kan voor problemen zorgen (zie verder). Met deze techniek is veel mogelijk en er moet dan ook in verband met de kosten goed worden afgewogen welke informatie gewenst is. Veelal is naast de SEM operator iemand nodig (vanuit het project) die weet waar naar moet worden gezocht en op welke locatie. Dit betekent al direct dubbele kosten.

Indien het monster makkelijk statische lading opbouwt, als gevolg van blootstelling aan een elektronenbundel (zoals koolstof), dient een Pt/Au coating te worden aangebracht. De twee belangrijkste analyse methoden zijn SEI en BEI.

Met SEI (Secundaire Electronen Image) kan de morfologie/structuur worden geobserveerd en gefotografeerd. Met BEI (Back Scatter Image) ook wel COMPO genoemd wordt snel zichtbaar waar de zware en waar de lichtere elementen zich bevinden en de verdeling ervan. Vervolgens kan de EDX (Energy Dispersive X-ray) analyser kwantitatief de massa en atoomverhouding in het monster analyseren (ZAF gecorrigeerd). Een WDX analyser is nog nauwkeuriger dan een EDX analyser maar deze is niet aanwezig bij ECN. De meeste SEM apparaten zijn uitgerust met EDX. Het is ook mogelijk de elementverdeling in het preparaat middels kleurenplaatjes (door elk element een andere kleur toe te kennen) zichtbaar te maken. Dit heet Elemental Mapping.

Het kan soms ook nodig zijn om de kern van mineralen te onderzoeken in een doorsnede. Hiermee wordt inzicht verkregen over de eventuele gelaagdheid en de locale element/verbindingsofbouw. Hiertoe wordt een monster in epoxy hars gegoten, doorgezaagd, geslepen en gepolijst en vervolgens aan bovenstaande handmatige SEM protocollen onderworpen. Deze preparaten lenen zich ook voor een andere techniek die inmiddels operationeel is bij ECN namelijk CCSEM (Computer Controlled SEM). Dit is eigenlijk bedoeld voor poedervormige preparaten waarbij de deeltjes worden geanalyseerd naar deeltjesgrootte en samenstelling waarna handmatig een classificatie bewerking wordt toegepast (vooral gebruikt bij kolenonderzoek).

Bijlage B Te analyseren anorganische elementen in het
Bouwstoffenbesluit protocol in vergelijking met lijstje
standaard ICP analyse.

Anorganische stoffen	Bouwstoffenbesluit analyses	Standaard pakket ICP Chemie
Antimoon	+	+
Arseen	+	+
Barium	+	+
Cadmium	+	+
Chroom	+	+
Cobalt	+	+
Koper	+	+
Kwik	+	
Lood	+	+
Molybdeen	+	+
Nikkel	+	+
Seleen	+	+
Tin	+	+
Vanadium	+	+
Zink	+	+
Bromide	+	
Chloride	+	
Fluoride	+	
Sulfaat	+	
Lithium		+
Barium		+
Natrium		+
Magnesium		+
Aluminium		+
Silicium		+
Fosfor		+
Zwavel		+
Kalium		+
Calcium		+
Titanium		+
Mangaan		+
IJzer		+
Strontium		+
Wolfraam		+

Bijlage C Massabalans 50% rioolslib (M) + 50% uitgebrande afval-vergassingsas (R)

Stroom Nr	Omschrijving	In (ton/jaar)	Uit (ton/jaar)	Intern (ton/jaar)
105	Invoer smelter	25000		
305	Filterkoek	147		
203	O ₂ hoofdblander B202	774		
204	Aardgas B202	193		
205	O ₂ zuurstoflansen B203	16120		
208	Koelwater			160000
213	Slakproduct vloeibaar		15600	
214	Smeltergas		26634	
Totaal	Sectie 200	42234	42234	
503	Waskolomspui/condensaat	3147		
303	Afvalwater/gereinigd condensaat	-	3000	
305	Gewassen Filterkoek		147	
Totaal	Sectie 300	3147	3147	
214	Smeltergas	26634		
401	Perslucht	2400		
402	Recirculatiegas			24000
403	Precoat	29		
404	Perslucht	75		
406	Cycloon underflow		188	
408	Droog gereinigd afgas		27959	
409	Filterstof		992	
410	Koelwater			
Totaal	Sectie 400	29138	29138	
408	Droog gereinigd afgas	27959		
501	Natronloog (33 %)	248		
503	Waskolomspui/condensaat		3147	
504	Circulatiewater			70000
505	Nat gereinigd afgas			25060
506	Actieve kool	23		
507	Beladen actieve kool		23	
508	Stackgas		25060	
Totaal	Sectie 500	28230	28230	

Bijlage D Massabalans 90% rioolslib (M) + 10% biomassa- vergassings-as (G)

Stroom Nr	Omschrijving	In (ton/jaar)	Uit (ton/jaar)	Intern (ton/jaar)
105	Invoer smelter	25000		
305	Filterkoek	151		
203	O ₂ hoofdbrander B202	614		
204	Aardgas B202	154		
205	O ₂ zuurstoflansen B203	12800		
208	Koelwater			160000
213	Slakproduct vloeibaar		8000	
214	Smeltergas		30719	
Totaal	Sectie 200	38719	38719	
503	Waskolomspui/condensaat	3501		
303	Afvalwater/gereinigd condensaat	-	3350	
305	Gewassen Filterkoek		151	
Totaal	Sectie 300	3501	3501	
214	Smeltergas	30715		
401	Perslucht	2700		
402	Recirculatiegas			27000
403	Precoat	33		
404	Perslucht	87		
406	Cycloon underflow		188	
408	Droog gereinigd afgas		32351	
409	Filterstof		996	
410	Koelwater			
Totaal	Sectie 400	33535	33535	
408	Droog gereinigd afgas	32351		
501	Natronloog (33 %)	250		
503	Waskolomspui/condensaat		3501	
504	Circulatiewater			83000
505	Nat gereinigd afgas			29100
506	Actieve kool	26		
507	Beladen actieve kool		26	
508	Stookgas		29100	
Totaal	Sectie 500	32627	32627	