

Industrie ontdekt afvalwater als rijke bron voor terugwinning grondstoffen

# Proceswater zit boordevol kostbare stoffen

Door Pieter van den Brand

**De waterschappen hadden hun 'wereldprimeur' met het terugwinnen van een kilo bioplastic. Wie weet volgen er nog meer doorbraken, maar dan vanuit de industrie. Met haar restwater is de industrie bron én afnemer van teruggewonnen grondstoffen. Niet alleen vetzuren voor bioplastic maar ook alginaten. En wat doen we met de stikstof? Juist, stroom van maken!**

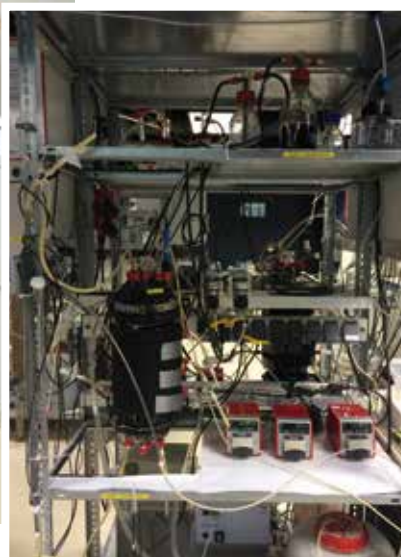
Rioolwater of industriewater. Dat is een wereld van verschil. Industrieel restwater is totaal anders dan het 'dunne' water dat naar de rwzi stroomt, legt universitair hoofddocent Henri Spanjers van de TU Delft uit. "Je praat over extreme condities met relatief hoge temperaturen, op- en aflopende pH-waarden, geconcentreerdere stromen, sterk wisselende samenstellingen en hoge zoutconcentraties."

Dat proceswater zit boordevol grondstoffen. Spanjers noemt vetzuren, succinaat, lactaat, ethanol en ammonia. "En zo er zijn nog meer stoffen." De toepassingen zijn legio. Neem die van vetzuren. De chemie gebruikte ze in coatings, kleurstoffen, het verduurzamen van hout en als oplosmiddelen. Spanjers laat een prijslijstje zien van wat er vandaag de dag voor primaire vetzuren op de markt wordt betaald. "Bij sommige vetzuren gaat het wel om een paar duizend euro per ton. Dat zijn mooie bedragen." Mooi vooruitzicht, nu nog vetzuren produceren en winnen uit

## INDUSTRIEWATER



*Laboratoriumopstelling van de anaërobe membraanreactor bij de TU Delft  
(foto's TU Delft)*



het industriële afvalwater. Spanjers wil hiervoor een bewezen waterzuiveringstechnologie verder ontwikkelen, om niet alleen vetzuren maar ook ammonium (stikstof) uit het grillige en complexe restwater te halen. Zijn parapedaardje is de anaërobe membraanbioreactor (AnMBR), die biologische zuivering onder zuurstofloze omstandigheden combineert met membraanfilters om de opgeloste delen (in dit geval vetzuren en ammonium) van de schoonmaakbacteriën te scheiden. “Met de AnMBR zijn de opgeloste bestanddelen relatief makkelijk terug te winnen”, zegt Spanjers.

### Wereldprimeur

In hun onderzoek proberen de Delftenaren de AnMBR zo te sturen dat de micro-organismen meer vetzuren gaan produceren, onder meer door de procescondities in de reactor te veranderen, zoals de hoeveelheid organisch materiaal. “Door de omstandigheden slim te kiezen, kunnen we naar bepaalde vetzuren toesturen.” Vluchtige vetzuren (VFA's in jargon: 'volatile fatty acids') komen in verschillende vormen voor, met elk hun eigen kenmerken. Zo heb je formiaat, acetaat, propionaat, butyraat en ook het aan vetzuren verwante lactaat. “Allemaal grondstoffen voor de chemie. Met formiaat kun je antibacteriële middelen maken. Butyraat is een grondstof voor bioplastic, wat nu erg in de belangstelling staat”, verwijst Spanjers naar de zelfverklaarde ‘wereldprimeur’ van de waterschappen die onlangs vol trots een kilo uit rioolwater geproduceerd bioplastic lieten zien.

Om de productie van vetzuren in de AnMBR te sturen is een continu werkend analysesysteem nodig. Dat systeem zijn Spanjers en zijn team gelijktijdig aan het ontwikkelen. “We willen de vetzuren online meten met infrarood spectrometrie. Het gaat er immers niet alleen om te weten hoeveel vetzuren we in totaal maken, maar ook welke vetzuren afzonderlijk. Het doel is immers specifieke vetzuren te gaan produceren, toegespitst op wat je ermee wilt doen, zoals sexy bioplastic maken.”

De sensor in ontwikkeling is inmiddels succesvol getest in de anaërobe biovergister van gft-afval van verwerkingsbedrijf Attero in Venlo. Het apparaat is in staat het totale aantal vetzuren te meten en afzonderlijk de hoeveelheid acetaat en butyraat in de bioreactor. Aan andere vetzuren wordt nog gewerkt.

### Geoliede productie

Spanjers voorziet straks een geoliede productie van vetzuren en ook ammonium uit het afgedankte proceswater van de industrie. “We leveren een schone waterstroom, vrij van deeltjes, met opgeloste vetzuren en hopen het proces straks te kunnen sturen naar de gewenste verschillende soorten vetzuren die de mogelijke afnemer wil. Hoeveel butyraat wil je erin, hoeveel propionaat, hoeveel acetaat? Zeg maar wat de samenstelling moet zijn.”

Het produceren van bioplastic is niet nieuw. Er wordt al jaren onderzoek gedaan naar het maken van biopolymeren



*Korrelreactor van de PHA-proefinstallatie bij MAN Nederland (Foto: Paques)*

uit vetzuren. De TU Delft vond begin deze eeuw de micro-organismen, die de vluchtige vetzuren om kunnen zetten in wat in chemietaal PHA of polyhydroxyalkanoaat heet. Dat is een zeer goed biologisch afbreekbaar polymeer (ook bij lage temperaturen en in zeewater, denk aan de 'plastic soup') en goed verwerkbaar door de relatief hoge smelttemperatuur. In het restwater 'hamsteren' de bacteriën dit materiaal in hun cel. Uiteindelijk bestaan ze dan voor 90% uit PHA. In een onderzoeksproject onder de vlag van technologiestichting STW ontwikkelde milieu- en watertechbedrijf Paques vorig jaar samen met de TU Delft een proefinstallatie om biopolymeren te winnen. De mobiele installatie ging als eerste naar de chocoladefabriek van Mars Nederland in Veghel. Daar werd vorig jaar proefgedraaid met relatief 'makkelijk' afvalwater met wat suiker doch weinig nutriënten, wat juist gunstige omstandigheden zijn voor deze technologie. De goede opbrengsten van bioplastic stemden de gemoederen zeer positief. De installatie ging daarop naar de kartonfabriek van Eska in Hoogezand. Voor flink wat moeilijker afvalwater met veel papiervezels, kalk en veel vetzuren. Deze proef is medio november afgerond. De resultaten hiervan zijn nog niet volledig verwerkt, maar ook deze proef lijkt succesvol. Als derde locatie gaat de pilotinstallatie binnenkort naar het bedrijf Orgaworld in Lelystad, waar ze weer een graadje moeilijker afvalwater van een gft-vergister gaat testen. Het lastige zit hem niet in het feit dat de vetzuren uit gft-afval van huishoudens worden gehaald, benadrukt Henk Dijkman, senior-processpecialist van Paques.

## Mars: duurzame wikkel nog niet uit PHA

Mars Nederland kijkt vol interesse terug op de proef met de TU Delft en Paques om vanuit restwater bioplastic in de vorm van PHA te produceren, laat Hein Mous weten, manager EHS (milieu, gezondheid en veiligheid). Ook de ontwikkelingen rond het winnen van PHA uit de bacteriemassa als grondstof voor de productie van bioplastics volgt het bedrijf op de voet, 'maar het blijft een ingewikkeld proces dat nog jaren onderzoek vergt'. Een concrete toepassing dient zich aan. Het afgelopen jaar heeft Mars Nederland zich ingezet voor het toepassen van een 'biobased' wikkel voor zijn chocoladesnacks, gemaakt van restproducten uit de aardappelverwerkende industrie. De wikkel is begin dit jaar gepresenteerd en wordt op dit moment in verschillende markten getest. Maar de suggestie van een 'PHA-wikkel' komt nog te vroeg, vindt Mous. "We gaan hier zeker naar kijken, maar op dit moment is deze toepassing nog niet marktrijp en dat kan zomaar enkele jaren duren. Ook zullen we moeten onderzoeken of het materiaal vervolgens geschikt is voor toepassing in wikkels. De toekomst zal het leren."

"Het grootste probleem is dat het water veel nutriënten bevat, dus veel ammonium en fosfaat, en dat zou de PHA-technologie voor problemen kunnen stellen." Daarom is bijvoorbeeld een voorstap nodig met struvietprecipitatie om de fosfaten te verwijderen.

### Problemen

Het biologisch deel van het proces, het hamsteren van de biopolymeren door de bacteriën, verloopt volgens Dijkman zeer goed. "Daarna zijn er nog twee problemen. Je moet het bioplastic uit de bacteriën halen en opzuiveren, om het PHA hoogwaardig toe te kunnen passen. Het andere probleem is dat het afvalwater aan de voorkant continu van samenstelling kan wisselen, waardoor er eveneens variaties kunnen ontstaan in het biopolymeerproduct."

Dat laatste is niet iets waar de kunststofverwerkende industrie

## Papierindustrie loert op alginaat

Een van de bijvangsten van waterzuiveringsnymf Nereda is alginaat. Het aërobe korrelslib van de veelgeprezen afvalwaterzuivering bestaat voor circa 20% uit alginaat. “Dat is een interessante hoeveelheid. We weten nu dat we het alginaat ook uit de bacteriekorrel kunnen halen”, vertelt projectleider industriewater Jan Appelman. Alginaat is een interessante grondstof voor de chemie, de papier- en textielindustrie. “Je hebt het over verschillende toepassingen.” Samen met het Kenniscentrum Papier en Karton doet het ingenieursbureau daar onderzoek naar. “In een papierfabriek maak je met deze combinatie een hele korte cirkel. Het alginaat uit het restwater van de papierproductie kun je ter plekke weer in het proces als coating inzetten om papier waterafstotend te maken.”

In ons land staan vier industriële Nereda's, onder meer bij levensmiddelenproducent Smilde Food in Oosterwolde en bij Cargill dat in de Botlek eetbare oliën- en vetten maakt. Ook in de papierindustrie is de Nereda getest. Al is er in deze bedrijfstak op dit moment nog geen behoefte aan deze specifieke waterzuiveringstechniek, Appelman ziet die mogelijkheid er wel komen. “Het hele alginaatverhaal is de afgelopen jaren in een stroomversnelling gekomen. De bewijzen beginnen zich nu op te stapelen.”

op zit te wachten. “Als je naar een hoogwaardig biopolymeer toe wilt, zul je volop aandacht voor het influent moeten hebben om de kwaliteit naar een stabiel niveau te sturen.” Paques hoopt deze noot te kraken samen met de TU Delft. PHA's worden overigens al met succes gemaakt uit suiker. Dit bioplasticproduct is tegen een hogere prijs dan het primaire fossiele product commercieel verkrijgbaar, al is deze markt nog niet erg groot. Aangezien het opzuiveren in de praktijk dus



*Anaërobe korrelreactor van Paques, die ook geschikt is voor productie van vluchtige vetzuren (Foto: Paques)*

reeds wordt gedaan, zou het voor dit soort biomassastromen toch ook mogelijk moeten zijn, redeneert Dijkman. “Alleen moeten we daar nog goed naar kijken.”

De PHA-oogst uit de micro-organismen is mogelijk door de biopolymeren op te lossen in een oplosmiddel en de rest met een filtratiestap van het bioplastic te scheiden. Dat proces van precipitatie gaat erg goed met gechloreerde oplosmiddelen, maar dat is niet duurzaam. Weet ook Dijkman van Paques. “Die route bewandelen wij dan ook niet.” Niet-gechloreerde oplosmiddelen zijn niet interessant, want daar is de oploscapaciteit vele malen minder van. “Daarom kijken wij naar een watergebaseerde methode, die het omgekeerde doet. We willen niet de biopolymeren oplossen, maar alle andere biomassa eromheen kapot maken, om de polymeren als vaste stof af te scheiden. Dat zijn we nu volop aan het onderzoeken. We bereiken inmiddels hoge zuiverheden, maar nog op heel kleine schaal. Je praat over grammen. We produceren nog niet genoeg materiaal om mogelijke afnemers te benaderen om de waarde hiervan te beoordelen.”

### **Kip-en-eiverhaal**

Voorlopig is sprake van een kip-en-eiverhaal, concludeert Dijkman. Om de technologie een stap verder te brengen, is hoogwaardig materiaal nodig, maar om dat te ontwikkelen zijn grotere hoeveelheden nodig. “Want alleen zo kunnen we mogelijke afnemers laten zien wat de kwaliteit van het product het is.” De volgende stap moet dan ook een grotere demo-installatie zijn, die meer materiaal produceert en



*Brandstofcel in laboratorium van de TU Delft (Foto's TU Delft)*

waarmee de onderzoekers tegelijkertijd het opzuiveren verder kunnen ontwikkelen. In het twee jaar terug door Paques en STW geïnitieerde 'Vetzuurplatform' worden overigens nog meer toepassingen van vetzuren onderzocht, onder meer de opwerking naar echte chemicaliën toe buiten biopolymeren om. "Over wat dit op termijn op zou kunnen leveren, valt nu nog niets te zeggen", aldus Dijkman.

Een van de industriële kandidaten om bioplastic te winnen is de papierindustrie. Tijdens een presentatie vorig jaar noemde Dijkmans collega René Rozendal de band met de papiersector zelfs 'a match made in heaven'. Paques is er al dertig jaar kind aan huis met zijn anaërobe waterzuiveringen, die naast zuiveren ook biogas produceren. Installaties die vrij eenvoudig zijn aan te passen om vetzuren te winnen. Door het verhogen van de zuurgraad (verlagen van de pH) in de anaërobe bioreactor worden de vetzuren niet verder omgezet in biogas en blijven ze over om geoogst te worden. "Daar is geen MBR voor nodig. Dat kan in een korrelreactor net zo goed. Ook die is geschikt is om vetzuren te produceren", zegt Dijkman. De papierindustrie heeft als voordeel, dat de ter plekke geproduceerde bioplastics direct in de papierproductie kunnen worden ingezet, denk aan het waterafstotend maken van het papier. Bovendien is voor deze toepassing een laagwaardiger kwaliteit mogelijk toereikend en hoeft het bioplastic geen zuiveringsstap te ondergaan. Deze optie is nog in een pril stadium. "Er zijn al wel testen uitgevoerd met het bijmengen van het bioplastic in de papierpulp, maar tot een echte toepassing in de praktijk heeft dit nog niet geleid." ♦

## N2kWh: geen stikstof verwijderen maar energie winnen

Een andere belangrijke grondstof – naast vetzuren – waar de AnMBR een uitgelezen recycler van is, is ammonium. In de AnMBR wordt 90% van de stikstof omgezet in ammonium. Anaëroobe technologie houdt de ammonium in gereduceerde vorm. De membranen zorgen ervoor dat er een schoon effluent is met opgelost ammonium. "Wat we in ons land met onze conventionele biologische zuiveringen doen, is de stikstof in het afvalwater simpelweg opruimen, omdat flora en fauna er anders onder lijden", licht Spanjers van de TU Delft toe. "We verwijderen het ammonium en het nitraat, wat ook nog eens veel energie vergt. Ook al proberen we dat zo goedkoop mogelijk te doen met bijvoorbeeld het Anammox-proces, zodat er minder beluchting nodig is. Eigenlijk hoeft die stikstof helemaal geen probleem te zijn", zegt Spanjers.

De oplossing laat hij in zijn Delftse lab zien: ammonium wordt na productie in de AnMBR opgeconcentreerd en gaat, nadat het is omgezet in ammoniakgas, rechtstreeks de in het lab opgestelde brandstofcel ter grootte van een flinke schoendoos in. "Wat overblijft is een effluent dat met nog slechts een restje stikstof ver beneden de norm valt. Zonder anammox zijn we van de stikstof af en we hebben er ook nog stroom van gemaakt." Uit een kuub dun effluent produceerde de brandstofcel in een onderzoek 0,66 kWh elektriciteit, aldus Spanjers (omgerekend genoeg om een doorsnee gezin één uur lang van elektriciteit te voorzien).

Samen met de KU Leuven wordt aan verder optimalisatie van het proces gewerkt. Het Nederlands-Belgische IWT-STW-project is getooid met de naam 'N2kWh'. "Belangrijk is dat we een afvalstroom hebben, zoals industriewater waar veel stikstof in zit, en er een oplossing is om daar wat mee te doen. Als we moeten kiezen tussen de stikstof vernietigen ten koste van de nodige energie of er juist energie van maken en een onschadelijk eindproduct. Nou, dan weet ik wel wat ik zou kiezen. Dat laatste levert het meeste op", glundert Spanjers.