

stowa

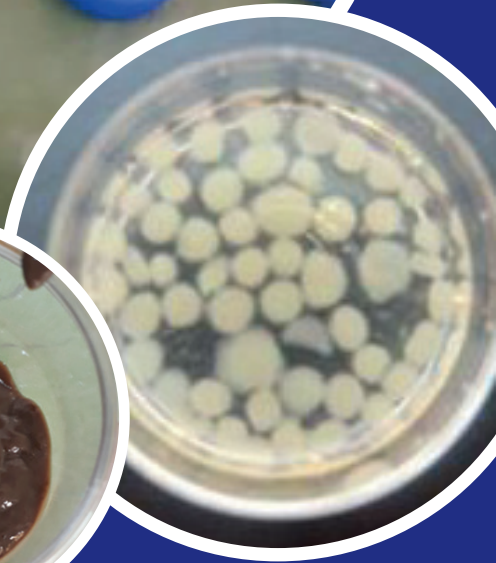


kaumera
nereda® gum



SAMENVATTING NAOP ONDERZOEKEN 2013-2018

KAUMERA NEREDA GUM



RAPPORT

2019
14

KAUMERA NEREDA GUM
SAMENVATTING NAOP ONDERZOEKEN 2013-2018

RAPPORT

2019

14

ISBN 978.90.5773.848.7



COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

PROJECTUITVOERING

Elïne van der Knaap - Royal HaskoningDHV
Eddie Koornneef - Royal HaskoningDHV
Kerusha Lutchmiah - Royal HaskoningDHV
Mathijs Oosterhuis - Royal HaskoningDHV
Paul Roeleveld - Royal HaskoningDHV
Maarten Schaafsma - Royal HaskoningDHV (thans waterschap Rijn en IJssel)
Robbert Binnenveld - ChainCraft
Jure Zlopasa - TUD
Yumei Lin - TUD
Simon Felz - TUD
Mark van Loosdrecht - TUD

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Meinard Eekhof - Waterschap Vechtstromen
Arjan Budding - Waterschap Vallei en Veluwe
Maarten Schaafsma - Waterschap Rijn en IJssel
Philip Schyns - Waterschap Rijn en IJssel
Robbert Binnenveld - ChainCraft
Jure Zlopasa - TUD
Marlies Verhoeven - Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden
Sandra Malagon - Waterschapsbedrijf Limburg
Anne Jongkind - Waterschapsbedrijf Limburg
Cora Uijterlinde - STOWA

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau
STOWA STOWA 2019-14
ISBN 978.90.5773.848.7

Copyright Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.
Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

TOEPASSINGEN VAN GEËXTRAHEERD KAUMERA NEREDA GUM UIT KORRELSLIB ZIJN KANSRIJK

Het aeroob korrelslib bevat polymeren die geëxtraheerd kunnen worden en op verschillende manieren toepasbaar zijn. Uit de onderzoeken binnen het Nationaal Alginaat OnderzoeksProgramma (NAOP) blijkt dat extractie van de polymeren uit het korrelslib van Nereda-zuiveringen goed mogelijk is en toepassing (als biostimulant of kunstmest-coating) in de land en tuinbouwsector op korte termijn het meest kansrijk is. Naast deze toepassingen liggen verschillende andere toepassingen in het verschiet (van brandwerende isolatiematerialen tot een waterafstotende coating voor papier en karton). Binnen het NAOP is sinds 2011 onderzoek gedaan naar de eigenschappen van deze polymeren, de extractietechniek en mogelijke markttoepassingen.

Karakterisering van de polymeren wijst uit dat sprake is van een mengsel van organische stoffen. Vanwege de complexe samenstelling die ook nog eens afhankelijk is van de extractiemethode en de vele toepassingsmogelijkheden is binnen het NAOP gekozen voor de productnaam “Kaumera”. Kaumera betekent Kameleon in de taal van de Maori's en is een goede metafoer voor het veelzijdige product dat te maken is uit aeroob korrelslib.

Winning van grondstoffen uit afvalwater is een belangrijk thema voor de waterschappen. Door het afvalwater niet alleen te ontdoen van vervuilende stoffen maar de restproducten ook om te zetten in waardevolle grondstoffen wordt bijgedragen aan een circulaire economie met minder uitputting van grondstoffen en een lagere uitstoot van broeikasgassen. De waterschappen Rijn en IJssel en Vallei en Veluwe gaan de extractie van Kaumera demonstreren voor industrieel en communaal afvalwater. De geproduceerde Kaumera zal getest worden voor verschillende toepassingen. De watersector kijkt met dit onderzoeksprogramma over zijn eigen grenzen heen en levert een substantiële bijdrage aan de circulaire economie.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

SAMENVATTING

Na de succesvolle ontwikkeling van de Nereda[®] technologie in het Nationaal Nereda Onderzoeksprogramma (NNOP, 2008-2013) is in 2013 het Nationaal alginaat onderzoeksprogramma opgestart (NAOP). De aanleiding voor dit onderzoeksprogramma was de ontdekking van een alginaatachtig polymeer in het korrelslib dat wordt gevormd in Neredareactoren. Winning van dit polymeer is mogelijk door het slib uit Nereda-installaties op een vergelijkbare manier te extraheren als gebeurt bij de extractie van alginaat uit zeewier en past goed bij de energie- en grondstoffenfabriek die waterschappen op verschillende rwzi's ontwikkelen. Chemische karakterisering van het polymeer heeft uitgewezen dat het gaat om een mengsel van eiwitten, polysachariden en andere organische componenten en dat vooral de polysachariden overeenkomsten hebben met alginaat maar ook met een polysacharide dat als "arabic gum" bekend staat.

Vanwege de veelzijdigheid van het product, de verschillende mogelijke toepassingen en de invloed van de extractiemethode op de samenstelling van het product is een andere naam voorgesteld: *Kaumera Nereda gum* (Kaumera). Kaumera betekent kameleon in de Maori taal, deze metafoer past goed bij de eigenschappen van het polymeer die mede bepaald worden door de extractiemethode.

Dit rapport vat de onderzoeken samen die zijn uitgevoerd binnen het NAOP. Achtereenvolgens wordt ingegaan op:

- De geschiedenis en de organisatie van het NAOP
- Eigenschappen van Kaumera
- De extractie van Kaumera uit korrelslib
- Mogelijke toepassingen van Kaumera
- Duurzaamheidsaspecten
- Perspectief voor de waterschappen

GESCHIEDENIS EN ORGANISATIE NAOP

Het NAOP is in 2013 opgestart door Royal HaskoningDHV (RHDHV), Technische Universiteit Delft (TUD), STOWA en de waterschappen Rijn en IJssel en Vallei en Veluwe. Beide waterschappen hadden vanaf de start van het onderzoek de intentie om de extractie van Kaumera op praktijkschaal te demonstreren. In Zutphen is in 2018 een Nereda-installatie opgeleverd voor behandeling van proceswater van Royal FrieslandCampina (RFC). Uit het slib dat in de Neredareactoren wordt geproduceerd zal Kaumera worden geëxtraheerd. In Epe zal de extractie van Kaumera uit slib van een communale Nereda-installatie worden gedemonstreerd. Sinds 2017 is ChainCraft betrokken bij het NAOP, dit bedrijf richt zich uitsluitend op het vinden van een geschikte markttoepassing voor Kaumera. De rolverdeling binnen het NAOP is als volgt:

- RHDHV ontwikkelt de extractietechnologie en ontwerpt de demonstratie-installaties in Zutphen en Epe.
- De TUD doet fundamenteel onderzoek naar de extractie en de eigenschappen van het polymeer.
- STOWA coördineert en financiert het onderzoek.
- ChainCraft richt zich op de toepassing van Kaumera, de samenwerking met en levering aan marktpartijen.

- De Waterschappen faciliteren het onderzoek door demonstratie van de extractietechniek op pilot- en praktijkschaal.

EIGENSCHAPPEN EN SAMENSTELLING VAN KAUMERA

Kaumera kan omschreven worden als een organisch mengsel van eiwitten (circa 50%), polysacchariden (25%) en overige organische componenten, o.a. humuszuren. Het gemiddelde molecuulgewicht van de polymeren in Kaumera is afgeleid van de viscositeit en bedraagt ongeveer 80 kDa. De gehalten nutriënten (stikstof en fosfaat) liggen in dezelfde orde grootte als bij slib; 2-3% P, 6-9% N als percentage van de droge stof in Kaumera.

Een typisch kenmerk van Kaumera is de affiniteit voor meerwaardige kationen. Als Kaumera aan een calciumchloride oplossing wordt toegevoegd ontstaan karakteristieke bolletjes die gaan drijven.

Tijdens de extractie van Kaumera komen aanwezige (zware) metalen uit het slib deels in de Kaumera terecht. Afhankelijk van de beoogde toepassing is dit wel of geen probleem. De extractiecondities zijn zodanig dat pathogenen volledig worden afgedood tijdens de extractie. Tijdens opslag van Kaumera is er kans op schimmelgroei. Door de juiste opslagcondities te kiezen kan schimmelgroei waarschijnlijk goed worden beheerst. Bij het ontwerp van de demonstratie installaties is extra aandacht geweest voor dit aspect.

EXTRACTIE VAN KAUMERA UIT KORRELSLIB

Kaumera wordt geëxtraheerd uit het korrelslib door het slib te verwarmen tot 80 °C en de pH te verhogen tot pH 9-11. Kaumera lost hierbij op in de waterfase en wordt vervolgens met een centrifuge van het slib afgescheiden. Het centraat (met de opgeloste Kaumera) wordt daarna aangezuurd tot pH 2-4 wat ertoe leidt dat de Kaumera uitvlokt. Met een schotelcentrifuge wordt de uitgevlokte Kaumera afgescheiden. Circa 30% van de organische stof in het korrelslib kan op deze manier worden afgescheiden als Kaumera. De wijze van afscheiding van de praktijkcentrifuges verschilt van labcentrifuges, wat doorgaans leidt tot een iets hogere Kaumera-opbrengst op praktijkschaal.

MOGELIJKE TOEPASSINGEN VAN KAUMERA

Kaumera kan op verschillende manieren worden toegepast, zie onder andere de marktverkenning die is uitgevoerd in 2014 (STOWA-rapport 2016-23). Sinds 2017 wordt gefocust op een landbouwtoepassing voor Kaumera. Hierbij worden drie specifieke toepassingen onderzocht:

1. Toepassing als biostimulant
2. Toepassing als bindmiddel van kunstmestproducten
3. Toepassing als slow release coating voor kunstmest.

De biostimulerende werking van Kaumera is in verschillende proeven voor een aantal gewassen aangetoond. Ook een toepassing als slow release coating is onderzocht met een positief resultaat. Voor beide toepassingen geldt dat Kaumera een duurzaam en economisch haalbaar alternatief kan zijn voor de gangbare producten die nu worden toegepast. Met verschillende marktpartijen zijn inmiddels afspraken gemaakt voor toepassing van Kaumera die vrijkomt uit de demo-installaties in Zutphen en Epe.

DUURZAAMHEIDSASPECTEN VAN KAUMERA

De belangrijkste duurzaamheidswinst door Kaumera-extractie en -toepassing wordt bereikt door de introductie van een biobased product. Bestaande producten in de markt zijn vaak

gebaseerd op of afhankelijk van fossiele grondstoffen. Kaumera is afkomstig uit afvalwater en daarmee een duurzaam alternatief doordat er sprake is van kringloopsluiting.

Voor de beoogde landbouwtoepassingen (biostimulant en slow release kunstmest coating) geldt dat gebruik van Kaumera bijdraagt aan een verhoogde gewasopbrengst en/of een reductie van het kunstmestgebruik.

Ook de duurzaamheid van de extractie zelf is tegen het licht gehouden. Verwarming van het slib tot 80 °C en dosering van een base en zuur zijn bepalend voor het energie- en grondstofverbruik van de Kaumera-extractie. Verschillende optimalisaties zijn al doorgevoerd in het ontwerp van de demonstratie-installaties en de verwachting is dat het energieverbruik door terugwinning nog verder kan dalen. Ook het chemicaliënverbruik kan nog worden beperkt door een goede procesregeling. Door de TUD wordt onderzoek gedaan naar alternatieve extractiemethoden waarbij de gebruikte chemicaliën worden teruggewonnen.

Kaumera extractie leidt tot een slibreductie van circa 20% in vergelijking met een situatie waarin slib wordt vergist. De totale biogasproductie zal weliswaar dalen doordat een deel van de organische stof niet meer kan worden omgezet in biogas maar de reststromen die ontstaan tijdens de extractie (slibkoek en centraat) blijken ongeveer even goed vergistbaar te zijn als secundair slib. Door Kaumera-extractie te combineren met slibvergisting kan nog maximaal energie worden teruggewonnen uit de deelstromen.

PERSPECTIEF KAUMERA

De Neredatechnologie maakt het mogelijk om micro-organismen in korrels te laten groeien waardoor een snel bezinkend actief slib ontstaat. De voordelen zijn bekend: compacte en energiezuinige afvalwaterzuivering met lagere kosten. Door extractie van Kaumera uit het korrelslib komt hier nog een extra voordeel bij: productie van een nuttige grondstof uit afvalwater. Op twee locaties zal de extractie van Kaumera op praktijkschaal worden gedemonstreerd. In Zutphen uit proceswater van de zuivelindustrie en in Epe uit communaal afvalwater. Door deze demonstratieprojecten zal veel waardevolle kennis worden gegenereerd over optimale extractiecondities in relatie tot verschillende markttoepassingen. Toepassing van Kaumera als biostimulant of coating van slow release kunstmestproducten is voorlopig het meest voor de hand liggend, maar nieuwe toepassingen zoals composietmateriaal liggen in het verschiet. De watersector staat met Kaumera mogelijk aan de vooravond van een geheel nieuwe slibverwerkingsroute.

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoeklijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede aan alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

KAUMERA NEREDA GUM

SAMENVATTING NAOP ONDERZOEKEN

2013-2018

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
2	GESCHIEDENIS NAOP	3
2.1	Voorgeschiedenis van het NAOP	3
2.2	NAOP-onderzoek naar extractie en toepassing Kaumera	4
2.2.1	Waar staat het NAOP in 2019?	6
3	EIGENSCHAPPEN EN SAMENSTELLING KAUMERA	8
3.1	Fysische eigenschappen	8
3.2	Chemische samenstelling	11
3.3	Microbiële aspecten	12
3.3.1	Pathogenen	12
3.3.2	Houdbaarheid Kaumera	13
4	EXTRACTIE VAN KAUMERA UIT AEROOB KORRELSLIB	15
4.1	Beschrijving extractieproces	15
4.2	Verwerking van reststromen (slib en centraat)	16
4.3	Extractieonderzoek	17
5	MOGELIJKE TOEPASSINGEN VAN KAUMERA	19
5.1	Marktverkenning 2013 - 2015	19
5.2	Papier- en kartonsector	19
5.3	Textielsector	19
5.4	Betoncoating	20
5.5	Landbouw- en tuinbouw	20
5.6	Bio-composieten	24

6	DUURZAAMHEID	26
6.1	Levenscyclusanalyse	26
6.2	Milieueffecten van referentieproducten	27
6.3	Milieueffect Kaumera-extractie	28
6.3.1	Energieverbruik	28
6.3.2	Slibproductie	28
6.3.3	Chemicaliënverbruik	29
7	PERSPECTIEF VAN KAUMERA-EXTRACTIE VOOR DE WATERSCHAPPEN	31
7.1	De toekomst van de afvalwaterketen	31
7.2	Ontwikkeling van Kaumera winning	31
7.3	Neveneffecten van Kaumerawinning	32
7.4	Meeverwerken korrelslib van andere Nereda installaties	32
7.5	Vooruitblik	33
BIJLAGE 1	Literatuurreferenties	34

1

INLEIDING

AANLEIDING VAN DIT RAPPORT

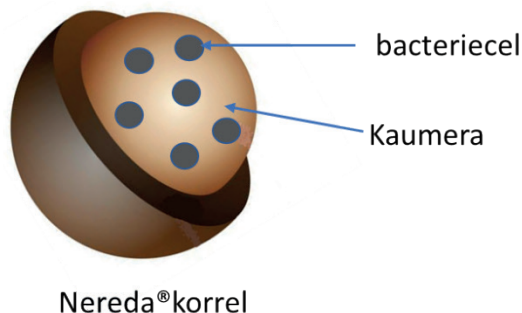
De waterschappen werken aan een duurzame afvalwaterketen gebaseerd op productie van schoon effluent, een minimaal energieverbruik en hergebruik van grondstoffen. Een ambitieuze doelstelling die alleen gehaald kan worden door nauw samen te werken in de gouden driehoek (overheid, bedrijfsleven, kennisinstelling). Bestuurlijk commitment is daarnaast een belangrijke randvoorwaarde voor succes en verschillende bestuurlijke akkoorden zijn daarom in de afgelopen jaren ondertekend (klimaatakkoord, grondstoffenakkoord, etc.).

Voor de winning van energie en grondstoffen uit afvalwater hebben de waterschappen hun krachten gebundeld in het samenwerkingsverband “Energiefabriek Grondstoffenfabriek” (EFGF), www.efgf.nl. Winning van energie uit afvalwater is goed mogelijk door slibvergisting, een proces waarbij de organische stof in slib wordt omgezet in biogas en dat al sinds lange tijd wordt toegepast op rwzi’s. In vergelijking met energiewinning is grondstoffenwinning uit afvalwater veel complexer. Hoewel er een groot aantal verschillende grondstoffen uit afvalwater te winnen is, blijkt er veel ontwikkelingstijd nodig om te komen tot succesvolle praktijktoepassingen. Waterschappen winnen al beperkt fosfaat terug uit het rejectiewater dat vrijkomt bij slibontwatering en er is een aantal locaties waar effluent wordt opgewarehouseerd en hergebruikt als bedrijfswater.

In 2017 heeft de EFGF een top 5 van kansrijke grondstoffen gedefinieerd om focus aan te brengen in het onderzoek. Verschillende waterschappen ondersteunen een specifieke grondstof en proberen samen te komen tot een demonstratie van winning en toepassing van de betreffende grondstof. Een van de grondstoffen uit de top 5 is Kaumera (voorheen alginaat of NEO-alginaat).

Alginaat is een polysacharide dat wordt gewonnen uit zeewier en verschillende toepassingen heeft vanwege zijn vochtabsorberende vermogen en sterke binding aan calcium. In 2010 is een publicatie verschenen waarin de exopolymeren in aerob korrelslib werden gekarakteriseerd als “Alginate Like Exopolymers”. Onderstaande afbeelding geeft schematisch weer hoe een korrel is opgebouwd uit bacteriën en “extracellular polymeric substances” (EPS).

AFBEELDING 1.1 SCHEMATISCHE WEERGAVE AEROOB KORRELSLIB OPGEBOUWD UIT BACTERIËN EN KAUMERA (BRON: RHDHV)



De publicatie van Y. Lin is de basis geweest voor een meerjarig onderzoeksprogramma van de STOWA, RHDHV, TUD en de waterschappen Vallei en Veluwe en Rijn en IJssel, het Nationaal Alginaat Onderzoeksprogramma (NAOP). Het NAOP is gestart in 2013 en moet leiden tot de demonstratie van Kaumerawinning uit aeroob korrelslib en toepassing ervan.

Na 5 jaar onderzoek op lab- en pilotschaal zijn er veel nieuwe inzichten ontstaan. De exopolymeren lijken minder op alginaat uit zeewier dan in 2013 werd gedacht. Dit doet echter niks af aan de eigenschappen van het product. De exopolymeren kunnen op verschillende manieren worden toegepast en de wijze van extraheren bepaalt mede de toepassing. Dit is de reden dat binnen het NAOP gekozen is voor een nieuwe naam. Alginaat uit korrelslib wordt sinds 2018 “Kaumera Nereda gum” genoemd (afgekort Kaumera). In het volgende hoofdstuk wordt dit nader toegelicht. In dit rapport worden de onderzoeken die binnen het NAOP in de periode 2013-2018 zijn uitgevoerd samengevat.

DOELSTELLING VAN DIT RAPPORT

Het doel van dit rapport is het verschaffen van inzicht in de extractie en toepassing van Kaumera Nereda gum dat kan worden gewonnen uit aeroob korrelslib. Het rapport is een mijlpaal in een meerjarige ontwikkeling en maakt duidelijk waar de ontwikkeling van Kaumera-extractie en -toepassing staat na 5 jaar onderzoek en welke ontwikkeling er nog nodig is in de komende jaren.

LEESWIJZER

- In hoofdstuk 2 wordt de geschiedenis van het NAOP beschreven.
- In hoofdstuk 3 wordt ingegaan op de eigenschappen en samenstelling van het product Kaumera.
- In hoofdstuk 4 wordt de extractiemethode toegelicht en de verschillende processtappen die nodig zijn om op praktijkschaal Kaumera te kunnen extraheren.
- Hoofdstuk 5 beschrijft de mogelijke toepassingen van Kaumera.
- Hoofdstuk 6 gaat in op duurzaamheidsaspecten van Kaumera-extractie.
- In hoofdstuk 7 wordt vooruitgekeken en wordt het perspectief van Kaumerawinning voor de watersector geschetst.

2

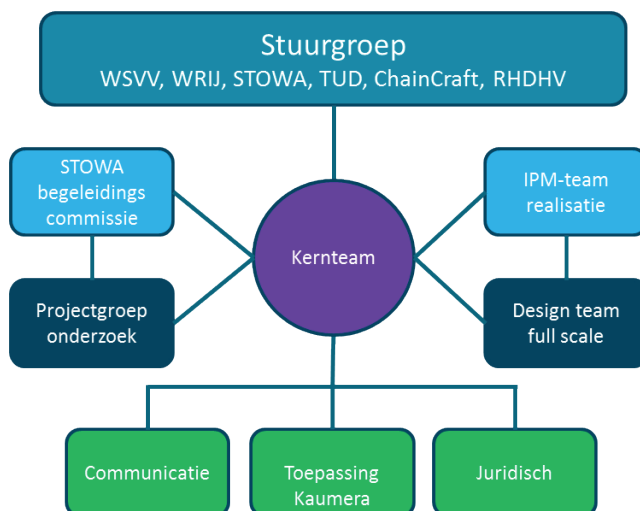
GESCHIEDENIS NAOP

2.1 VOORGESCHIEDENIS VAN HET NAOP

Het NAOP is een vervolg op het Nationaal Nereda Onderzoeksprogramma (NNOP) dat is uitgevoerd van 2008-2013 door STOWA, TUD, RHDHV en de waterschappen. In het NNOP is de aerob korrel-slibtechnologie, die eind jaren negentig aan de TUD is ontwikkeld, succesvol doorontwikkeld naar de Nereda[®] technologie die sinds 2010 op praktijkschaal wordt toegepast. Het succes van Nereda zit in snel bezinkend korrelslib dat zuivering en slib/waterscheiding in één tank mogelijk maakt. Neredareactoren zijn daardoor compact en hebben een laag energieverbruik in vergelijking met conventionele actiefslibinstallaties. De vorming van korrelslib is afhankelijk van procescondities zoals een anaerobe voedingsfase en een hydraulische selectiedruk. De microbiële samenstelling van aerob korrelslib is vergelijkbaar met actief slib uit een bio-P-installatie. Dezelfde type micro-organismen die groeien op substraat in afvalwater zijn in beide slibsoorten aanwezig. Het verschil zit dus vooral in de bezinksnelheid en dit wordt veroorzaakt door het type exopolymere (EPS) dat wordt gevormd door de micro-organismen. In 2010 verscheen een publicatie over karakterisering van EPS in aerob korrelslib waarin werd gesteld dat het EPS sterke overeenkomsten heeft met alginaat dat wordt gewonnen uit zeewier (Lin et al, 2010). Door korrelslib op een vergelijkbare manier te extraheren als gebeurt bij alginaatextractie uit zeewier kan circa 25% van de organische stof in korrelslib worden afgescheiden. Het geëxtraheerde materiaal vormt typische korrels wanneer het als oplossing wordt gedruppeld in een calciumoplossing, een typisch kenmerk van alginaat uit zeewier (egg-box structuur).

In het kader van het NNOP zijn pilotonderzoeken uitgevoerd op vijf locaties, namelijk op de RWZI's Ede, Aalsmeer, Hoensbroek, Dinxperlo en Epe. Labonderzoek door Lin et al. had intussen uitgewezen dat korrelvormende bacteriën een alginaatachtige polysaccharide produceren als extracellulair polymeer, (Lin et al, 2010). Tijdens het pilotproject op de RWZI Epe werd door Lin vastgesteld dat de Nereda korrel inderdaad substantiële hoeveelheden exopolysacchariden bevat met de eigenschappen van alginaat. Deze ontdekking was voor RHDHV, STOWA, TUD en de waterschappen Vallei en Veluwe en Rijn en IJssel de aanleiding om een nieuw onderzoeksprogramma op te starten naar de winning van alginaat uit korrelslib. Het onderzoeksprogramma is anno 2019 als volgt georganiseerd:

AFBEELDING 2.1 ORGANISATIE VAN HET NAOP



Naast de genoemde partijen is sinds 2017 ook ChainCraft toegetreden tot het NAOP. Dit bedrijf richt zich volledig op de toepassing van Kaumera. RHDHV is hierdoor in staat om de extractie-techniek te ontwikkelen met ondersteuning van de TUD.

De verschillende activiteiten binnen het NAOP worden gecoördineerd door een kernteam dat verantwoording aflegt aan een stuurgroep. Naast de waterschappen Vallei en Veluwe (WSVV) en Rijn en IJssel (WRIJ) zijn de zogenaamde koploperwaterschappen betrokken via de STOWA-begeleidingscommissie van het onderzoek. Het betreft de waterschappen: Vechtstromen, Noorderzijlvest, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden (HDSR) en waterschapsbedrijf Limburg (WBL).

DOELSTELLING VAN HET NAOP

Het doel van het NAOP-onderzoeksprogramma is: ontwikkeling en demonstratie van extractie en toepassing van biopolymeren uit aerob korrelslib.

In de volgende paragraaf wordt een overzicht gegeven van de uitgevoerde onderzoeken binnen het NAOP.

2.2 NAOP-ONDERZOEK NAAR EXTRACTIE EN TOEPASSING KAUMERA

MARKTVERKENNING EN HAALBAARHEID NEREDA ALGINAAT EN GRANULAAT STOWA 2016-23

In deze studie (2013 – 2015) zijn toepassingen onderzocht die vergelijkbaar zijn met toepassing van alginaat uit zeewier. Tevens is een tweede spoor verkend: afzet van granulaat (gedroogd korrelslib) in de landbouw. Dit laatste biedt onvoldoende perspectief vanwege relatief hoge nutriëntengehaltes en zware metalen die nog aanwezig zijn. Dit spoor wordt vanuit het NAOP niet verder onderzocht. De mogelijke toepassingen die zijn afgeleid van alginaat uit zeewier zijn later in een iets ander daglicht komen te staan toen bekend werd dat de polymeren uit aerob korrelslib minder overeenkomen met alginaat uit zeewier. Zie verder de hoofdstukken over samenstelling Kaumera en het hoofdstuk over toepassing van Kaumera.

SCENARIOSTUDIE (WERKRAPPORT, DECEMBER 2016)

In een scenariostudie is in 2015 / 2016 een heel aantal alternatieve extractiemethodes in beeld gebracht via een literatuurstudie. Op basis van een multi criteria analyse is vastgesteld welke alternatieven de meeste potentie hebben. In totaal zijn 18 alternatieven verder uitgewerkt en getest op labschaal en/of uitgewerkt via technologische berekeningen. De scenariostudie is de basis geweest voor het pilotonderzoek dat is uitgevoerd in 2017 op rwzi Apeldoorn, zie verder hoofdstuk extractie van Kaumera.

MONITORINGSTUDIE (WERKRAPPORT, JANUARI 2017)

Het slib van vijf verschillende Nereda installaties is in 2015/2016 bemonsterd en geëxtraheerd. Hierbij is gekeken naar verschillen in Kaumera opbrengst en specificaties tussen Nereda installaties en de variaties gedurende een kalenderjaar. In het meetprogramma is zowel slib uit de reactoren als spuislib bemonsterd. De hoeveelheid Kaumera die geëxtraheerd kon worden uit het slib was gemiddeld 25% van de organische stof in het slib, zie verder hoofdstuk 3, samenstelling Kaumera.

PILOTSTUDIE (WERKRAPPORT, DECEMBER 2017)

In 2017 is er een pilotonderzoek onderzoek uitgevoerd op rwzi Apeldoorn. De extractiemethode is met een batchopstelling getest met spuislib van de Nereda installaties in Dinxperlo en Epe. Tevens zijn 5 (sub)alternatieven getest voor de extractie. Het onderzoek heeft veel inzicht gegeven in de opschaling van labschaal naar praktijkschaal. De scheidingsstappen functioneren anders in vergelijking met labcentrifuges, wat leidt tot een iets afwijkende Kaumera opbrengst.

AFBEELDING 2.2 PILOTOPSTELLING KAUMERA-EXTRACTIE OP RWZI APELDOORN

**ALE-KARAKTERISERING (WERKRAPPORT, NOVEMBER 2018)**

In 2017 en 2018 is een labonderzoek uitgevoerd naar het effect van extractieparameters op de samenstelling van de Kaumera. Het onderzoek heeft inzicht gegeven in de optimale extractieparameters (tijd, temperatuur en pH). De resultaten zijn gebruikt als basis voor het ontwerp van de demo-installaties in Zutphen en Epe, zie verder hoofdstuk 4.

ALGINAAT → ALE → NEO-ALGINAAT → KAUMERA

Bij de start van het NAOP in 2013 was het beeld vrij eenvoudig: korrels bevatten extracellulaire polymeren die op dezelfde manier geëxtraheerd kunnen worden als alginaat uit zeewier en de eigenschappen komen sterk overeen, bleek uit een wetenschappelijke publicatie van Lin in 2010.

Voor het gemak werd gesproken van alginaat maar in de wetenschappelijk publicatie werd de term ALE gebruikt (Alginate Like Exopolysaccharides). De fysische eigenschappen van de extracellulaire polymeren zoals gelvorming met calcium lieten een duidelijke overeenkomst met alginaat uit zeewier zien maar de binding met calcium was minder sterk dus er waren ook verschillen. Bovendien was de chemische samenstelling onduidelijk door het ontbreken van een geschikte analysemethode. Om het verschil met alginaat aan te geven werd door het NAOP de term NEO-alginaat geïntroduceerd (Nereda opgewekt alginaat). In 2017 zijn de geëxtraheerde extracellulaire polymeren chemisch gekarakteriseerd. Uit dit onderzoek blijkt dat het gaat om een mengsel van verschillende stoffen (voornamelijk eiwitten en polysacchariden). Ook werd steeds meer duidelijk dat de productsamenstelling afhankelijk is van de extractiemethode. De zouten die worden toegevoegd voor pH verhoging en verlaging, de extractietijd en -temperatuur maken een verschil qua producthoeveelheid en -samenstelling. Zelfs een heel ander extractieproces op basis van ureum of een precipitatie van Kaumera met aceton blijkt technisch mogelijk. Kortom: Het EPS van aerob korrelslib kan met verschillende technologieën worden geëxtraheerd en een veelzijdig product kan worden gemaakt met een breed palet aan mogelijke toepassingen. De term ALE is dus te smal en dekt niet langer de lading. Binnen het NAOP is daarom gekozen voor een nieuwe naam:

“Kaumera Nereda gum”

- Kaumera betekent kameleon in de taal van de Maori's, de oorspronkelijke bewoners van Nieuw-Zeeland, en geeft aan dat het product en de toepassing ervan niet vastliggen. Afhankelijk van de gekozen toepassing wordt de extractie op een bepaalde manier vormgegeven.
- Nereda is de technologie waarmee aerob korrelslib geproduceerd kan worden, de basis voor Kaumera.
- Gum komt van Arabic gum, een product dat wordt gewonnen uit Acacia's die groeien op het Arabisch Schiereiland. Arabic gum is een mengsel van polysaccharides en glycoproteïnen en wordt onder andere toegepast als emulgator. Het EPS uit aerob korrelslib heeft een grotere gelijkenis met Arabic gum dan met alginaat vandaar dat de term 'gum' is toegevoegd aan de productnaam.

2.2.1 WAAR STAAT HET NAOP IN 2019?

Na 5 jaar NAOP-onderzoek is het tijd om een balans op te maken. De extractie van Kaumera op lab- en pilotschaal geeft voldoende basis voor het ontwerp van twee demonstratie extractie-installaties in Zutphen en Epe die naar verwachting half 2019 en eind 2019 operationeel zijn. In Zutphen wordt een Kaumera extractie-installatie gebouwd voor de extractie van Kaumera uit 1400 ton DS-slib uit een Nereda installatie die proceswater van Friesland Campina gaat behandelen. De extractie-installatie kan worden uitgebreid naar een capaciteit van 2800 ton DS-slib. De hoeveelheid Kaumera die wordt geproduceerd in Zutphen bedraagt maximaal circa 700 ton organische droge stof Kaumera per jaar.

In Epe wordt eveneens een demonstratie installatie gebouwd voor verwerking van circa 550 ton DS-slib per jaar. Het verschil met Zutphen zit hem vooral in de extractie van communaal slib in plaats van industrieel slib. De samenstelling en eigenschappen van de geproduceerde Kaumera zullen hierdoor verschillen ten opzichte van Zutphen. Omdat er wereldwijd veel meer communaal slib wordt geproduceerd dan industrieel zuiveringsslib, is de demonstratie van Kaumera-extractie uit zowel industrieel als communaal slib een weloverwogen keuze geweest.

De demo installatie in Epe (waterschap Vallei en Veluwe) wordt gerealiseerd met een bijdrage van de zogenaamde koploperwaterschappen: Waterschap Vechtstromen, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden, Waterschap Noorderzijlvest, Waterschapsbedrijf Limburg en Waterschap Rijn en IJssel. De waterschappen laten hiermee zien dat ze samen innoveren en bereid zijn om risico's te delen.

De toepassing van Kaumera is anno 2019 nog in ontwikkeling. Een groot aandeel van het Kaumera zal op de korte termijn worden toegepast in de land- en tuinbouw, omdat verschillende toepassingen hier zijn aangetoond en/of in een vergevorderd stadium van onderzoek zijn. Voorbeelden zijn de toepassing als biostimulant resulterend in een hogere gewasopbrengst, coating van slow release meststoffen of bindmiddel van minerale meststoffen. Een nadere analyse van toepassingen in de land- en tuinbouw en andere sectoren (zoals de bouwsector) is opgenomen in het hoofdstuk over mogelijke toepassingen van Kaumera.

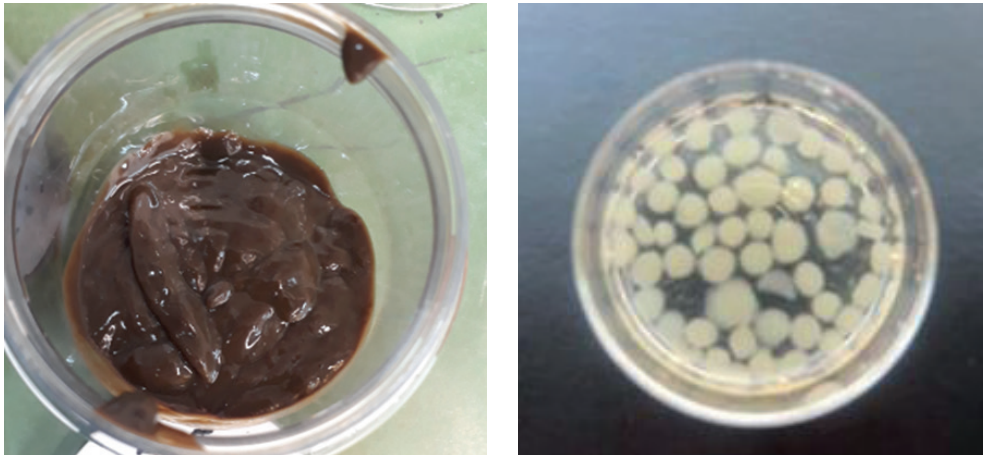
De uitgevoerde NAOP onderzoeken zijn mede mogelijk gemaakt door een TKI-BBE subsidie vanuit het ministerie van Economische Zaken (periode 2014 – 2018). Voor de realisatie van de demonstratie installaties in Zutphen en Epe is subsidie verleend vanuit de DEI-regeling vanuit het ministerie van Economische Zaken en is een bijdrage ontvangen vanuit Provincie Gelderland. Daarnaast is vanuit de Europese Unie een LIFE subsidie verleend voor demonstratie van de installatie, inclusief de bedrijfsvoering en productformulering gericht op de afzet en toepassing van Kaumera.

3

EIGENSCHAPPEN EN SAMENSTELLING KAUMERA

Kaumera is een productnaam voor een mengsel van organische polymeren dat uit aerob korrelslib kan worden vrijgemaakt door extractie bij een temperatuur van 80 °C en een pH van 9-11. Onder deze omstandigheden worden verschillende stoffen meegeëxtraheerd. Onderstaande afbeelding van geëxtraheerde Kaumera maakt duidelijk dat het een gelachtig product is met een bruine kleur. Het is onduidelijk welke stoffen de bruine kleur veroorzaken. Als aerob korrelslib wordt gekweekt op synthetisch afvalwater (een mengsel van azijnzuur en nutriënten) dan is de kleur van het slib en de geëxtraheerde Kaumera melkwit. Waarschijnlijk zijn er in afvalwater grote organische moleculen aanwezig die in het slib ophopen en voor een deel in de Kaumera terechtkomen.

AFBEELDING 3.1 LINKS: KAUMERAGEL UIT COMMUNAAL SLIB, RECHTS: CALCIUM GEBONDEN KAUMERA UIT INDUSTRIEEL KORRELSLIB. (BRON: RHDHV)



In dit hoofdstuk worden de belangrijkste fysische en chemische eigenschappen van Kaumera besproken. Ook wordt ingegaan op microbiële aspecten zoals pathogenen en houdbaarheid van Kaumera.

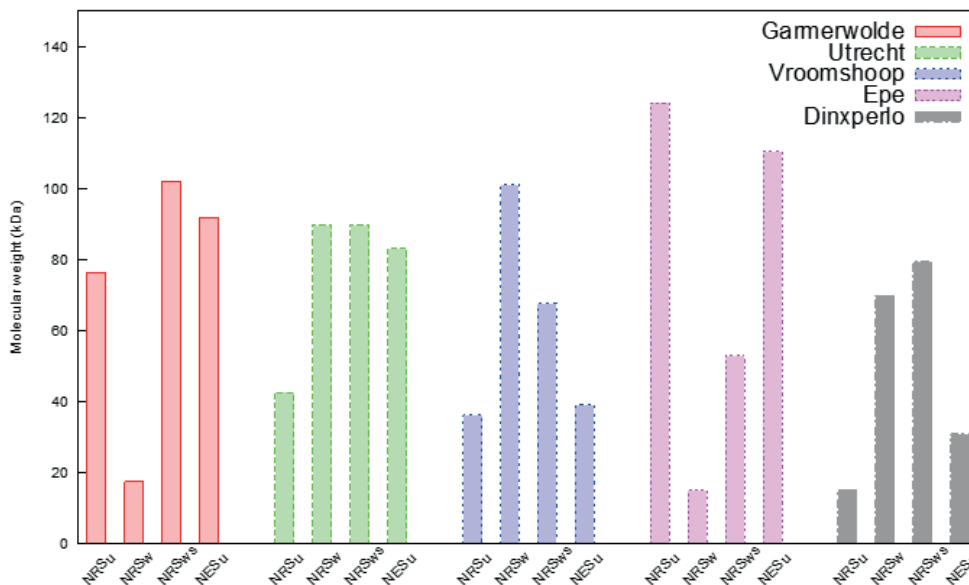
3.1 FYSISCHE EIGENSCHAPPEN

MOLECUULGEWICHT

Het gemiddelde molecuulgewicht van de geëxtraheerde biopolymeren is bepaald op basis van de intrinsieke viscositeit van de Kaumera bij verschillende verdunningen en de zogenaamde Mark Houwink vergelijking, een empirische formule waarmee het gemiddelde molecuulgewicht van organische polymeermengsels kan worden berekend. Om verwarring te voorkomen wordt hierna de term molecuulgewicht gebruikt.

In het monitoringsprogramma dat is uitgevoerd in 2015/2016 is het molecuulgewicht van geëxtraheerde Kaumera van een aantal Nereda installaties gemeten, zie Figuur 3.1. Uit de figuur blijkt een grote variatie in molecuulgewicht van 20-120 kDa. Waarschijnlijk heeft dit te maken met het feit dat het extractieprotocol en de voorbehandeling van het korrelslib nog onvoldoende was gestandaardiseerd tijdens dit project.

FIGUUR 3.1 GEMIDDELD MOLECUULGEWICHT VAN GEËXTRAHEERDE KAUMERA UIT VERSCHILLENDE NEREDA INSTALLATIES. NRS: NEREDA REACTOR SLUDGE, NES: NEREDA EXCESS SLUDGE, U: UNTREATED, W: WASHED, WS: WASHED AND SIEVED



In het pilotonderzoek in Apeldoorn (2017) werd voor Kaumera, geëxtraheerd uit spuislib van rwzi Epe, een molecuulgewicht van 13-26 kDa gevonden. Dit is vrij laag en kan mogelijk worden verklaard doordat het spuislib van Epe maar weinig grote korrels bevat.

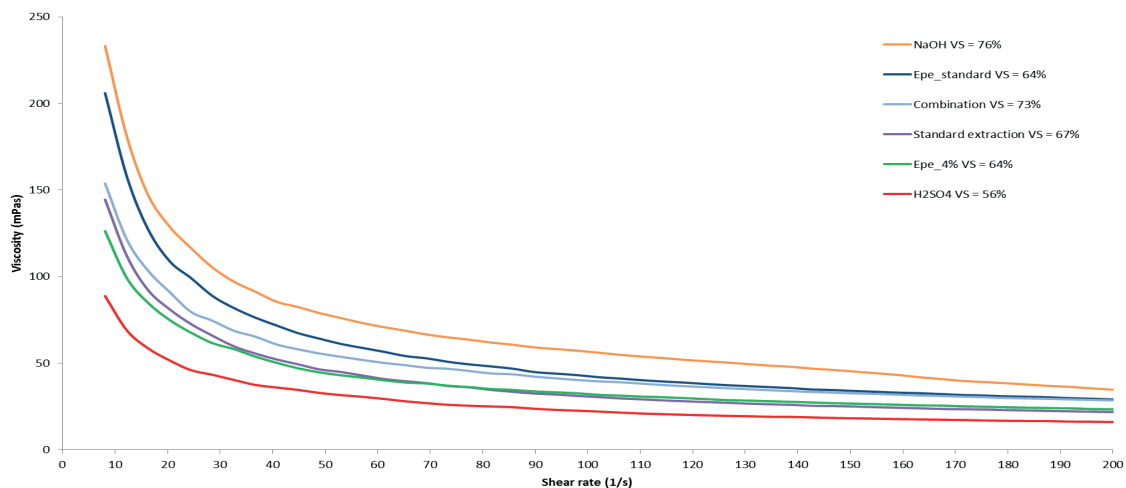
In het labonderzoek naar de optimale extractie condities (2018) is het molecuulgewicht van Kaumera bepaald bij een heel aantal extracties die onderling verschilden qua tijd, temperatuur en loogdosering. Bij extractie van 0,5 - 6 uur en een temperatuur van 80 °C was het molecuulgewicht van de geëxtraheerde Kaumera 80-100 kDa, bij een extractietijd van 24 uur of een 25% hogere loogdosering daalde het molecuulgewicht naar 20-40 kDa.

Het molecuulgewicht van Kaumera is dus afhankelijk van het type slib en de extractiecondities. Afhankelijk van de beoogde toepassing is een hoger molecuulgewicht wel of niet wenselijk.

VISCOSITEIT

De viscositeit is een maat voor de stroperigheid van een stof of mengsel en is een indicatie voor de verpompbaarheid, hoe hoger de viscositeit, hoe moeilijker verpompbaar. De viscositeit van een stof is niet uit te drukken in een vaste waarde omdat ze afhankelijk is van de afschuifsnelheid (shear rate). Daarnaast is de viscositeit afhankelijk van de droge stofconcentratie; bij een hoger DS-gehalte wordt een hogere viscositeit gemeten. Door de extractie van Kaumera bij hoge temperatuur (80 °C) verandert de structuur van het slib (het valt uit elkaar) wat leidt tot een lagere viscositeit. Onderstaande figuur geeft de viscositeit van Kaumera weer voor verschillende extracties op spuislib van rwzi Epe. Door verdunning is gecorrigeerd voor de verschillen in droge stofconcentraties.

AFBEELDING 3.2 VISCOÏTEIT VAN KAUMERA VERKREGEN MET VERSCHILLENDE EXTRACTIONSMETHODEN



GELVORMING MET CALCIUM

Een typisch kenmerk van Kaumera is de binding met calcium en andere meerwaardige kationen. Als met een pipet kleine hoeveelheden opgelost Kaumera worden toegevoegd aan een CaCl_2 -oplossing ontstaan kleine bolletjes die gaan drijven, zie Afbeelding 3.3. Van algi-naat uit zeewier is bekend dat dit zeer sterk bindt aan calcium. Kaumera heeft in vergelijking met zeewieralgi-naat minder affiniteit voor calcium maar meer met magnesium. De binding met meerwaardige kationen is een interessante eigenschap van Kaumera die bij verschillende toepassingen van pas komt.

AFBEELDING 3.3 GELVORMING VAN KAUMERA MET CALCIUM (BRON RHDHV)



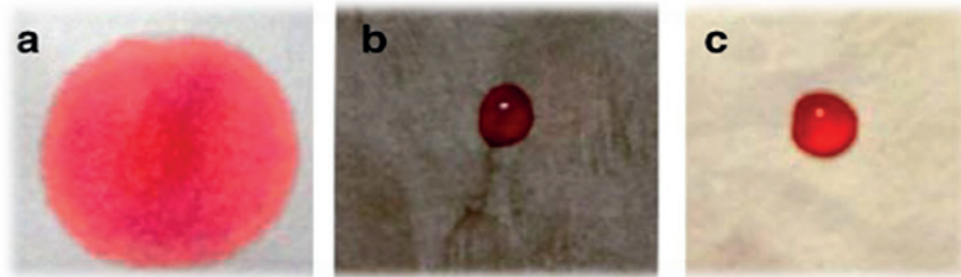
WATERABSORPTIE/ WATERAFSTOTING

Kaumera kan circa 15 keer het eigen gewicht in droge stof aan water vasthouden. In vergelijking met super absorbers zoals polyacrylaten die 1000 keer het eigen gewicht in water kunnen absorberen lijkt dit nog beperkt maar voor land- en tuinbouwtoepassingen is waterabsorptie een nuttige eigenschap. Bijzonder aan Kaumera is dat toevoeging als coating aan

papier, het papier meer hydrofoob maakt. Het is nog niet opgehelderd wat er precies gebeurt maar het is duidelijk dat na coating met Kaumera het papier minder water absorbeert in vergelijking met een niet gecoat papier. Standaardtesten die zijn uitgevoerd in samenwerking met de papier en kartonsector wijzen uit dat de reductie die wordt bereikt wordt met een Kaumera coating in de buurt komt van normaal toegepaste “sizing agents”.

Onderstaande afbeelding laat het effect zien van papiercoating met Kaumera. Duidelijk is te zien dat na coating water minder goed in het papier dringt.

AFBEELDING 3.4 TOEVOEGING VAN WATER MET RODE KLEURSTOF AAN (A) PAPIER, (B) MET KAUMERA GECOAT PAPIER, (C) MET GEBLEEKTE KAUMERA GECOAT PAPIER. (BRON: LIN ET AL, 2015)



3.2 CHEMISCHE SAMENSTELLING

De chemische samenstelling van Kaumera is in 2018 uitgebreid onderzocht. In dit onderzoek is Kaumera, geëxtraheerd uit communaal korrelslib van rwzi Vroomshoop en spuislib van rwzi Epe, geanalyseerd met verschillende analysemethoden (Felz, et al, 2019) om een beter beeld te krijgen van de chemische samenstelling. Extractieparameters zoals chemicaliëndosering, extractietijd en temperatuur zijn gevarieerd om na te gaan wat het effect hiervan is op de samenstelling van Kaumera.

Extractie op labschaal gaf de volgende Kaumerasamenstelling:

DROGE STOFGEHALTE

Het DS-gehalte van geprecipiteerde Kaumera is 5-12% DS. De extractiecondities en de instellingen van de centrifuges zullen samen het DS-gehalte bepalen. Tijdens de demonstratiefase wordt duidelijk hoe het DS-gehalte te beïnvloeden is en wat de meest optimale waarde is gelet op de toepassing en transportkosten.

ORGANISCHE STOFGEHALTE

Het organische stofgehalte van Kaumera is circa 70%. Door extractie met loog (zoals NaOH) en precipitatie van de geëxtraheerde Kaumera met zoutzuur bevat de zure Kaumera nog relatief veel natriumchloride. Met een wasstap kan het chloride gehalte indien gewenst worden verlaagd.

EIWITTEN

50%-70% van de organische stof in Kaumera bestaat uit eiwitten.

POLYSACHARIDEN

Circa 25% van de organische stof in Kaumera bestaat uit polysachariden. Het grootste deel betreft neutrale polysachariden (20%), een kleiner deel (5%) betreft uronzuren (polysachariden met een carboxylgroep).

NB:

- Omdat Kaumera een complex mengsel is van organische stoffen, is niet goed vast te stellen uit welke organische verbindingen het precies is opgebouwd. Met de gebruikte analysemethoden kon een globaal beeld verkregen worden van de samenstelling.
- Variatie in extractietijd, temperatuur en loogdosering liet geen grote verschillen in Kaumerasamenstelling zien, maar wel in opbrengst. Een kortere extractie bij lagere temperatuur of bij een lagere pH geeft een lagere Kaumera-opbrengst.

OVERIGE COMPONENTEN

Bij de extractie van Kaumera worden ook andere componenten mee geëxtraheerd. Onderstaande data zijn verkregen uit lab en pilotonderzoek.

TABEL 3.1 GEMIDDELDE SAMENSTELLING KAUMERA UIT COMMUNAAL SLIB VAN RWZI EPE, VROOMSHOOP EN DINXPERLO (NUTRIËNTEN EN METALEN) IN KAUMERA

	Eenheid	Waarde
P-totaal	% van DS	2 - 3%
N-totaal	% van DS	6 - 9%
IJzer	mg/kg DS	7.000 - 10.000
Calcium	mg/kg DS	4.000 - 5.000
Aluminium	mg/kg DS	3.000-5.000
Zink	mg/kg DS	400-1.000
Koper	mg/kg DS	100-500
Lood	mg/kg DS	28-71
Cadmium	mg/kg DS	0,5-1
Arseen	mg/kg DS	2-3

Opmerkingen:

- Doordat een significant deel van het fosfaat en de zware metalen in de slibkoek en het zure centraat belandt, zijn de concentraties van de meeste van deze componenten lager dan in secundair slib. Voor Kaumera uit industrieel slib kunnen de concentraties zware metalen veel lager uitkomen dan voor Kaumera uit communaal slib.
- De stikstof en fosfaat in Kaumera zijn waarschijnlijk voor het grootste deel gebonden aan de eiwitten in Kaumera.

3.3 MICROBIËLE ASPECTEN

Kaumera wordt geëxtraheerd uit aerob korrelslib (actief slib). In dit slib zijn veel verschillende micro-organismen aanwezig. Afhankelijk van het type slib (communaal of industrieel) betreffen dit tevens pathogenen, zoals E.coli en Clostridia in communaal slib. De micro-organismen worden afgedood tijdens de extractie maar er is een kans op groei van schimmels tijdens de opslag van Kaumera. NB: dit geldt niet voor pathogenen! Onderstaand wordt nog iets nader ingegaan op pathogenen en de houdbaarheid van Kaumera.

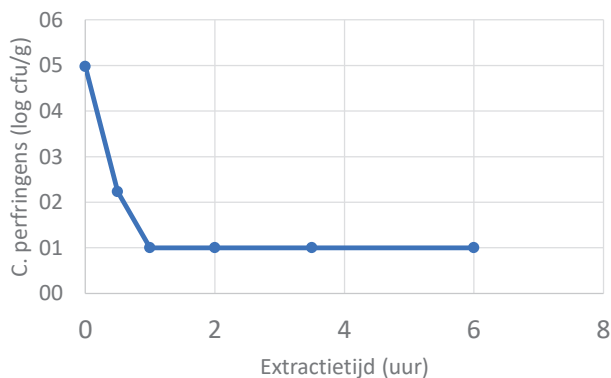
3.3.1 PATHOGENEN

Of verschillende pathogenen worden afgedood hangt af van de omstandigheden, veelal is de zuurgraad en/of de temperatuur daarbij de bepalende factor. Onderzoek is verricht naar de afdoding van E.coli, Enterococcon en *Clostridium Perfringens*. C. perfringens is een pathogene sporevormende bacterie waarvan reeds is gebleken dat deze het lastigst is af te doden. Ook voor struviet is gebleken dat dit een goede indicator is voor de aanwezigheid van pathogenen

(RIVM, 2017). Voor Kaumera is bij verschillende extractiecondities bepaald wat de afdoding van de verschillende pathogenen is. Metingen tonen aan dat de genoemde pathogenen binnen de standaard extractietijd en loogdoseringen worden afgedood tot onder de detectiegrens ($N=10$ cfu/g)¹. E.coli wordt afgedood zodra de temperatuur boven de 55°C is. De afdoding van C. perfringens duurt ca. een uur, en valt daarmee ruim binnen de standaard extractieduur, zie onderstaande figuur.

FIGUUR 3.2

AFDODING C. PERFRINGENS TIJDENS KAUMERA EXTRACTIE



3.3.2 HOUDBAARHEID KAUMERA

De houdbaarheid van Kaumera gedurende langere tijd (meerdere weken) en de mate waarin productconservering nodig is dient in de praktijk te worden vastgesteld. Enerzijds vindt afdoding plaats tijdens de extractie, anderzijds is een deel van de organische stof goed afbreekbaar en kunnen schimmels zich ook ontwikkelen bij een lage pH. Als er voldoende zuurstof beschikbaar is dan kunnen schimmels gaan groeien op het oppervlak van de Kaumera. In het ontwerp van de Kaumera-installatie dient hiermee rekening te worden gehouden, onder meer door:

- Te voorkomen dat bij leging van de tanks schimmels via de lucht worden aangevoerd;
- Reinigingsvoorziening op te nemen in het ontwerp, zodat de tanks na leging kunnen worden gereinigd.

Op labschaal is nagegaan wanneer de eerste schimmelgroei optreedt indien Kaumera bij 30°C aan de open lucht en zonder conservering wordt opgeslagen (een 'worst case' wijze van opslag). Hierbij werd de eerste schimmelgroei vastgesteld na 11 dagen, op één van de 3 monsters waarbij de headspace in verbinding stond met de lucht, zie Figuur 3.3.

¹ Dit is de detectiegrens die door het laboratorium wordt opgegeven. Mogelijk is het aantal Clostridia door de hoge temperatuur gedaald tot 0 cfu/g.

FIGUUR 3.3 OPSLAG VAN GEËXTRAHEERDE KAUMERA BIJ 30 C. LINKS: AFGESLOTEN FLESJES ZONDER ZUURSTOF (HEADSPACE GEFLUSHT MET STIKSTOFGAS, RECHTS: OPEN VERBINDING MET DE LUCHT VIA EEN NAALDJE DOOR HET SEPTUM)



4

EXTRACTIE VAN KAUMERA UIT AEROOB KORRELSLIB

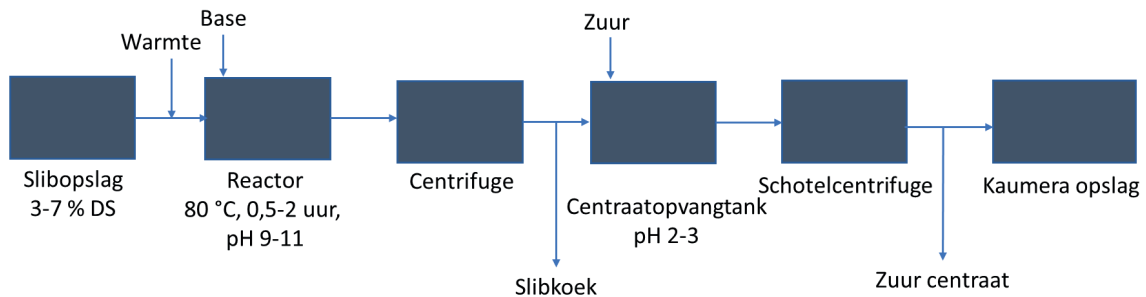
4.1 BESCHRIJVING EXTRACTIEPROCES

De extractie van Kaumera is afgeleid van alginaatextractie uit zeewier en uitgebreid onderzocht door Felz et al (2016). De extractie verloopt globaal via de volgende stappen:

1. Verwarming van het slib tot 80 °C
2. Toevoegen van een base tot pH 9-11
3. Extractie gedurende minimaal 2 uur
4. Scheiding tussen slib en centraat met opgeloste Kaumera
5. Aanzuren van het centraat
6. Afscheiding van de geprecipiteerd Kaumera met een schotelcentrifuge
7. Opslag van de zure Kaumera

Onderstaand is het extractieproces schematisch weergegeven:

AFBEELDING 4.1 PROCESSCHEMA KAUMERA EXTRACTIE UIT NEREDA SPUISLIB



TOELICHTING OP HET PROCESSCHEMA

- Uit de verschillende testen op lab- en pilotschaal blijkt dat zowel gravitair ingedikt slib als mechanisch ingedikt slib kan worden geëxtraheerd.
- Verwarming van het slib kan op verschillende manieren. Indirecte verwarming met heet water via een warmtewisselaar of injectie van stoom in het ingedikte slib. Beide methoden hebben voor- en nadelen en de praktijk zal moeten uitwijzen welke verwarmingsmethode het best werkt.
- Terugwinning van een deel van de verwarmingsenergie is in principe mogelijk via warmtewisselaars
- Met een centrifuge kan het slib worden afgescheiden van het centraat. Het droge stofgehalte van de slibkoek is ongeveer 15% DS. Afkoelen van het mengsel voor de centrifuge is niet per se noodzakelijk maar is vanwege bedrijfsredenen wel aan te raden.
- Het centraat wordt opgevangen in een tank waaraan een zuur (zoals zoutzuur) wordt ge-

doseerd tot pH 2-4. Bij een lagere pH van 2 tot 3 wordt meer Kaumera geprecipiteerd, dan bij een pH van 4. In hoeverre de samenstelling van de Kaumera verandert door precipitatie bij hogere pH is niet nader onderzocht maar de Kaumera was beduidend minder stevig/meer vloeibaar als het was geprecipiteerd bij hogere pH in vergelijking met Kaumera die bij pH 2 is geprecipiteerd.

- Een schotelcentrifuge is nodig om met een hogere G-kracht (circa 9000 G) de geprecipiteerde Kaumera af te kunnen scheiden. Het zure centraat wordt teruggevoerd naar het influent of samen met de slibkoek afgevoerd.
- De geproduceerde Kaumera wordt opgeslagen in opslagtank.

YIELD

De hoeveelheid Kaumera die kan worden geëxtraheerd uit spuislib (de yield) bedraagt ca. 25-35% van de organische stof in het spuislib. Een en ander is hierbij afhankelijk van de verblijftijd en pH tijdens de extractie (opbrengst neemt toe bij hogere pH en verblijftijd) en op praktijkschaal tevens van de instellingen van de decanter. Indien wordt gestuurd op een droge slibkoek is de Kaumera opbrengst in de regel wat hoger, maar komen ook meer fijne deeltjes in het extract terecht.

4.2 VERWERKING VAN RESTSTROMEN (SLIB EN CENTRAAT)

Bij de extractie ontstaan twee reststromen; een slibkoek en een zuur centraat. In deze paragraaf worden de belangrijkste aandachtspunten voor de verwerking van deze reststromen besproken.

SLIBKOEK

Met de centrifuge kan enerzijds gestuurd worden op een hoger drogestofgehalte of anderzijds op een betere afscheiding (minder troebel centraat). Het is op dit moment nog niet duidelijk wat de beste strategie is. Uit vergistingstesten is gebleken dat de slibkoek nog goed anaerob afbreekbaar is. Slibkoek en centraat en referentie spuislib van rwzi Epe zijn in batchtesten vergist gedurende 23 dagen. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 4.1. De specifieke biogasproducties liggen in dezelfde range.

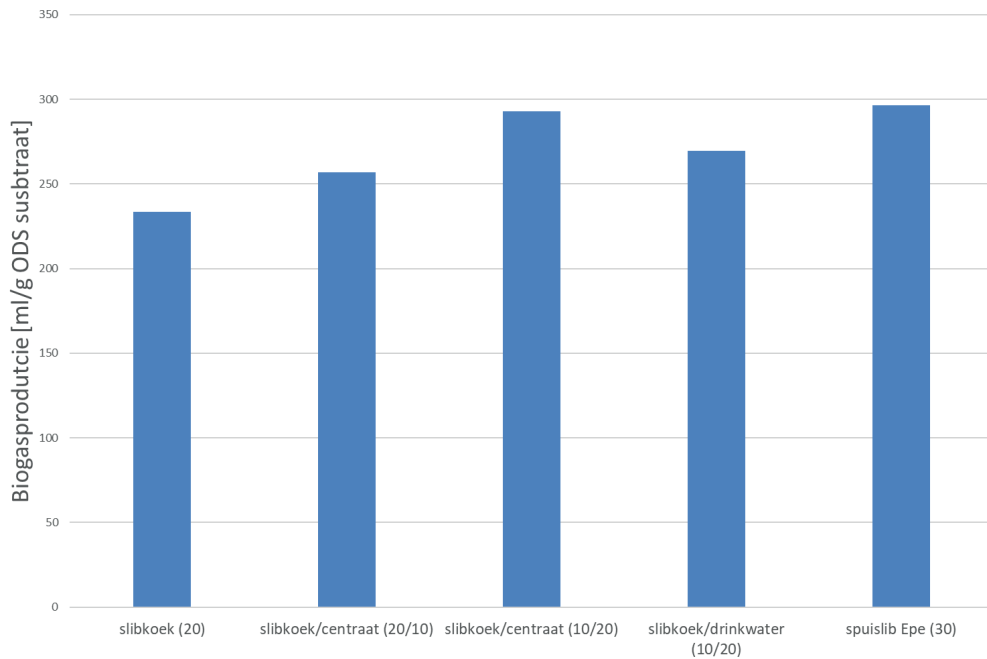
Vergisten van de slibkoek lijkt dus een logische verwerkingsroute. Afzet naar een slibeindverwerker zal ook mogelijk zijn maar vereist, afhankelijk van de transportafstand en afspraken met de eindverwerker, wel een hoger droge stofgehalte. Ontwaterd slib heeft doorgaans een droge stofgehalte van 20-25% DS, het droge stofgehalte van de slibkoek die wordt geproduceerd bij Kaumera extractie is met 15% DS beduidend lager. Overigens wordt deze 15% DS behaald zonder enige dosering van PE.

CENTRAAT

Het zure centraat heeft een pH van 2 tot 3 en in geval van zuurdosering met zoutzuur een chloridegehalte van 4 tot 10 g/l. Ook zijn de concentraties nutriënten vergelijkbaar met rejec-tiewater: 200-400 mg P-tot/l (grotendeels $PO_4\text{-P}$) en 500-1000 mg N-tot/l, < 100 mg $NH_4\text{-N/l}$. Terugvoeren van het centraat naar het influent zal dus invloed hebben op de effluentkwaliteit. Bij de vergistingstesten is ook de vergistbaarheid van centraat onderzocht, zie Figuur 41. De proeven gaven aan dat de organische stof in centraat ook nog een redelijke biogasproductie geeft. Mengen van het zure centraat met de basische slibkoek en daarna vergisten lijkt daarom een goede strategie. Afhankelijk van de lokale situatie kan worden besloten om het centraat terug te voeren naar het influent.

FIGUUR 4.1

SPECIFIEKE BIOGASPRODUCTIE BIJ VERGISTING VAN SLIBKOEK EN CENTRAAT NA KAUMERA EXTRACTIE EN ONBEHANDELD SPUISLIB VAN RWZI EPE IN EEN PERIODE VAN 23 DAGEN BIJ ENE TEMPERATUUR VAN 37 °C. TUSSEN HAAKJES IS DE HOEVEELHEID SUBSTRAAT (ML) WEERGEGEVEN DIE IS TOEGEVOEGD AAN UITGEGIST SLIB, DE TOTALE BATCH WAS STEEDS 120 ML. DE BIOGASPRODUCTIES ZIJN GECORRIGEERD VOOR GASPRODUCTIE DOOR HET UITGEGIST SLIB ZELF DIE OOK IS GEMETEN MAAR NIET GEPRÉSENTEERD



4.3 EXTRACTIEONDERZOEK

De extractiemethode zoals hierboven beschreven, is uitgebreid onderzocht op lab- en pilotschaal en zal door waterschap Rijn en IJssel en Vallei en Veluwe in de praktijk worden gedemonstreerd. In deze demonstratiefase gaat het erom dat de extractie-installatie stabiel functioneert en Kaumera oplevert met specificaties binnen de overeengekomen bandbreedte. De huidige extractiemethode heeft als aandachtspunt dat de gedoseerde chemicaliën (base en zuur) grotendeels als NaCl terug worden gevoerd naar de rwzi bij dosering van natronloog en zoutzuur.

Vanuit het NAOP wordt onderzoek gedaan naar nieuwe extractiemethoden waarmee de gebruikte chemicaliën kunnen worden teruggewonnen. Onderstaand worden enkele extractiemethoden die in ontwikkeling zijn kort toegelicht.

UREUM EXTRACTIE

Toevoegen van 40-50% ureum aan het slib blijkt een effectieve methode om biopolymeren vrij te maken. Ureum kan worden teruggewonnen door middel van vrieskristallisatie waarbij ureum in kristalvorm wordt afgescheiden. Echter, een zeer hoge terugwinning (>99%) van ureum is noodzakelijk om te voorkomen dat de rwzi wordt overbelast met stikstof uit centraat van de extractie installatie. Door verliezen bij de verschillende scheidingsstappen lijkt het vooralsnog niet waarschijnlijk dat zo'n hoge terugwinning in de praktijk kan worden gerealiseerd.

NON SOLVENT PRECIPITATIE

Na een basische extractie kunnen de opgeloste biopolymeren in principe ook met een zogenaamd non-solvent worden afgescheiden. Door toevoeging van een organisch oplosmiddel zoals aceton daalt de oplosbaarheid van de Kaumera en is deze goed te bezinken of af te centrifugeren. Ook kan de Kaumera hierdoor worden gescheiden van de humuszuren die

grotendeels oplosbaar zijn in aceton. Door de hoge concentratie non solvent die nodig is, is terugwinning een vereiste om te komen tot een economisch haalbaar concept. Terugwinning van non solvents is mogelijk met behulp van een destillatiekolom maar de kostprijs van Kaumera komt hierdoor hoger uit dan bij een basisch/zure extractie. De reden ligt vooral in een meer complexe installatie met hoge investeringskosten. Bij een grotere productieschaal zullen de kapitaallasten naar verhouding minder bepalend zijn voor de productiekosten.

EXTRACTIE MET AMMONIUMCARBONAAT

Toevoegen van ammoniumcarbonaat aan het slib en verhogen van de temperatuur is ook een mogelijke extractietechniek. Door de hoge pH kan ammonium in de vorm van ammoniak worden uitgedampt en eventueel via een zure wasstap worden teruggewonnen². De geprecipiteerde Kaumera heeft met deze methode een hoger organisch stofgehalte in vergelijking met de basische extractie met natronloog.

Binnen het NAOP worden kansrijke extractietechnieken verkend en zo mogelijk ook in de praktijk getest. De extractietechniek is dus in ontwikkeling en het is goed mogelijk dat na een test- en demonstratieperiode van enkele jaren geconcludeerd wordt dat de extractie van Kaumera gebaseerd moet worden op een andere technologie. Bij het ontwerp van de demonstratie installaties is hiermee rekening gehouden.

² Als ammonium wordt teruggewonnen als ammoniumsulfaat dan is hergebruik in het extractieproces niet meer mogelijk. Recirculeren van de gestripte ammoniak naar de Kaumera extractie zou nog aantrekkelijker zijn maar dit is nog niet onderzocht.

5

MOGELIJKE TOEPASSINGEN VAN KAUMERA

5.1 MARKTVERKENNING 2013 - 2015

In 2016 is het STOWA-rapport “Marktverkenning en haalbaarheidsstudie Nereda alginaat en -granulaat gepubliceerd (STOWA-rapport 2016-23). In dit rapport is een aantal mogelijke toepassingen van Kaumera en pure Nereda korrels (granulaat) verkend. Granulaat zou vanwege de vochtabsorberende eigenschappen en het hoge organisch stofgehalte als bodemverbeteraar in de landbouw kunnen worden toegepast. Het granulaat kan tot 15 keer zijn eigen gewicht aan water binden maar na droging blijkt de rehydratie (opnemen van vocht) erg langzaam te gaan en niet verder te komen dan 2 keer het eigen gewicht dat aan water wordt geabsorbeerd³. Een andere beperking is het gehalte aan zware metalen (koper en zink) dat – net als het geval is bij slib van andere huishoudelijke actiefslib installaties - ruim boven de grenswaarde van de Nederlandse meststoffenwet ligt.

Naast Nereda-granulaat is voor Kaumera onderzocht in welke sectoren dit product toegepast zou kunnen worden. Dit betreffen onderstaande sectoren, waarbij de actuele inzichten zijn toegevoegd aan de beschrijving.

5.2 PAPIER- EN KARTONSECTOR

Kaumera kan als lijmingsmiddel worden gebruikt voor papier of karton. Testen van Lin et al (2015) wezen uit dat het aanbrengen van een Kaumeracoating papier waterresistenter maakt. Uit nader onderzoek blijkt dat papier verlijmd met Kaumera, verkregen uit de extractie zoals beschreven in hoofdstuk 4.1, ongeveer 35x minder water opneemt in een minuut dan ongelijmd papier (via een Cobb-60 test). Resultaten die aardig in de buurt komen van commerciële producten. Het is aannemelijk dat via optimalisaties een vergelijkbaar resultaat kan worden verkregen. Aandachtspunten voor de toepassing van Kaumera uit communaal slib zijn juridische voorwaarden waaraan dient te worden voldaan, omdat veel papier wordt gebruikt in de voedingsmiddelensector alsook de bruine kleur van de Kaumera. Lin et al (2015) heeft het Kaumera gebleekt, waarbij nog steeds een lijmingseffect is vastgesteld. Toepassing van Kaumera geproduceerd met Nereda installaties op proceswater van de papier- en kartonindustrie zelf of vanuit bijvoorbeeld de voedingsmiddelenindustrie (zoals Nereda Zutphen) lijkt technisch en juridisch haalbaar. Zeker omdat met Kaumera eigenschappen kunnen worden toegevoegd (zie verderop in dit hoofdstuk), die traditionele lijmingsmiddelen niet bezitten.

5.3 TEXTIELSECTOR

In de textielindustrie wordt alginaat gebruikt als verdikkingsmiddel; een groot deel (ca. 40%) van het hoogwaardige alginaat gaat naar deze sector. Kaumera zou op dezelfde manier toegepast kunnen worden. Een voordeel van Kaumera is de hogere beschikbaarheid in vergelijking met alginaat uit zeewier. Echter, alginaat wordt vooral toegepast vanwege de hoge viscosi-

³ Mogelijk werd de beperkte rehydratie van Kaumera veroorzaakt door een te snelle droging van de natte Kaumera

teit en wateroplosbaarheid waardoor strakke lijnen ontstaan bij bedrukking van textiel. De eigenschappen van Kaumera zijn anders, zo is het deels hydrofoob en is de viscositeit lager. Vanwege deze andere eigenschappen is deze route niet actief opgepakt. Anderzijds kunnen de brandwerende eigenschappen van Kaumera (zie ook hoofdstuk 5.6) wel van pas komen in de textielsector. In de Dutch Design Week in 2018 is Kaumera gebruikt om kleding (een kimono) te bedrukken met de kleurstoffen vivianietblauw en anammoxrood. Een nadere marktanalyse is nodig om de potentie voor Kaumeratoepassing in de textielindustrie scherp te krijgen.

5.4 BETONCOATING

Kaumera bindt aan calcium. Dit maakt Kaumera potentieel geschikt voor betoncoating (cement curing). De uitharding van beton is een kritisch proces dat bij te hoge temperaturen te snel verloopt en leidt tot scheurvorming. Om deze reden wordt het beton na storten natgehouden als de omgevingstemperatuur te hoog of de luchtvochtigheid te laag is. Toevoeging van een curing compound leidt tot een langzamere uitharding en een sterker beton. Alginaat uit zeewier is getest als ingrediënt van een curing compound met positief resultaat. Dit wordt nu in de markt gezet via NGCM onder de naam Delft Green. Kaumera zou een alternatief kunnen zijn voor alginaat uit zeewier en kan wereldwijd in veel grotere hoeveelheden worden geproduceerd. De eerste labresultaten laten een positief effect zien. Nader onderzoek naar deze route wordt thans opgepakt. Hoewel de Nederlandse markt voor cement curing relatief klein is - vanwege het Nederlandse klimaat- wordt het vooral in regio's als het midden oosten veel toegepast.

5.5 LANDBOUW- EN TUINBOUW

BIOSTIMULANT

In de land- en tuinbouw wordt voor verschillende gewassen gebruik gemaakt van zogenaamde biostimulanten. Biostimulanten zijn organische mengsels die worden toegediend om de plantgroei, of de groei van specifieke plantonderdelen, te bevorderen, de abiotische of biotische stress te verminderen of de opname van nutriënten te verbeteren.

Voorbeelden van biostimulanten die worden toegepast zijn: zeewier extract, eiwit hydrolysaat en humus substanties. De biostimulanten worden op verschillende manieren toegediend; als zaadcoating, in de vorm van een wortelbad, door de stekjes te dippen in biostimulant of door de biostimulant op het blad te spuiten.

Onder biostimulanten worden veel verschillende middelen geschaard die een positieve invloed hebben op gewassen. Voor sommige middelen is het werkingsmechanisme duidelijk voor andere middelen geldt dat er een duidelijk effect is op de plant maar het werkingsmechanisme nog niet is opgehelderd. Ondanks vragen over het werkingsmechanisme, worden biostimulanten breed toegepast door tuinders.

In 2016 zijn potproeven uitgevoerd met Kaumera in samenwerking met de Radboud Universiteit Nijmegen. In deze proeven is de werking van Kaumera getest op o.a. Engels raai-gras en lisdodde door Kaumera te mengen in de aarde. Hierbij werd een toename in bovengrondse biomassa waargenomen, die vergelijkbaar was met de toediening van alginaat uit zeewieren.

De ontwikkeling van een biostimulanttoepassing heeft vanaf 2017 vervolg gekregen. Experimenteel onderzoek is uitgevoerd in nauwe samenwerking met gevestigde marktpartijen en gerenommeerde onderzoeksinstellingen. Dit heeft geleid tot interessante resultaten. Op basis daarvan is samen met deze partijen besloten deze route een concreet vervolg te geven.

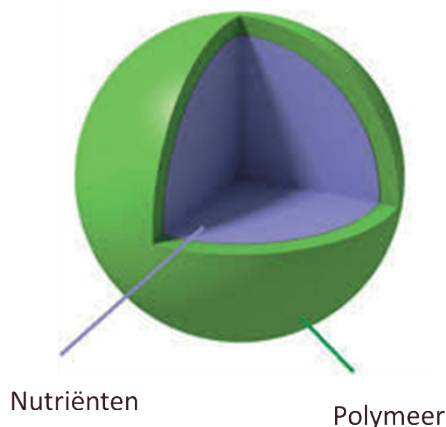
COATING SLOW RELEASE MESTSTOFFEN

Wereldwijd wordt in de landbouw veel kunstmest toegepast voor een hogere gewasopbrengst. De nadelen van kunstmestgebruik zijn bekend: uitspoeling van meststoffen naar het grond- en oppervlaktewater resulterend in o.a. eutrofiëring. De regelgeving voor de toediening van kunstmest wordt binnen de Europese Unie steeds strenger en agrariërs zijn gebonden aan strikte normen voor een maximale stikstof- en fosfaatgift per hectare.

Een groot nadeel van kunstmest is de snelle afgifte van de meststoffen en de beperkte benutting door het gewas. Vooral ammoniumstikstof wordt snel omgezet naar nitraat dat makkelijk uitspoelt naar het grondwater. Het is dus van groot belang dat technieken worden ontwikkeld waarmee meststoffen nauwkeuriger kunnen worden toegediend zodat een groter deel van de nutriënten door de plant wordt benut. Aanbrengen van een coating om kunstmestkorrels is een mogelijkheid om de afgifte van nutriënten te vertragen. Een organische coating zorgt ervoor dat de nutriënten langzaam vrijkomen en niet te snel oplossen in het bodemvocht en kunnen uitspoelen, dit heeft zowel milieu- als bedrijfseconomische voordelen.

Verschiedende slow release coatings worden reeds toegepast in de landbouw. Een nadeel van deze coatings is dat ze gebaseerd zijn op petrochemische polymeren zoals polyacrylaat wat moeilijk afbreekt en kan accumuleren in de grond. Veranderende regelgeving stelt steeds strengere eisen aan de biologische afbreekbaarheid van de coating waardoor producenten van dit soort producten gedwongen worden om alternatieve coatings te zoeken. Kaumera kan een duurzaam alternatief zijn vanwege de biologische afbreekbaarheid van het product.

FIGUUR 5.1

WERKING VAN EEN SLOW RELEASE COATING OM EEN KUNSTMESTKORREL (BRON: [HTTPS://WWW.GARDENBOOM.COM/DE/DUNGER/RASENDUNGER](https://www.gardenboom.com/de/dunger/rasendunger))

De toepassing van Kaumera als slow release coating wordt met externe partijen experimenteel onderzocht. De eerste resultaten zijn positief. Op basis daarvan krijgt deze route in 2019 een concreet vervolg.

BINDMIDDEL IN MINERALE PRODUCTEN

Van Kaumera is bekend dat het goed bindt met meerwaardige kationen, zoals calcium, magnesium en ijzer. Een van de grondstoffen uit de top 5 van de energie en grondstoffenfabriek is fosfaat dat onder andere in de vorm van struviet kan worden teruggewonnen (Arcadis, 2017). Struviet kan in verschillende vormen worden geproduceerd, afhankelijk van de technologie die wordt toegepast betreft het een korrel of poeder. Struviet in poedervorm kan lastig worden toegepast. Maar na pelletisering is het een prima meststof, bijvoorbeeld voor gazons na toevoeging van extra N en K. Onderzoek is verricht naar de inzet van Kaumera als bindmiddel voor het pelletiseren van een struvietgebaseerde meststof, en vergeleken met de inzet van alternatieve bindmiddelen zoals carboxy methyl cellulose (CMC) en lignosulfonaat.

Voor gepelletiseerde producten gelden in de regel o.a. de volgende specificaties:

- Slijtvastheid: het slijtpercentage dient kleiner te zijn dan 1%
- Effectiviteit: het percentage recycelaat (het deel van de struviet dat niet in de korrel komt en wordt teruggevoerd naar het begin van het proces) is bij voorkeur kleiner dan 5 a 10 %

Met Kaumera, CMC en lignosulfonaat kan aan deze specificaties worden voldaan. Het onderscheid zit hem in de dosering die nodig is om hetzelfde effect te bereiken. Deze is bij Kaumera tot >10x lager op droge stof basis dan bij CMC en lignosulfonaat. Door toepassing van Kaumera als bindmiddel kan de fractie hulpstoffen in kunstmest dus worden verlaagd. Hierbij moet worden opgemerkt dat Kaumera vooral toegevoegde waarde heeft als bindmiddel bij meerwaardige kationen. In de gangbare kunstmestkorrels zit doorgaans stikstof, kalium en fosfaat. Aangezien dit geen meerwaardige kationen zijn, is de verwachting dat gebruik van Kaumera als bindmiddel meer een nichemarkt is.

FIGUUR 5.2

GEPRODUCEERDE MESTSTOF MET KAUMERA ALS BINDMIDDEL (BRON: WATERSCHAP RIJN EN IJSSEL)



Naast de toepassing in minerale meststoffen, kan Kaumera ook dienen als efficiënt bindmiddel in andere producten met een minerale fractie.

OVERIGE MOGELIJKE KAUMERA LANDBOUWTOEPASSINGEN

Kaumera heeft een groot vochtabsorberend vermogen; 15 keer het eigen gewicht kan aan water worden vastgehouden. Dit maakt Kaumera potentieel geschikt om de vochthuishouding in landbouwgrond beter te reguleren. Vervolgonderzoek is nog nodig om dit in de praktijk te testen.

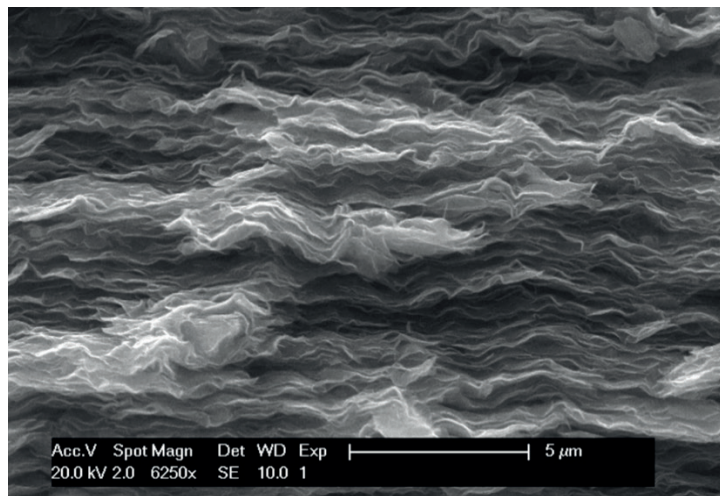
Kaumera zou ook ingezet kunnen worden om micronutriënten beter beschikbaar te maken voor de plant. Micronutriënten zijn essentieel voor de groei van het gewas en afwezigheid of een beperkte beschikbaarheid kan een limiterende factor zijn, afhankelijk van het type gewas en de teeltomstandigheden zoals grondsoort en klimaat. Vanzelfsprekend worden micronutriënten in veel lagere hoeveelheden verbruikt dan macronutriënten zoals stikstof en fosfaat. Chelatoren die binden aan micronutriënten zoals magnesium zorgen voor een betere opname door de plant. Kaumera zou als chelator kunnen werken door de aanwezigheid van verschillende grote organische moleculen die binden aan kationen. De organische stof in Kaumera is biologisch afbreekbaar wat een voordeel kan zijn ten opzichte van commerciële producten die verkrijgbaar zijn.

5.6 BIO-COMPOSITIEN

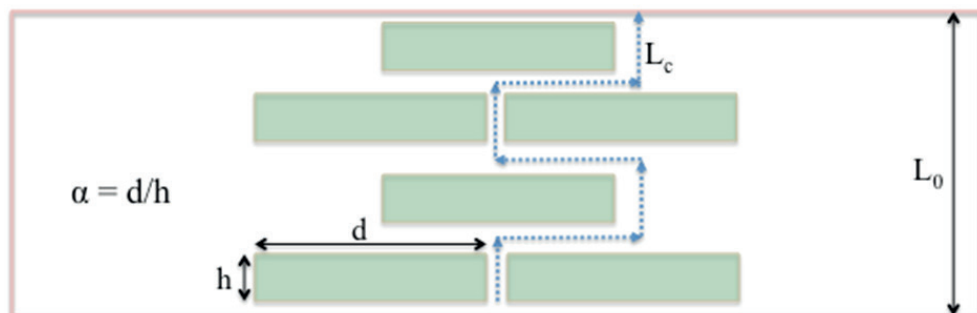
Biocomposieten zijn een andere mogelijke toepassing van Kaumera. Biocomposieten kunnen diverse vormen aannemen, vergelijkbaar met composieten op basis van olie gebaseerde matrix-polymeren en vulstoffen (deeltjes, vezels). Er lopen diverse grotere en kleinere initiatieven om composietmaterialen verder te ontwikkelen, zowel vanuit praktisch oogpunt als voor het doorgronden van de structuur-eigenschapsrelaties. NB: de materiaaleigenschappen worden voor een groot deel door de vervaardigingsmethode beïnvloed net als met allerlei andere materialen, b.v. vensterglas (zwak, breekbaar) en glasvezel (hoge sterkte), gietijzer en staal. Voor het ontwikkelen van vezel-versterkte (micro)composieten is onder andere het WASCOM-project gaande waarin wordt gekeken naar zowel Kaumera als cellulose, de cellulose is een van de andere Top 5 grondstoffen van de waterschappen.

Andere onderzoeken richten zich op de ontwikkeling van “bionanocomposiet-schuim-materialen” waarbij gebruik wordt gemaakt van vriesdrogen. Hiermee kunnen zeer lichtgewicht, onbrandbare, schuimmaterialen ontwikkeld worden op basis van Kaumera en nanoklei. Dergelijke isolerende/brandwerende schuimplaten zijn interessant voor toepassingen in de transportsector en in de bouw. Onderstaande electronen microscopische foto van bionanocomposiet schuim materiaal maakt duidelijk dat de kleiplaatjes in laagjes aanwezig zijn. Het effect van deze gelaagdheid is dat diffusie van gassen zoals zuurstof veel langzamer gaat en het materiaal daardoor brandwerend werkt. De langere diffusieweg van gassen in het composietmateriaal is schematisch weergegeven in Figuur 5.4.

FIGUUR 5.3 ELECTRONEN MICROSCOPISCHE FOTO VAN BIONANOCOMPOSITIET-SCHUIM-MATERIAAL (BRON: TUD)



FIGUUR 5.4 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN GASTRANSPORT DOOR BIONANOCOMPOSITIET-SCHUIM-MATERIAAL (BRON: TUD)



In het “Gesloten Kringlopen” onderzoeksprogramma wordt gekeken naar het bijsturen/optimaliseren van het Kaumerapolymeer en de structuur en dynamica van bionanocomposietmaterialen, met als uiteindelijke doel om state-of-the-art materiaaleigenschappen te verkrijgen. Zo is bijvoorbeeld de huidige stijfheid van Kaumera/nanoklei al op een niveau van 25 GPa hetgeen hoger is dan de stijfheid van glasvezelversterkte polyester. Verwacht wordt dat hier nog wezenlijke verbeteringen zijn te halen met name in de sterkte en de taaigheid van de materialen.

In dit verband is het ook nodig om onderzoek te doen naar het efficiënt verkrijgen van zuivere, geur en kleurloze Kaumera – onzuiverheden kunnen de sterkte en slagvastheid sterk negatief beïnvloeden.

6

DUURZAAMHEID

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de duurzaamheidsaspecten van Kaumera. In hoofdstuk 6.1 wordt teruggeblikt op een levenscyclusanalyse voor grondstoffen uit afvalwater die in 2016 in opdracht van STOWA is uitgevoerd (Stowa rapport 2016-22) waarna in hoofdstuk 6.2 wordt ingegaan op de milieueffecten van referentieproducten voor de verschillende mogelijke toepassingen van Kaumera. In hoofdstuk 6.3 wordt het milieueffect van de extractiemethode besproken waarbij wordt ingezoomd op energieverbruik, slibproductie en chemicalienverbruik.

6.1 LEVENSCYCLUSANALYSE

In 2016 is in opdracht van STOWA een levenscyclusanalyse uitgevoerd naar de winning van een aantal grondstoffen uit afvalwater: fosfaat (na slibverbranding of als struviet) en organische stof als cellulose, PHA en alginaat (Kaumera). De grondstoffen laten zich onderling moeilijk vergelijken omdat de verschillen te groot zijn maar voor alle grondstoffen wordt geconcludeerd dat er een milieuvoordeel is als ze worden teruggewonnen. De bandbreedte in de score is wel vrij groot door onzekerheden en aannames. Voor alginaat (Kaumera) is een bandbreedte berekend van een voordeel van 115 kPt tot een nadeel van 11 kPt/jr. voor een schaal van 100.000 ie. (kPt staat voor kilopunt, de eenheid voor een gewogen LCA resultaat waarbij naast CO₂ emissie ook een heel aantal andere milieufactoren zijn meegenomen). Een hogere Kaumera opbrengst wordt als belangrijkste factor gezien voor een betere LCA-score. Uit de onderzoeken die zijn uitgevoerd na het uitvoeren van de LCA-analyse blijkt dat de Kaumeraopbrengst iets hoger uitkomt dan destijds is aangenomen, dit is dus gunstig voor de LCA-score.

Een belangrijk aandachtspunt bij de LCA-analyse is de aanname dat Kaumera een vervanger is van alginaat uit zeewier. Nu duidelijk is dat Kaumera diverse (potentiele) toepassingen heeft die afwijken van de alginaatmarkt, zoals beschreven in het voorgaande hoofdstuk, is de uitkomst van de LCA-analyse deels in een ander daglicht komen te staan. Voor de inzet van Kaumera als biostimulant geldt dat alginaat nog steeds een goede referentie is en de LCA voor die route nog steeds relevant is.

Met andere woorden, per toepassing (biostimulant, slow release coating, curing compound, biocomposiet) dient een milieueffect bepaald te worden om na te gaan in welke mate er sprake is van een milieuvoordeel. Het gaat dan om de volgende vergelijking per toepassing:

1. Milieueffect van de productie van Kaumera ten opzichte van productie van het referentieproduct.
2. Geschiktheid van het product (hoeveel Kaumera is nodig om een bepaald effect te bereiken t.o.v. een referentie).

Het eerste punt wordt nader toegelicht in paragraaf 6.1 en 6.2. Het tweede punt zal in de vervolgfase van het NAOP duidelijker worden. Een herziening van de LCA gericht op de gerealiseerde toepassingen is dan op zijn plaats.

6.2 MILIEUEFFECTEN VAN REFERENTIEPRODUCTEN

Voor Kaumera wordt gekeken naar een toepassing in de landbouwsector als biostimulant of als slow release coating bij kunstmestkorrels. Daarnaast zijn toepassingen denkbaar als cement curing compound of als onderdeel van composietmateriaal. Hierna wordt kort ingegaan op milieuaspecten van bestaande producten die in de landbouw worden toegepast:

BIOSTIMULANT

Biostimulanten zijn stoffen die in kleine hoeveelheden worden toegediend aan de plant voor bescherming tegen ziektes en voor een hogere opbrengst, zie ook hoofdstuk 5.5. Biostimulanten zijn op zich al een milieuvriendelijk alternatief voor reguliere teelten die meer kunstmest/bestrijdingsmiddelen vragen bij eenzelfde opbrengst. De biostimulerende werking van Kaumera zou dus vergeleken moeten worden met reeds beschikbare biostimulanten. Het milieuvoordeel van Kaumera zit dan in een meer milieuvriendelijke productiewijze van de biostimulant, sommige biostimulanten zijn namelijk petrochemisch of worden gevormd als bijproduct bij de winning van fossiele brandstoffen zoals bruinkool (Leonardite). De winning van alginaten uit zeewier heeft als beperking dat er een eerste generatie biomassa (zeewier) voor nodig is en bestaande ecosystemen worden aangetast door zeewierwinning.

Omdat bestaande biostimulanten gebaseerd zijn op veel verschillende stoffen is het bijna ondoenlijk om Kaumera-extractie te vergelijken met bestaande productiemethoden voor biostimulanten. Als de benodigde dosering van Kaumera veel lager is dan een referentieproduct dan is dit uiteraard een pluspunt qua duurzaamheid.

SLOW RELEASE COATING VOOR KUNSTMEST

Slow release coatings worden reeds toegepast en bestaan onder andere uit organische polymeren die de afgifte van meststoffen vertragen. Een nadeel van deze polymeren zoals ethylacrylaat copolymeer, is dat ze moeilijk afbreekbaar zijn en relatief lang in de bodem kunnen achterblijven. Biologisch afbreekbare coatings zouden een milieuvriendelijk alternatief kunnen zijn maar bij een snelle afbraak in de bodem is het gevolg dat de meststoffen sneller vrijkomen. De organische polymeren die nu worden toegepast hebben een petrochemische oorsprong, de productie van Kaumera is milieuvriendelijker omdat een reststof (slib) als basis wordt gebruikt.

6.3 MILIEUEFFECT KAUMERA-EXTRACTIE

6.3.1 ENERGIEVERBRUIK

Het energieverbruik van de Kaumera extractie wordt voornamelijk bepaald door de verwarming van het slib tot 80 °C en de beide centrifugestappen. Onderstaand is het specifieke energieverbruik per kg Kaumera weergegeven

TABEL 6.1 ENERGIEVERBRUIK KAUMERA EXTRACTIE

Onderdeel	Energieverbruik (MJ/kg Kaumera)
Verwarming tot 80 °C	10-15
Centrifuges	10-15
Overig	10
Totaal	30-40

Toelichting bij de tabel:

- Het energieverbruik is berekend voor ingedikt slib met een DS-gehalte van 5-7% DS.
- De warmte kan na de extractie voor een groot deel worden teruggewonnen met behulp van warmtewisselaars. Een aandachtspunt hierbij is het DS-gehalte van het slib. Als dit te hoog is, verslechtert de warmteoverdracht en wordt minder warmte teruggewonnen. Indikken van het slib tot een DS-gehalte van ongeveer 7% DS en verwarming door stoominjectie is een alternatieve strategie om de het energieverbruik te beperken. Het voordeel van stoominjectie is dat er geen warmtewisselaars nodig zijn die kunnen verstopten.
- De elektrische energie die nodig is voor de verschillende onderdelen is niet omgerekend naar primaire energie omdat niet zeker is hoe de elektriciteit wordt opgewekt, 1 kWh komt dus overeen met 3,6 MJ.
- Bij een grotere installatie daalt het specifieke energieverbruik licht. Continubedrijf (24 uur/dag, 7 dagen per week en een efficiënte warmtehuishouding zijn de belangrijkste manieren om het energieverbruik te beperken.

6.3.2 SLIBPRODUCTIE

De slibkoek en het zure centraat kunnen na extractie worden gemengd en vergist. Uit vergistingstesten op labschaal blijkt dat de organische stof in beide stromen een vergelijkbare biogasproductie per kg organisch drogestof geeft als vergisting van niet geëxtraheerd spuislib van de Nereda installatie in Epe. Echter, 30-35% van de ODS uit het spuislib is in de Kaumera terechtgekomen en kan niet meer worden omgezet in biogas. De totale biogasproductie zal dus dalen als Kaumera wordt geëxtraheerd uit het spuislib. NB: dit aspect is ook al benoemd in de LCA-analyse in 2016. Als een referentiesituatie (alleen slibvergisting) wordt vergeleken met Kaumera extractie en vergisting van de reststromen dan is de totale slibproductie bij Kaumera extractie lager. In onderstaande tabel zijn op basis van de vergistingsproeven bij de slib- en biogasproductie weergegeven voor een referentiesituatie en een situatie met Kaumera extractie en vergisting van de reststromen.

TABEL 6.2

BIOGAS- EN SLIBPRODUCTIE VOOR EEN REFERENTIE SITUATIE MET SECUNDAIR SLIBVERGISTING EN KAUMERA EXTRACTIE MET VERGISTING VAN DE RESTSTROMEN

Parameter	Eenheid	Referentie	Kaamera
Slibhoeveelheid	ton DS	1	1
Kaamera productie	ton ODS	0	0,26
Organische stofafbraak	%	35%	31%
Biogasproductie	Nm ³	196	115
Slibproductie na vergisting	ton DS	0,74	0,59

De tabel laat zien dat de biogasproductie weliswaar daalt maar de slibproductie daalt ook in vergelijking met de referentiesituatie. In de berekening is er rekening mee gehouden dat zouten die worden gedoseerd tijdens de extractie gedeeltelijk in het slib terechtkomen. Aangezien slibafzetkosten veel hoger zijn dan energie-inkoop is de lagere biogasproductie niet heel bezwaarlijk. Als de lagere biogasopbrengst wordt meegerekend als extra energieverbruik bij de extractie van Kaamera dan komt dit neer op 3 - 7 MJ/kg Kaamera, afhankelijk van de benutting van biogas in het referentiescenario.

6.3.3 CHEMICALIËNVERBRUIK

Voor de extractie van Kaamera is dosering van een base nodig om de pH te verhogen tot pH 9-11. Het soort base dat wordt gedoseerd is afhankelijk van de specifieke Kaumeratoepassing. Voor een toepassing in de landbouw ligt het voor de hand om te extraheren met kaliumloog. Voor andere toepassingen is het denkbaar dat de extractie met natriumcarbonaat of natronloog wordt uitgevoerd.

De precipitatie van Kaamera gebeurt bij lage pH en vereist dosering van een zuur. Dosering van zoutzuur ligt het meest voor de hand omdat het relatief goedkoop is en er geen negatieve bijeffecten zijn zoals sulfaatreductie bij gebruik van zwavelzuur of extra stikstofbelasting op de rwzi bij gebruik van salpeterzuur. Dosering van zoutzuur leidt wel tot hoge chlorideconcentraties in Kaamera, slibkoek en centraat (4 - 8 g/l chloride). Terugvoeren van het zure centraat naar het influent leidt tot een hoger chloride gehalte in het effluent. Daarnaast moet er aandacht besteed worden aan materiaalkeuze omdat een combinatie van hoge chlorideconcentratie en lage pH kan leiden tot corrosie.

DOSERINGEN

De benodigde dosering voor extractie en precipitatie is afhankelijk van de buffercapaciteit van het slib. In de onderzoeken die in het NAOP zijn uitgevoerd kon de benodigde loog- en zuurdosering behoorlijk variëren wat waarschijnlijk te maken heeft met het type slib dat is geëxtraheerd; gewassen korrelslib of ongewassen spuislib van verschillende Nereda-installaties. Ook de opslagtijd van het slib is van invloed; tijdens slibopslag treedt verzuring op wat leidt tot een hoger chemicaliënverbruik. De range aan base- en zuurdosering die in de onderzoeken zijn toegepast zijn hieronder weergegeven:

- Basedosering: 1 - 5 mol OH⁻/kg organisch drogestof
- Zuurdosering: 3 - 8 mol H⁺/kg organisch drogestof

OPTIMALISATIE CHEMICALIËNVERBRUIK

Zoals hierboven aangegeven kan het chemicaliënverbruik behoorlijk variëren afhankelijk van het type slib en andere extractieparameters. Uit het bedrijf van de demonstratie installaties zal duidelijk worden hoe goed het chemicaliënverbruik is te optimaliseren en wat het optimum is waarbij tegen de laagste kosten de hoogste Kaumeraproductie wordt bereikt.

Gebruik van online monitoring en een goede processturing zal essentieel zijn om de extractie optimaal te kunnen bedrijven. Afhankelijk van de lokale situatie zal steeds gezocht moeten worden naar een optimale combinatie van extractietijd, temperatuur en pH.

Naast online monitoring is een korte opslagtijd van het slib van belang zodat extra baseverbruik door verzuring van het slib zoveel mogelijk wordt voorkomen.

Terugwinning van de gedoseerde chemicaliën is nog niet goed mogelijk. Verschillende extractietechnieken die gebaseerd zijn op terugwinning van chemicaliën, zijn beschreven in hoofdstuk 4.3 maar deze zijn nog in ontwikkeling. Binnen het NAOP worden deze technieken verder onderzocht op geschiktheid.

7

PERSPECTIEF VAN KAUMERA-EXTRACTIE VOOR DE WATERSCHAPPEN

De waterschappen streven naar verduurzaming van de afvalwaterketen door maximale terugwinning van energie en grondstoffen uit afvalwater. De Energie- en Grondstoffenfabriek is een platform waarbinnen de waterschappen samenwerken om dit doel te realiseren. In dit hoofdstuk wordt de winning van Kaumera uit korrelslib geplaatst in de context van de Energie- en Grondstoffenfabriek.

7.1 DE TOEKOMST VAN DE AFVALWATERKETEN

Zuivering van huishoudelijk afvalwater is gebaseerd op het verwijderen van verontreinigingen met behulp van microbiologische, fysische en chemische processen tegen zo laag mogelijke kosten. In de afgelopen 100 jaar heeft deze insteek geleid tot een zeer efficiënt actief-slibproces met een hoge verwijdering van zuurstofbindende stoffen en nutriënten. De belangrijkste reststof die hierbij ontstaat is zuiveringsslib dat in Nederland niet mag worden uitgereden in de landbouw en daarom wordt verbrand in speciale slibverbranders (SNB, HVC) of wordt gedroogd waarna het als brandstof dient voor de cementindustrie of elektriciteitscentrales in Duitsland (GMB-route).

Discussie over de toekomst van de afvalwaterketen zit vooral op het vlak van verdergaande zuivering (verwijderen van microverontreinigingen) en verduurzaming door (terug)winning van energie en waardevolle grondstoffen.

Schoner effluent is wenselijk voor ecologisch gezond oppervlaktewater maar draagt ook bij aan een goede kwaliteit drinkwater op locaties waar drinkwater uit oppervlaktewater wordt gemaakt.

(Terug)winning van waardevolle grondstoffen helpt om uitputting van grondstofvoorraden tegen te gaan (dit geldt vooral voor fosfaat) en door productie van nieuwe verbindingen (biopolymeren zoals PHA en Kaumera) kan extra waarde gegenereerd worden uit afvalwater. De rwzi wordt hiermee een uniek productieproces waarmee behalve schoon effluent ook groene biopolymeren worden geproduceerd.

7.2 ONTWIKKELING VAN KAUMERA WINNING

Kaumera komt in 2019 in de demonstratiefase, met de realisatie van de installatie in Zutphen. Een tweede demonstratie-installatie volgt aansluitend in Epe. De businesscase van Kaumera-extractie en toepassing is weliswaar voor een deel gebaseerd op slibreductie maar de meest bepalende factor is de afzet van Kaumera en de waarde in de betreffende markt. Hoewel er gunstige perspectieven zijn voor afzet van Kaumera in de landbouw- en in andere sectoren, is

het bij het schrijven van dit rapport nog niet duidelijk of de volledige Kaumera productiecapaciteit in Zutphen en Epe kan worden afgezet.

Toch hebben de besturen van waterschap Rijn en IJssel en Vallei en Veluwe besloten om Kaumera-extractie te demonstreren, in Zutphen uit industrieel Neredaslib en in Epe uit communaal Neredaslib. De reden hiervoor is tweërlei:

1. Productie van grotere hoeveelheden Kaumera is gunstig voor de marktontwikkeling; het wordt eenvoudiger om meerdere afzetsporen tegelijk te verkennen en grotere hoeveelheden maken applicatietesten op praktijkschaal mogelijk.
2. Door een demonstratieproject op praktijkschaal wordt duidelijk tegen welke kosten Kaumera in een continuproces geproduceerd kan worden en welke parameters bepalend zijn voor de kwaliteit.

Demonstreren van grondstofwinning uit afvalwater is dus een essentiële stap in de transitie naar een meer circulaire afvalwaterketen.

7.3 NEVENEFFECTEN VAN KAUMERAWINNING

Bij de winning van Kaumera uit aerob korrelslib komt net als bij slibvergisting en -ontwatering een centraatstroom en een slibkoek vrij. De verwerking van deze deelstromen is een belangrijk aspect dat niet over het hoofd gezien moet worden bij de toepassing van Kaumera extractie. Vergisting van zowel slibkoek als centraat lijkt een geschikte verwerkingsmethode omdat de organische stof door de extractie goed beschikbaar is gemaakt. Als slibvergisting geen optie is, bijvoorbeeld omdat er geen slibgistingsinstallatie aanwezig is binnen een redelijke afstand van de Kaumera extractie dan is terugvoeren van het centraat naar het influent mogelijk. Gezien de relatief hoge fosfaatgehalten en de lage zuurgraad is niet uit te sluiten dat dan chemicaliëndosering voor fosfaatprecipitatie (of terugwinning) en pH-neutralisatie noodzakelijk zijn.

7.4 MEEVERWERKEN KORRELSLIB VAN ANDERE NEREDA INSTALLATIES

In Nederland zijn anno 2019 zes communale Nereda installaties in bedrijf en twee in aanbouw. Sommige Nereda installaties hebben een beperkte omvang van slechts 20.000 V.E. wat te weinig is voor een extractie installatie. Transport naar een centrale extractie installatie kan een aantrekkelijke optie zijn omdat er zo meer Kaumera wordt geproduceerd en de te bouwen extractie installatie een grotere schaal krijgt met bedrijfseconomische voordelen. Het is nog niet duidelijk wat de maximale transportafstand is waarbij Nereda slib kan worden mee verwerkt. Een aantal aandachtspunten voor waterschappen die overwegen om het spuislib van Nereda's elders te extraheren zijn:

- Mechanisch indikken van het spuislib tot 5-7% DS is een goede indikmethode. Gravitaire slibindikking is geen bezwaar maar heeft niet de voorkeur.
- Een korte opslagtijd van het slib (dagen) heeft de voorkeur maar er is nu nog te weinig bekend over het effect van lange opslagtijden.
- Echt bio-P-slib heeft de voorkeur, dus beperk het gebruik van metaalzouten op de Nereda installatie zoveel mogelijk.
- Extractie van het spuislib bij een ander waterschap brengt met zich mee dat de reststromen ook vrijkomen bij het waterschap dat de extractie uitvoert. Als het slib in de referentiesituatie wordt vergist dan zal de biogasproductie dalen. Het is dus van belang om onderling goede afspraken te maken over kosten en baten die gerelateerd zijn aan de Kaumera extractie.

7.5 VOORUITBLIK

De grondstoffenfabriek is volop in ontwikkeling en er liggen veel kansen om de afvalwaterketen verder te verduurzamen en meer circulair te maken. Het unieke van Kaumera is dat er sprake is van productie van een nieuwe grondstof in de rwzi. De rwzi produceert dus niet alleen schoon effluent maar ook biopolymeren (Kaumera). De uitdaging is om dit zo duurzaam mogelijk te doen met behoud van een goede effluentkwaliteit. Meer specifiek:

- Optimale korrelslibproductie in Nereda's met een hoog Kaumera gehalte
- Extractie van de polymeren met een minimaal verbruik van energie- en hulpstoffen
- Nuttige/duurzame toepassing van de Kaumera

De samenwerking binnen het NAOP heeft geleid tot een aantal mogelijke afzetroutes in de landbouwsector. Andere toepassingen zijn ook mogelijk maar voorlopig wordt gefocust op een landbouwtoepassing voor Kaumera.

BIJLAGE 1

LITERATUURREFERENTIES

- Lin, Y., de Kreuk, M., van Loosdrecht, M.C.M., Adin, A., 2010, Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant, *Water Research* 44, nr 11, pagina: 3355-3364;
- Lin, Y.M., Nierop, K.G.J., Girbal-Neuhauser, E., Adriaanse, M., van Loosdrecht, M.C.M., Sustainable polysaccharide-based biomaterial recovered from waste aerobic granular sludge as a surface coating material, *Sustainable Materials and Technologies* 4 (2015) 24-29
- Felz, S., Al-Zuhairy, S., Aarstad, O.A., van Loosdrecht, M.C.M., Lin, Y.M., 2016. Extraction of structural extracellular polymeric substances from aerobic granular sludge. *J. Vis. Exp.* 115, 54534;
- Felz, S., Vermeulen, P., van Loosdrecht, M.C.M., Lin, Y.M., Chemical characterization methods for the analysis of structural extracellular polymeric substances (EPS), *Water Research* 157 (2019) 201-208
- Marktverkenning en haalbaarheid Nereda alginaat en granulaat STOWA-rapport 2016-23;
- Levenscyclusanalyse van grondstoffen uit rioolwater, STOWA-rapport 2016-22;
- Medicijnresten, pathogenen en antibioticaresistentie in struviet uit Nederlands huishoudelijk afvalwater, RIVM Briefrapport 2017-0144 E. van der Grinten, J. Spijker;
- Top 5 grondstoffen van aanbod tot vraag, rapport Arcadis 2017.