

VERKENNEND ONDERZOEK NAAR DE VERZURING VAN ZEEFGOED



RAPPORT

2019
16

VERKENNEND ONDERZOEK NAAR DE
VERZURING VAN ZEEFGOD

RAPPORT

2019

16

ISBN 978.90.5773.858.6



COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

PROJECTUITVOERING

Mathijs Oosterhuis - Royal HaskoningDHV
Alexander Hendriks - Royal HaskoningDHV
Gert-Jaap van Dijk - Royal HaskoningDHV
Laura Castanares – Wetsus (MSc student)

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Robert Kras - Waterschap Aa en Maas
Chris Reijken - Waternet
Etteke Wypkema - Waterschap Brabantse Delta
Yede van der Kooij – Wetterskip Fryslân
Johan van Groenestijn – Wageningen Food en Biobased Research
Gert-Jan Euverink – Rijksuniversiteit Groningen

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau
STOWA STOWA 2019-16
ISBN 978.90.5773.858.6

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

ZEEFGOED ALS ALTERNATIEF VOOR GEBRUIK CHEMICALIËN OP DE RWZI

Teruggewonnen cellulose uit het zeefgoed van het afvalwater op de rwzi kan als grondstof worden gebruikt om de biologische fosfaat- en stikstofverwijdering verbeteren. Het gebruik van chemicaliën kan hierdoor worden verminderd.

De watersector onderzoekt in samenwerking met het netwerk de Energie en Grondstoffenfabriek (EFGF) de winning van grondstoffen uit afvalwater en draagt hiermee bij aan de ontwikkeling van een circulaire economie. Zeefgoed dat ontstaat bij de toepassing van influent fijnzeven bevat 50-80% cellulose en is daarmee een potentieel waardevolle stroom voor winning van cellulose uit afvalwater. Uit verschillende onderzoeken blijkt dat de cellulose technisch terug te winnen is en te benutten als afdruiptremmer in asfalt, composiet of isolatiemateriaal. Echter, een nadeel van de terugwinning van cellulose uit zeefgoed is dat toepassing ervan strenge eisen met zich meebrengt ten aanzien van hygiëniseren en verwijdering van overige ongewenste componenten.

Een alternatief voor de winning van cellulose uit zeefgoed is de productie van vluchtige vetzuren uit de organische stof die aanwezig is in het zeefgoed. Deze vetzuren kunnen op de rwzi worden benut voor verbetering van de biologische fosfaat- en stikstofverwijdering en zijn daarmee een duurzaam alternatief voor het gebruik van chemicaliën zoals ijzerchloride of externe koolstofbron. Zeefgoed wordt op deze manier benut binnen het hek van de zuivering wat als groot voordeel heeft dat strenge eisen voor hygiëniseren worden vermeden.

De opgave die waterschappen hebben op het gebied van vergaande nutriëntenverwijdering op rwzi's in het kader van de Kaderrichtlijn water (KRW) vraagt om duurzame en betaalbare zuiveringstechnieken. Betere benutting van organische stof (zeefgoed) in het afvalwater door productie van vluchtige vetzuren voor verbetering van de biologische fosfaat- en stikstofverwijdering kan een duurzaam en betaalbaar alternatief zijn voor het gebruik van chemicaliën.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

SAMENVATTING

Influentfijnzeven worden toegepast door verschillende waterschappen om een toename in biologische belasting op een rwzi op te kunnen vangen. Het zeefgoed dat vrijkomt bij de fijnzeven bevat relatief veel cellulosevezels en terugwinning van dit materiaal is als kans benoemd door de Energie en Grondstoffenfabriek, een initiatief van de waterschappen om grondstoffen uit afvalwater terug te winnen. Echter, cellulosewinning uit afvalwater is complex en het geproduceerde zeefgoed wordt vooralsnog met het ontwaterde slib afgezet bij slibeindverwerkers. Productie van vluchtige vetzuren uit het zeefgoed zou een alternatief kunnen zijn voor de winning van cellulose. De vetzuren zijn te benutten voor optimalisatie van de stikstof- en fosfaatverwijdering en in de toekomst mogelijk ook als grondstof voor de productie van bioplastics (Poly-Hydroxy-Alkanooat). Een voordeel van deze routes is dat juridische trajecten om een einde afvalstofstatus te verkrijgen voor geproduceerd zeefgoed worden vermeden.

ONDERZOEKSVRAAG

De hoofdvraag van het onderzoek was:

Welk deel van de organische stof in zeefgoed is om te zetten naar vluchtige vetzuren en is benutting van de geproduceerde vetzuren op de rwzi economisch haalbaar?

ONDERZOEKSOPZET

Het experimentele onderzoek bestond uit twee delen:

1. Een afstudeeronderzoek op de RUG waarin een CSTR is verkend voor verzuring van nat zeefgoed (2-3% DS). Tevens zijn verschillende batchproeven gedaan.
2. Een stageproject bij RHDHV waarin een percolatiekolom voor behandeling van geperst zeefgoed (35% DS) is getest.

De haalbaarheid van het concept is verkend door:

- Modelleren van het effect van extra vetzuren op de fosfaat- en stikstofverwijdering in een rwzi;
- Opstellen van een ruwe business case voor benutting van vetzuren uit zeefgoed op een rwzi.
- Vergelijking van het primaire energieverbruik van het gebruik van vetzuren met het gebruik van de hulpstoffen ijzerchloride en methanol;

RESULTATEN CSTR

De CSTR is bedreven bij verblijftijden van 4, 6 en 10 dagen bij een temperatuur van 37 °C met pH regeling door middel van natronloogdosering. De pH werd op pH 6,5 gehouden. Bij een verblijftijd van 6 en 10 dagen kon ongeveer 25% van de CZV worden omgezet in vluchtige vetzuren. Circa 5% van de CZV werd omgezet naar biogas. De concentratie vluchtige vetzuren in het effluent was maximaal 10-12 g CZV/l. Bij 4 dagen verblijftijd was de omzetting beduidend lager: 6-11% CZV-omzetting.

NB: De CSTR werd semi continu gevoed (circa 4 keer per week voeden en aflaten) en kwam in de relatief korte testperiode van enkele weken nog niet in een steady state. Hoewel harde conclusies over de CZV-omzetting naar vetzuren niet getrokken konden worden, leek bedrijf

van een CSTR op 2-3% DS zeefgoed een relatief lage omzetting naar vluchtige vetzuren te geven.

De verklaring voor de lage omzetting ligt waarschijnlijk in productinhibitie. De gevormde vetzuren zijn toxisch voor de verzurende bacteriën. Met een batch verzuringstest is aangetoond dat toevoeging van 5-19 g/l vetzuren aan 3% DS zeefgoed en titratie tot pH 6,5 aan het begin van de proef, leidde tot een pH daling van slechts 0,1 – 0,4 pH-punten in 9 dagen. Een batch met zeefgoed zonder toevoeging van vetzuren liet een pH daling tot pH 5,5 (1 pH punt) zien in dezelfde periode. De proef gaf een duidelijk aanwijzing voor mogelijke productinhibitie.

RESULTATEN PERCOLATIEKOLOM

Het tweede deel van het onderzoek is daarom uitgevoerd met een ander type reactor, een zogenaamde percolatiekolom. In deze percolatiekolom is geperst zeefgoed met een DS-gehalte van 35% DS continu opwaarts gepercoleerd met leidingwater. Gevormde vetzuren werden hierdoor steeds afgevoerd en productinhibitie was hiermee uitgesloten. Aan de hand van het percolatiedebiet kon de pH op 6,0 – 6,3 gehouden worden. Als de pH te veel daalde dan werd het percolatiedebiet verhoogd en werden meer vetzuren afgevoerd.

Met dit systeem kon in een periode van 27 dagen 25% van de CZV worden omgezet in vluchtige vetzuren. Door de omzetting veranderde de structuur van het zeefgoed waardoor het ging drijven en de afvoer van de kolom verstopt raakte. De test moest daarom worden beëindigd op dag 27. Met het restzeefgoed dat nog in de kolom aanwezig was, zijn vervolgens schudproeven gedaan. Deze proeven lieten nog een extra omzetting van 15-17% zien in een periode van 21 dagen waarmee de totale omzetting op 40-42% uitkwam in 48 dagen.

De omzettingssnelheid bleek sterk afhankelijk van beschikbare nutriënten en buffercapaciteit. Door fosfaatbuffer en ammoniumchloride toe te voegen kon de omzettingssnelheid aanzienlijk worden verbeterd in vergelijking met een kolomtest waarbij gepercoleerd werd met leidingwater zonder toevoegingen. De maximale vetzuurproductiesnelheid werd gemeten op dag 24 vlak voor de verstopping en was 1,5%/dag, omgerekend 0,9 g CZV/l_{reactor}/dag.

NB: bij het beëindigen van de schudtesten werden nog steeds vetzuren gevormd dus de maximale organische stof omzetting naar vetzuren is hoger dan 42%.

De opgeloste CZV na verzuring van zeefgoed bestond voor 85-100% uit vetzuren waarbij circa twee derde azijnzuur was en een derde propionzuur. Een denitrificatietest met de opgeloste CZV na verzuring gaf een vergelijkbare denitrificatiesnelheid als met azijnzuur.

UITGANGSPUNTEN VERZURINGSREACTOR

Op basis van de beide labonderzoeken zijn de volgende uitgangspunten/richtlijnen opgesteld voor een verzuringsreactor:

- Omzetting van organische stof naar vetzuren (circa 40%)
- Omzettingssnelheid in de reactor (g CZV/l.dag) (circa 1 g CZV/l.d)
- Maximale concentratie vluchtige vetzuren (circa 10 g CZV/l)
- Minimale verblijftijd om omzetting te halen (circa 6 dagen)
- Dosering van buffercapaciteit door rejectiewater en/of kalk
- Afscheiding van niet omgezet zeefgoed na verzuring met een zeeftechniek

HAALBAARHEID VERZURING ZEEFgoed

Uit modellering van een rwzi met een bio-P-configuratie met het ASM3-bioP model blijkt dat toevoeging van extra vetzuren aan het influent een duidelijk positief effect heeft op de effluentconcentratie fosfaat. Toevoeging van 25% en 50% extra vetzuren aan influent met een vetzuurgehalte van 89 mg/l leidde tot een daling van het fosfaatgehalte van 0,96 mg/l naar respectievelijk 0,43 mg/l en 0,26 mg/l. Voor stikstof was het verschil veel minder groot; circa 1 mg/l daling in nitraatgehalte. Het is niet duidelijk waarom de denitrificatie in het model minder gevoelig was voor extra vetzuren dan de bio-P-verwijdering.

Voor een rwzi met een capaciteit van 150.000 ie₁₅₀ zijn de kosten berekend van een verzuringsreactor voor de productie van vetzuren uit zeefgoed voor verbetering van de fosfaat- en stikstofverwijdering. De baten zitten in lagere afzetkosten voor zeefgoed en minder inkoop van ijzerchloride of methanol. Uit de berekeningen blijkt dat een investering in een verzuringsreactor in circa 7 jaar terugverdiend kan worden, bij een daling van 1 mg/l PO₄-P of 6 mg/l NO₃-N en een afzetprijs van 90 euro/ton voor het zeefgoed. Als er een nageschakeld zandfilter overwogen wordt voor een rwzi dan is verzuren van zeefgoed goedkoper qua investering en operationele kosten.

Naast de economische haalbaarheid is gekeken naar de duurzaamheid van het concept. Productie en benutting van vetzuren uit zeefgoed leidt tot een fors lager primair energieverbruik doordat er minder metaalzout en/of C-bron nodig is. Het primaire energieverbruik van deze hulpstoffen is berekend met de GER-waarde (Gross Energy Requirement) van ijzerchloride en methanol.

AANBEVELING

Op basis van het uitgevoerde onderzoek en business case berekeningen wordt de volgende aanbeveling gedaan:

De verzuring van zeefgoed moet nog verder worden getest op lab- en pilotschaal zodat duidelijk wordt welke omzetting haalbaar is bij een bepaalde verblijftijd en CZV-belasting onder praktijkcondities. De meest voor de hand liggende configuratie is een CSTR met externe afscheiding van het restzeefgoed.

Aandachtspunten bij het vervolg lab- en pilotonderzoek zijn:

- Maximale concentratie vetzuren in verband met productremming,
- Minimale verblijftijd in de reactor,
- Afscheiding van het restzeefgoed na verzuring,
- Samenstelling van het restzeefgoed (grootte van de vezels, deel cellulose, etc.)
- Omzetting bij temperaturen < 20 °C.

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 onderzoekslijnen 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.

VERKENNEND ONDERZOEK NAAR DE VERZURING VAN ZEEFGOED

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
1.1	Doelstelling van het onderzoek	2
1.2	Leeswijzer	2
2	LITERATUURONDERZOEK	3
2.1	Zeefgoedproductie en samenstelling	3
2.2	Biologische afbreekbaarheid van zeefgoed	4
2.3	Verzuring van zeefgoed en cellulose (Vetzuurproductie)	5
3	PROEFOPZET	7
4	RESULTATEN	10
4.1	Samenstelling zeefgoed	10
4.2	Batchexperimenten	11
4.3	CSTR	12
4.4	Inhibitieproef	14

5	RESULTATEN	16
5.1	Resultaten kolomtesten	16
5.1.1	Resultaten reactor 1	17
5.1.2	Resultaten reactor 2	21
5.2	Denitrificatietesten	23
6	VERTALING NAAR DE PRAKTIJK	25
6.1	Benutting geproduceerde vetzuren	25
6.2	Modellering effect extra vetzuren op biologische P&N-verwijdering	26
6.3	Reactorconfiguratie	27
6.4	Business case verzuring zeefgoed	29
6.5	Gross Energy Requirement (GER) berekening	32
7	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	34
BIJLAGE 1	Literatuurreferenties	37
BIJLAGE 2	Resultaten modellering effect extra vetzuren	39

1

INLEIDING

Verschillende waterschappen hebben zogenaamde fijnzeven op rwzi's geïnstalleerd voor CZV-verwijdering uit influent. De zeven zijn compact en verwijderen 20-30% CZV uit het afvalwater. De belangrijkste reden voor toepassing van fijnzeven is het opvangen van biologische overbelasting van rwzi's of het creëren van extra zuiveringscapaciteit in een bestaande installatie. Plaatsen van een fijnzeef is doorgaans goedkoper dan bijbouwen van een beluchtings-tank.

Een fijnzeef wordt nog aantrekkelijker als het zeefgoed nuttig wordt toegepast. Zeefgoed bevat ongeveer 50-80% cellulose afkomstig uit toiletpapier en kan mogelijk afgezet worden als secundaire grondstof. Door de STOWA en binnen de energie en grondstoffenfabriek (EFGF) zijn al verschillende kansrijke verwerkingsroutes onderzocht zoals verwerking in asfalt of tot composietmateriaal (de Vegt et al, 2012, Winters et al, 2013). De onderzoeken geven aan dat er perspectief is op een markttoepassing voor cellulose uit zeefgoed maar vooralsnog wordt het zeefgoed dat in Nederland wordt geproduceerd net als slib verwerkt door het te vergisten en/of te verbranden.

Een mogelijke verwerkingsroute voor zeefgoed die tot op heden nog onderbelicht is gebleven, is verzuring van het zeefgoed naar vluchtige vetzuren (VVZ) zoals acetaat en propionaat. De gevormde vetzuren kunnen worden benut voor productie van bioplastics, voor de verbetering van de biologische nutriënten verwijdering op rwzi's of als hulpstof voor een fosfaatstripper waarin ortho-fosfaat wordt onttrokken aan bio-P-slib. Zie ook Kleerebeezem et al 2015 voor een beschouwing op productie van vetzuren.

In een verkennend onderzoek in opdracht van de waterschappen Aa en Maas en Vallei en Veluwe heeft Royal HaskoningDHV eind 2017 de verzuring van zeefgoed getest met behulp van batchtesten op lab-schaal. Uit de testen bleek dat zeefgoed vrij makkelijk verzuurt; in het zeefgoed is voldoende biomassa aanwezig om de verzuring op gang te krijgen. Uit het vooronderzoek is geconcludeerd dat de belangrijkste uitdaging is om een eenvoudig reactorconcept te ontwikkelen waarbij 40-60% van de organische stof in zeefgoed in vetzuren wordt omgezet. Hiermee zou, afhankelijk van het voordeel van extra vetzuren op een rwzi, een haalbare business case mogelijk kunnen zijn.

In 2018 heeft RHDHV samen met STOWA en de Rijksuniversiteit Groningen een vervolgonderzoek uitgevoerd naar de meest optimale reactorconfiguratie en de procesparameters die bepalend zijn voor de omzetting van de organische stof in zeefgoed in vluchtige vetzuren. Tevens is de economische haalbaarheid van het concept "verzuring van zeefgoed" verder onderzocht.

1.1 DOELSTELLING VAN HET ONDERZOEK

Het doel van het onderzoek was:

Ontwikkelen van een reactorconcept waarmee een groot deel (40-60%) van de organische stof in zeefgoed kan worden omgezet in vluchtige vetzuren.

ONDERZOEKSVRAGEN

1. Samenstelling zeefgoed: hoeveel cellulose zit er in het zeefgoed en hoe kan het overige deel van de organische stof worden gekarakteriseerd (o.a. biologische afbreekbaarheid).
2. Reactor concept: welk type verzuringsreactor biedt het meest perspectief? (CSTR, of vast bed met percolatie) en welke procescondities bepalen de omzetting/omzettingssnelheid (pH, temp, vetzuurconcentratie).
3. Business cases: Hoe ziet de business case eruit voor verschillende toepassingen, afhankelijk van de omzettingsgraad van het zeefgoed, behandelings-, transport en afzetkosten?

Het onderzoek is uitgevoerd met twee studenten die zowel door de RUG als door RHDHV zijn begeleid.

1.2 LEESWIJZER

Dit rapport beschrijft de resultaten van het STOWA-onderzoek. Het rapport is als volgt opgebouwd: in hoofdstuk 2 wordt op hoofdlijnen beschreven wat de wetenschappelijke literatuur zegt over verzuring van cellulose en primair slib. In hoofdstuk 3 wordt de proef-opzet besproken. Hoofdstuk 4 beschrijft de resultaten van de experimenten die in het kader van dit onderzoek zijn uitgevoerd. Hoofdstuk 5 gaat in op de vertaling naar de praktijk en de economische haalbaarheid van het concept. In hoofdstuk 6 staan de conclusies en aanbevelingen.

2

LITERATUURONDERZOEK

2.1 ZEEFGOEDPRODUCTIE EN SAMENSTELLING

Plaatsing van een fijnzeef op een rwzi zorgt voor een reductie van gemiddeld 50% zwevende stof, 35%¹ CZV, 1% N en < 1% P in het influent (Ruiken et al, 2013). Geperst zeefgoed heeft een DS-gehalte van 25-30% (Ghashimi et al, 2016.) en zou eenvoudig te ontwateren kunnen zijn tot 40-50% ds door optimalisatie van de schroefpers (Ruiken et al, 2013). Zeefgoed bevat veel cellulose vezels afkomstig van toiletpapier, metingen laten een cellulosegehalte van 50-67% van de drogestof van zeefgoed zien. Mogelijk ligt het cellulosegehalte nog iets hoger omdat niet duidelijk is of alle cellulose gedetecteerd wordt (Stowa, 2012, mondelinge info G.J. Euverink, C. Reijnen).

Het CZV-gehalte van zeefgoed is 1,6-1,8 g CZV/g VS (Ghashimi et al, 2016). Het CZV van gehalte van cellulose is ongeveer 1,2 g CZV/g VS. De aanwezigheid van andere organische componenten in zeefgoed zorgen voor een hoger CZV. Het lijkt op basis van het CZV-gehalte van zeefgoed dus niet logisch dat er zoveel cellulose in zeefgoed zit.

In onderstaande tabel is de samenstelling van zeefgoed en primair slib vergeleken.

TABEL 2.1 SAMENSTELLING ZEEFGOED EN PRIMAIR SLIB VERGELEKEN

Parameter	Eenheid	Zeefgoed	Primair slib	Toiletpapier
Droge stof	%DS	25-40	5-9	94%
Organische droge stof	% van DS	90-92	60-80	99,8%
CZV	g CZV/g ods	1,4-1,8	1,6-1,8	1,22
Stikstof	g N-tot/kg DS	16	15-40	0
Fosfaat	g P-tot/kg DS	4-9	3-9	0
Cellulose	% van DS	47-65%	17-27%	98,5%
Eiwitten	% van DS	10%	20-30%	0%

Referenties:

- STOWA 2016-18, verkenning haalbaarheid terugwinning cellulose uit primair slib
- Monitoring fijnzeven Aarle Rixtel, rapport Screenshot, 2017
- Bio-methanation Of Fine Sieved Fraction Sequestered from Raw Municipal Sewage, proefschrift TUD, 2016
- Gijzen et al, 1988
- Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Metcalf & Eddy, 2002
- Mondelinge informatie over samenstelling zeefgoed rwzi Beemster.

Opmerkingen bij de tabel:

- Uit de tabel valt op dat zeefgoed een wat hoger organische stofgehalte heeft dan primair slib en beter ontwaterbaar is. De droge stofgehaltes van het zeefgoed zijn gemeten na persing van het zeefgoed met een schroefpers.
- De cellulosegehaltes zijn gebaseerd op een chemische fractioneringsmethode, beschreven in een bijlage van het STOWA-rapport 2016-18.

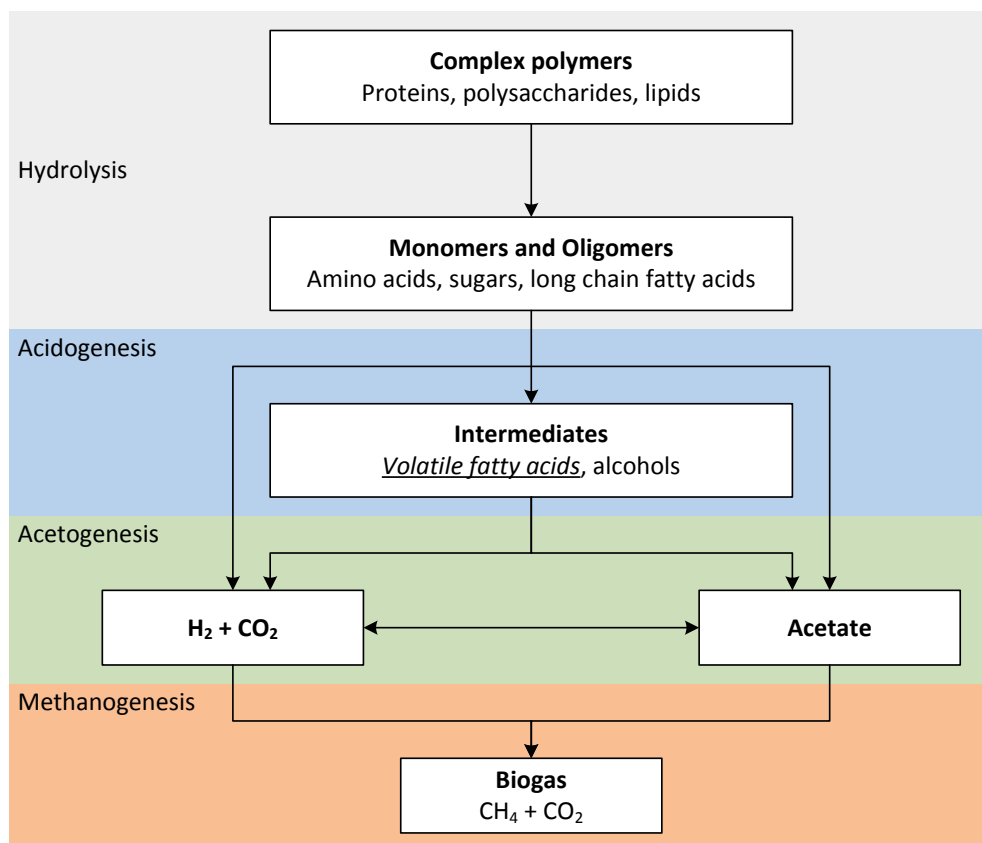
1 De CZV-verwijdering kan in de praktijk veel lager liggen daarom is in de business case gerekend met 20% CZV verwijdering door een fijnzeef.

2.2 BIOLOGISCHE AFBREEKBAARHEID VAN ZEEFGOED

Anaerobe afbraak van complexe organische moleculen verloopt via een aantal stappen zoals weergegeven in onderstaande figuur. De eerste stap is hydrolyse waarbij grote complexe moleculen worden omgezet in kleinere moleculen die oplosbaar zijn in water. De tweede stap is de acidogenese waarbij uit de kleinere moleculen vluchtige vetzuren en alcoholen worden gevormd. Uit de vluchtige vetzuren worden vervolgens acetaat en waterstof gevormd (acetogenese). Waterstof en acetaat zijn het substraat voor hydrogenotrofe en acetoclastische methanogene bacteriën die methaan (CH_4) produceren (methanogenese).

FIGUUR 2.1

SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE ANAEROBE AFBRAAK VAN ORGANISCHE MOLECULEN



Door de TU-Delft is in 2016 onderzoek gedaan naar de vergistbaarheid van zeefgoed van rwzi Blaricum.

Vergisting van zeefgoed is in dit onderzoek getest onder mesofiele en thermofiele condities, waarbij de organische stofbelasting respectievelijk 2,0-2,5 en 5,5-6,7 kg CZV/m³d was (Ghasimi et al, 2016). De afbraak onder mesofiele en thermofiele condities was respectievelijk 57% en 62% van de organische stof en is daarmee vergelijkbaar met anaerobe afbraak van primair slib. In het onderzoek is ook de afbreekbaarheid van verschillende soorten toiletpapier vergeleken met zeefgoed. Het bleek dat zeefgoed de hoogste afbreekbaarheid had. Dit geeft aan dat er in zeefgoed ook een andere organische fractie zit (niet cellulose) die goed afbreekbaar is.

Cellulose uit toiletpapier werd in batchtesten 100% afgebroken onder anaerobe omstandigheden en een pH van 7,0 (Ruiken et al, 2013). De benodigde verblijftijd was 8 tot 12 dagen bij een temperatuur van respectievelijk 30°C en 24°C. Bij een pH van 5,0 werd 40% van de cellulose afgebroken (24°C, 20 dagen verblijftijd).

2.3 VERZURING VAN ZEEFGOED EN CELLULOSE (VETZUURPRODUCTIE)

Zoals in paragraaf 2.1 beschreven zijn vluchtige vetzuren een tussenproduct bij de vergisting van organisch materiaal. Het is daarom aannemelijk dat de organische fractie die anaeroob om te zetten is naar biogas ook om te zetten is in vetzuren. Echter de productie van vetzuren uit organisch materiaal is lager als de vetzuren niet verder worden omgezet naar biogas. Dit heeft te maken met een dalende pH door een beperkte buffercapaciteit in combinatie met een toename in vetzuurconcentratie. Mogelijk speelt ook productinhibitie een rol maar hier is geen literatuur over gevonden.

Onderstaande referenties gaan over verzuring van cellulose en andere substraten die vergelijkbaar zijn met zeefgoed, zoals bijvoorbeeld primair slib:

TABEL 2.2 OMZETTING VAN ZEEFGOED EN VERGELIJKBARE SUBSTRATEN IN VLUCHTIGE VETZUREN

Referentie	Behandeling	Substraat	Temp °C	pH	Belasting g ods/l-d	SRT Dagen	Omzetting %
Ruiken et al 2013	Verzuring	Toiletpapier	30	7,0	1,25	8	100
Ruiken et al 2013	Verzuring	Toiletpapier	24	5,0	0,83	12	40
Ghasimi et al 2016	Gisting	Zeefgoed	35	7,2	2,5 - 5,5	63	57%
Ghasimi et al 2016	Gisting	Zeefgoed	55	7,6	2,5 - 5,5	63	62%
Breuer et al 2009	Verzuring	Zeefgoed	15-20	6,0-6,8	0,14 ¹	58	63%
Breuer et al 2009	Verzuring	Zeefgoed	15-20	6,0-6,8	0,2 ¹	40	41%
Gijzen et al 1987	Verzuring	Cellulose	39	6,1-6,6	12	0,5 ³	98
Gijzen et al 1987	Verzuring	Cellulose	39	6,1-6,6	26	0,5 ³	63
RHDHV Ephyra onderzoek	Verzuring	60% prim slib, 40% sec slib	35	5,0-5,5	21	1,5	15
STOWA, 2017 (PHARIO)	Verzuring	Prim slib	37	4,8-5,5	9	6	10
Hu et al 2004	Verzuring	Kristallijn cellulose	40	6,8-7,3	2	5	78

¹ In het rapport staat alleen een CZV-belasting. Op basis van een CZV/ods verhouding van 1,5 is een ods belasting uitgerekend.

² Dit is de omzetting naar vluchtige vetzuren, 78% van de gelatine in het influent werd gehydrolyseerd.

³ Het systeem dat is getest betrof een tweetraps reactor; in de eerste reactor vond verzuring plaats, in de tweede reactor omzetting van de vetzuren naar biogas. Het effluent van de vergister werd gerecirculeerd naar de verzuuringsreactor. De combinatie van twee reactoren verklaart de lage verblijftijd.

Opmerkingen bij de referenties in Tabel 2.2:

- Cellulose is goed om te zetten in vluchtige vetzuren. Anaerobe batchtesten gaven 78% omzetting van cellulose kristallen met micro-organismen uit mest. De gevormde vetzuren waren voornamelijk acetaat en propionaat. De optimale pH bleek pH 6,8-7,3 te zijn (Hu et al, 2004). Hydrolyse van cellulose was de snelheidsbepalende stap;
- In een STOWA-onderzoek naar productie van bioplastics (STOWA, 2017) is primair slib verzuurd in een gemengde reactor (CSTR). Het primair slib bevatte 4,5% ds en was na een verblijftijd van 6 dagen bij 37°C in een gemengde tank verzuurd tot een pH van 4,8-5,5 en een opgelost CZV-gehalte van 7 g/l. Uitgaande van een organisch gehalte van 80% en een CZV-gehalte van 1,6 – 1,8 g CZV/g ODS, zou dit een omzetting van 10 - 12% zijn op basis van CZV;
- RHDHV heeft onderzoek gedaan naar de Ephyra vergistingstechnologie. Bij een verblijftijd van 1,5 dagen kon bij een temperatuur van 35-37 °C een mengsel van primair en secundair slib (4% ds) verzuurd worden tot een vetzuurgehalte van 6 g/l. De optimale pH bleek 5,0-5,5 te zijn. NB: deze optimale pH is afwijkend van andere onderzoeken. Mogelijk hebben andere factoren zoals menging de vetzuurproductie positief beïnvloed en werd het pH effect gemaskeerd;

- Verzuring van cellulose is ook onderzocht in combinatie met biogasproductie in een UASB-reactor (Gijzen et al, 1987). In een aparte verzuringsreactor werden vluchtige vetzuren geproduceerd uit cellulose. De opgeloste vetzuren werden gevoed aan een UASB-reactor. De cellulose omzetting was 98% bij een organische belasting van de verzuringsreactor van 11,9 g ods/l.d. en 63% bij een belasting van 25,8 g ods/l.d. De pH in de reactor varieerde van 6,1 – 6,6 en NH_4Cl werd toegevoegd als buffer. Bij de hoogste belasting was de totale vetzuurproductie 200 mmol/l.dag. De gevormde vetzuren bestonden voornamelijk uit acetaat (68%) en propionaat (25%). Recirculatie van het effluent van de UASB-reactor leidde tot ingroeien van methanogene bacteriën en een daling in vetzuurgehaltes omdat een gedeelte van de geproduceerde vetzuren al in de verzuringsreactor werden omgezet in methaan in plaats van in de UASB-reactor.
- Onderzoek van Breuer (Breuer et al 2009) naar verzuring van zeefgoed met een concentratie van 1% DS liet een cellulose conversie naar opgelost CZV zien van 41% in 40 dagen en 63% in 58 dagen. Het onderzoek is gedaan met batchtesten waarbij de pH handmatig werd gecorrigeerd door titratie met natronloog.

Op basis van de literatuur kunnen de volgende richtlijnen voor verzuring van zeefgoed en vergelijkbaar materiaal worden opgesteld:

- **pH**
De optimale pH is 6-7. Zeefgoed verzuurt vanzelf tot een pH van 4,5-5,5 maar dan is de omzetting naar vetzuren beperkt. Als er een buffer toegevoegd wordt dan kan de omzetting mogelijkveel hoger uitkomen (circa 60% van de organische stof kan dan worden omgezet in vetzuren);
- **Temperatuur**
De meeste onderzoeken zijn gedaan bij een temperatuur van 30-37°C. Bij lagere temperaturen (20°C) treedt ook verzuring op maar de snelheid is waarschijnlijk lager;
- **Belasting**
Typische belasting die worden toegepast voor verzuring van cellulose of primair slib zijn: 10-20 g ods/l_{reactor} d.
- **Onderdrukking methaanvorming**
De omzetting van vluchtige vetzuren naar methaan kan worden voorkomen door te sturen op een pH van 6,0-6,3 en een hoge organische stof belasting van de reactor.

3

PROEFOPZET

Voor het onderzoek is zeefgoed gebruikt van drie verschillende rwzi's waar een influent fijn-zeef in gebruik is:

- Rwzi Aarle-Rixtel (nat zeefgoed)
- Rwzi Blaricum (nat zeefgoed)
- Rwzi Beemster (geperst zeefgoed)

Het natte zeefgoed met een DS-gehalte van 2-6% DS is opgeslagen in de koelkast voordat het werd gebruikt voor verzuringsproeven.

Het geperste zeefgoed met een DS-gehalte van circa 35% DS is in pakketjes van 500 ml ingevroren en zo geconserveerd voordat er verzuringsproeven mee zijn uitgevoerd.

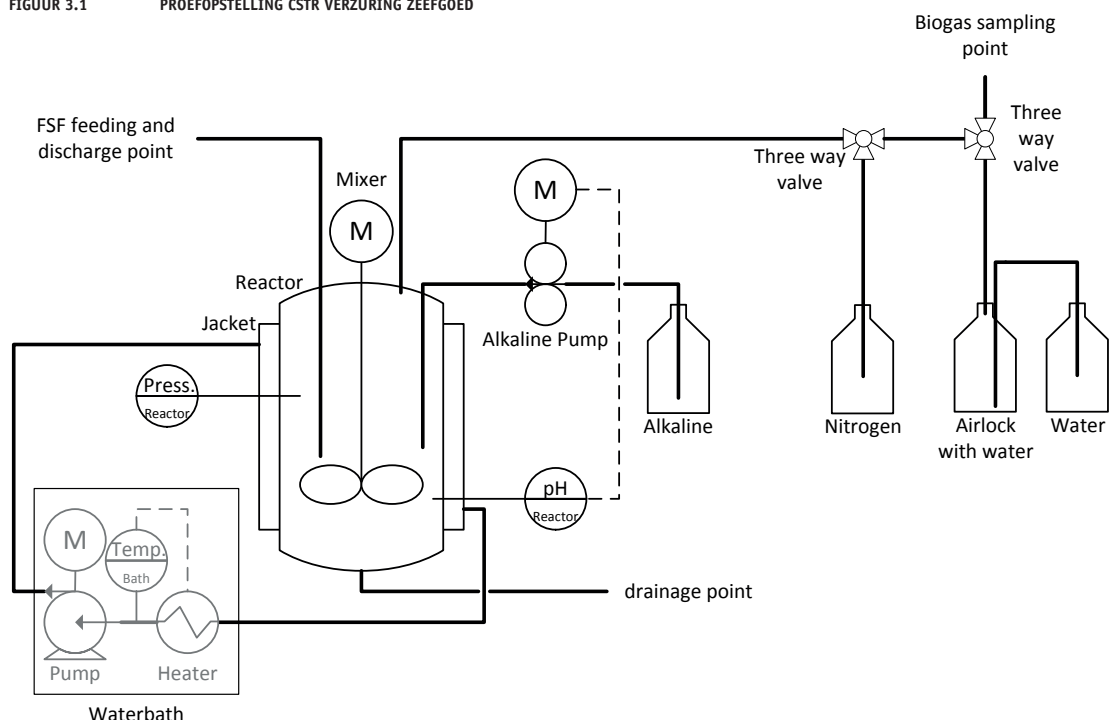
BATCHTESTEN

Voor de batchtesten is gebruik gemaakt van een schudmachine waarin flesjes van 300 ml met zeefgoed geschud werden gedurende een periode van 1-2 weken. De dop van de flesjes bevatte een septum zodat de headspace geflusht kon worden met stikstof voordat de verzuringsproef werd ingezet. De batchtesten zijn uitgevoerd bij kamertemperatuur (20 °C) en bij een temperatuur van 30 °C.

CSTR (SEMI CONTINUE VOEDING)

Een CSTR met pH en temperatuur regeling is gedurende langere tijd getest in het lab op de Rijksuniversiteit Groningen. Onderstaand is de CSTR schematisch weergegeven. Met een mantelverwarming kon de temperatuur worden geregeld op 37 °C, de pH werd constant gehouden door continue natronloogdosering. Het reactorvolume bedroeg 12 liter.

FIGUUR 3.1 PROEFOPSTELLING CSTR VERZURING ZEEFGOED



De toevoer van zeefgoed naar de reactor en de afvoer van verzuurd zeefgoed werd circa 4 keer per week handmatig uitgevoerd. Hierbij werd eerst een deel verzuurd zeefgoed verwijderd uit de reactor en vervolgens werd eenzelfde deel vers zeefgoed toegevoegd. Twee keer per week werden monsters genomen om vluchtige vetzuren in te bepalen.

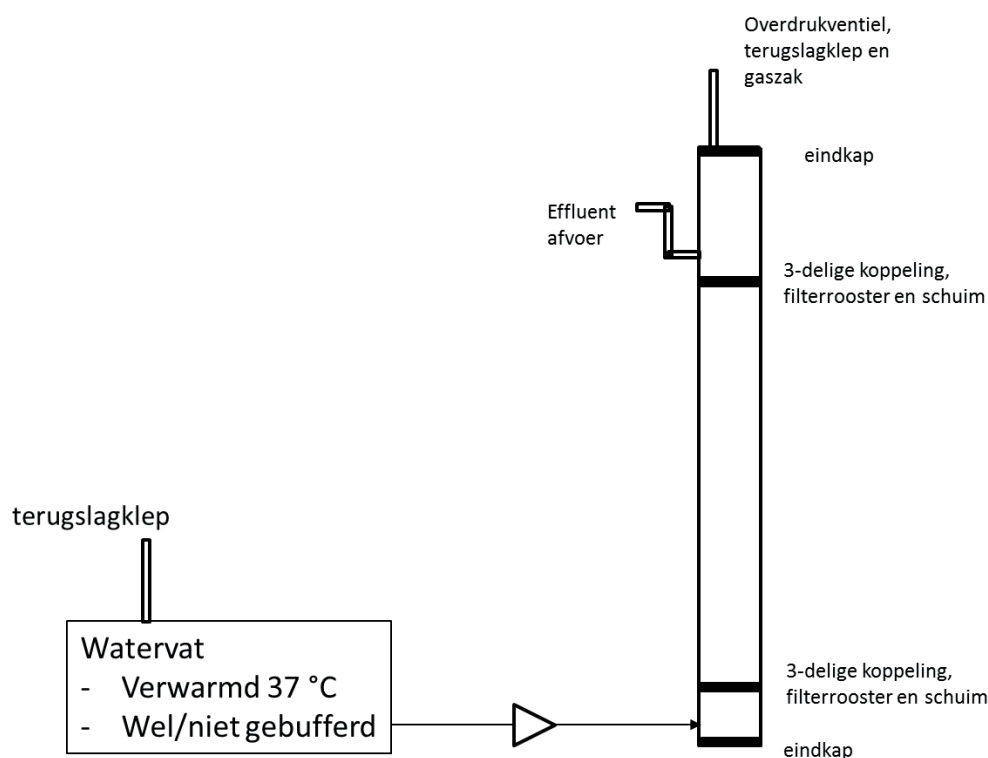
KOLOMPROEVEN

Omdat productinhibitie in de CSTR waarschijnlijk leidde tot een beperkte omzetting, is een ander type reactor getest; een percolatiekolom waarbij de gevormde vetzuren continu werden afgevoerd met het percolaat.

In het lab van RHDHV in Amersfoort zijn kolomproeven uitgevoerd met geperst zeefgoed van rwzi Beemster. In onderstaande figuur is de proefopstelling schematisch weergegeven.

FIGUUR 3.2

PROEFOPSTELLING KOLOMPROEVEN VERZURING ZEEFGOED



Zeefgoed met een DS-gehalte van 35% van rwzi Beemster is in een kolom met een volume van 2 liter gebracht en continu gepercoleerd met kraanwater. De gevormde vetzuren werden afgevoerd met het percolaat. De reactor werd verwarmd door een warmwaterslang die om de reactor heen was gewikkeld. Het effluent kon uitstromen via een waterslot en methaan of waterstof kon ontsnappen via een terugslagklep die in verbinding stond met een gaszak.

Het zeefgoed bleef op zijn plaats door twee filters, aan de boven en onderkant van de reactor. Twee reactoren zijn gedurende enkele weken bedreven, waarbij de ene reactor werd gepercoleerd met kraanwater en de andere met kraanwater waaraan een fosfaatbuffer (pH 6,4, 480 mg P/l) en ammoniumchloride (100 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$) was toegevoegd om nutriëntenlimitatie tegen te gaan.

Na het beëindigen van de kolomtesten met 2 reactoren is het restant zeefgoed dat nog aanwezig was in de kolom, verzuurd met behulp van schudtesten bij 37°C en 20°C. Het water

waarin de gevormde vetzuren oplossen tijdens de schudproeven is regelmatig verversd of bij gebruik van fosfaatbuffer getitreerd met natronloog om de pH constant te houden.

INOCULUM

Voor één kolomtest (reactor 2) is koemest gebruikt als inoculum om de verzuring sneller op te starten.

VERVOLGSCHUDTESTEN NA DE KOLOMPROEVEN

Bij beide kolommen (reactor 1 en 2) ontstonden na een bepaalde tijd verstoppingsproblemen doordat het zeefgoed veranderde van structuur en ging opdrijven. Hierdoor werd te veel druk opgebouwd bovenin de reactor met als gevolg dat het filter dat het zeefgoed op zijn plaats moest houden, brak. De kolomtesten zijn hierna gestopt en met het resterende zeefgoed dat in de kolom aanwezig was, zijn schudtesten gedaan om te achterhalen hoeveel CZV nog kon worden omgezet in vluchtige vetzuren. Bij deze schudtesten is fosfaatbuffer en ammoniumchloride toegevoegd om nutriëntenlimitatie te voorkomen. De gevormde vetzuren werden periodiek afgevoerd door de flesjes te centrifugeren en het water met opgelost vetzuren te verversen met schoon water waaraan fosfaatbuffer en ammoniumchloride was toegevoegd.

AANVULLENDE TESTEN

Een inhibitietest is uitgevoerd om vast te stellen of de geproduceerde vetzuren leiden tot remming van de verzuring. Hierbij is azijnzuur en propionzuur in een verhouding van 2:1 in verschillende concentraties aan het begin van een batch verzuringstest toegevoegd waarna de pH is gecorrigeerd tot pH 6,5 door toevoeging van natronloog.

DENITRIFICATIE TEST

Met de opgeloste CZV na verzuring is een vergelijkende denitrificatietest gedaan met actief slib op kamertemperatuur. De denitrificatiesnelheid is hierbij vergeleken met azijnzuur als referentie. Tevens is een achtergrond denitrificatiesnelheid gemeten in actief slib zonder toevoeging van CZV. De experimenten zijn gedaan op lab-schaal met een bekersglas en roervlo

ANALYSES

De volgende analyses zijn gedaan op het verzuurde zeefgoed en het percolaat:

- pH
- CZV (totaal en opgelost)
- Vluchtige vetzuren m.b.v. de GC op de rijksuniversiteit Groningen en door Industriewater Eerbeek BV. extern lab
- FOSTAC-bepaling, een titratie methode waarmee het gehalte azijnzuur kan worden berekend (Buchaer et al, 1998)
- Ammonium
- Orthofosfaat
- Nitraat

De samenstelling van het zeefgoed is bepaald aan de hand van droge stof en organische droge stof metingen. Daarnaast is het CZV-gehalte bepaald na homogenisatie van het zeefgoed met een staafmixer. Ook zijn een aantal metingen gedaan om het cellulose en eiwitgehalte van het zeefgoed vast te stellen. Cellulose is bepaald met behulp van een enzymatische methode, ontwikkeld door G.J. Euverink (niet gepubliceerd). Eiwitten zijn bepaald met de zogenaamde Bradford methode.

4

RESULTATEN

4.1 SAMENSTELLING ZEEFGOE

De samenstelling van zeefgoed is bepaald voor verschillende rwzi's:

TABEL 4.1 SAMENSTELLING ZEEFGOE AFKOMSTIG VAN VERSCHILLENDE RWZI'S

Parameter	Eenheid	Nat zeefgoed		Geperst zeefgoed	
		Rwzi Aarle-Rixtel	Rwzi Aarle-Rixtel	Rwzi Blaricum	Rwzi Beemster
Bemonsteringsdatum		November 2017	June 2018	April 2018	September 2018
Droge stof	%DS	2,6%	3,4%	5,8%	35%
Organische droge stof	% van DS	94%	89%	91%	94%
Cellulose	% van DS		20% $\pm$ 5% ³	37% $\pm$ 12%	n.b.
CZV-totaal	g CZV/l	36	45	89	477
CZV-opgelost	g CZV/l	0,94	1,3	3,8	n.b.
CZV/ods	g CZV/g ODS	1,47	1,49	1,69	1,45
N-totaal	% van DS		1,45%	1,53%	n.b.
NH ₄ -N	% van DS		0,27%	0,46%	n.b.
P-totaal	% van DS		0,41%	0,37%	n.b.
Azijnzuur	g/l	0,10	0,6	0,32	n.b.
Propionzuur	g/l	0,035	0,5	0,18	n.b.
Vluchtige vetzuren ¹	% van CZV	0,4%	3,1%	0,7%	n.b.
Eiwitten ²	% van DS		8,6%	7,7%	n.b.

¹ Azijnzuur + propionzuur omgerkeend naar CZV en gedeeld op totaal CZV gehalte

² Berekend op basis van het organisch gebonden stikstof gehalte in zeefgoed en een N-gehalte van 14% in eiwitten.

³ Analyses van Screencap op het geperste zeefgoed van Aarle Rixtel geven een cellulose gehalte van 55% en 7,5% hemicellulose, R. Kras, 2017. De cellulose meting in dit STOWA-onderzoek is gebaseerd op een enzymatische bepaling. Deze methode geeft meestal een cellulose fractie van 35-50% in zeefgoed, de 20% cellulose in zeefgoed van Aarle Rixtel is dus opvallend laag, mogelijk is er iets fout gegaan bij de analyse (mondelinge informatie van GJ euverink).

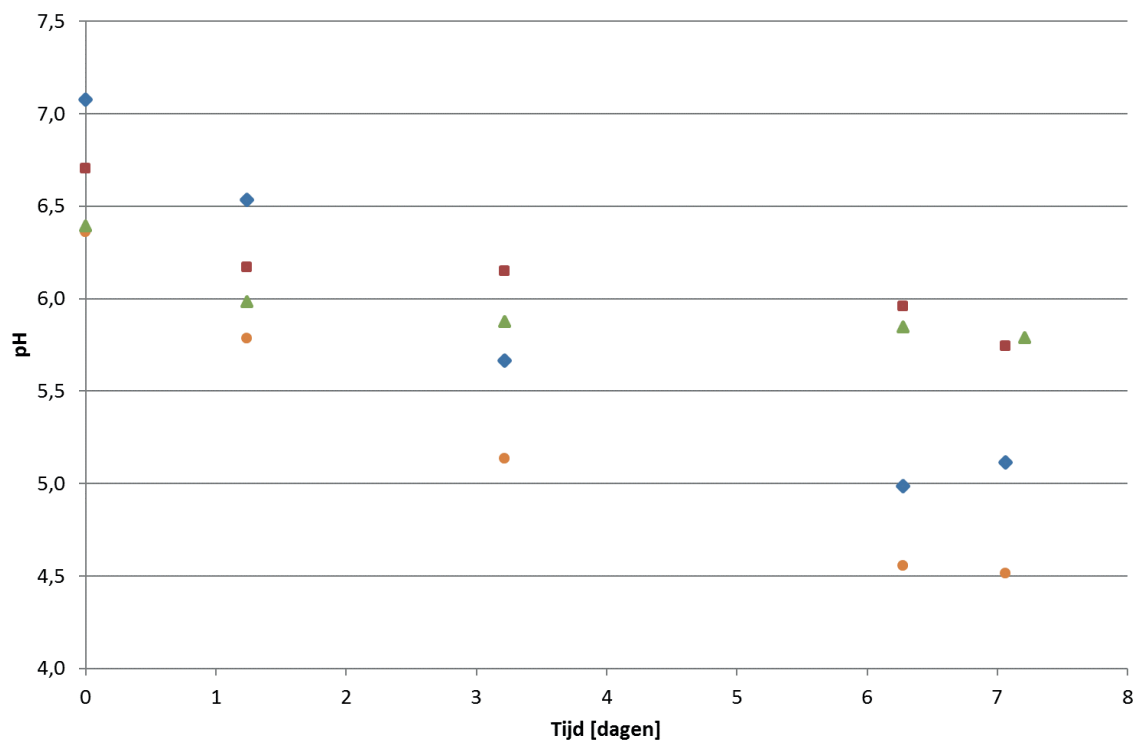
Uit de tabel vallen een aantal dingen op:

- Het zeefgoed komt nog vrij nat (2-6%DS) van de zeef maar is goed te persen tot een DS-gehalte van circa 25-40%.
- Het organische stofgehalte van zeefgoed is met circa 90% vrij hoog in vergelijking met actief slib dat meestal een organisch stofgehalte heeft van 70-80%.
- De cellulose bepalingen geven lage fracties cellulose. Verschillende onderzoeken geven cellulose fracties van 50-80% in zeefgoed aan. Nu is cellulose niet eenvoudig te bepalen en onzekerheid in de meetmethode zou een verklaring kunnen zijn. Echter, de relatief hoge CZV-gehaltes van het zeefgoed wijzen ook op de aanwezigheid van andere componenten.
- Het natte zeefgoed bevat al vluchtige vetzuren, kennelijk wordt een deel van de organische stof al makkelijk omgezet door aanwezige micro-organismen.
- Op basis van het stikstofgehalte, lijkt circa 7% van de droge stof eiwitten te zijn.

4.2 BATCHEXPERIMENTEN

Op labschaal zijn een aantal batchexperimenten gedaan bij kamertemperatuur. Zeefgoed van rwzi Aarle-Rixtel is bij twee concentraties (0,25% DS en 2,5%DS) met en zonder toevoeging van respectievelijk 0,03 en 0,3 M. fosfaatbuffer in afgesloten flesjes geschud gedurende 7 dagen. Onderstaand is het pH verloop weergegeven voor de verschillende flesjes.

FIGUUR 4.1 VERZURING VAN ZEEFGOED OP LABSCHAAL BIJ KAMERTEMPERATUUR. (●) NIET GEBUFFEERD, 2,5%DS, (◆) NIET GEBUFFEERD, 0,25% DS, (▲) GEBUFFEERD 2,5% DS, (■) GEBUFFEERD 0,25% DS



Uit Figuur 4.1 wordt duidelijk dat het natte zeefgoed van rwzi Aarle-Rixtel in een periode van een week verzuurt tot een pH van 4,5-5,0. Bij verdunning van het zeefgoed met een factor 10 wordt minder zuur gevormd en daalt de pH ook iets minder ver. Door toevoeging van een fosfaatbuffer stabiliseert de pH rond pH 6 wat logisch is omdat de p-ka van de gebruikte fosfaatbuffer in de buurt van deze pH-waarde ligt.

De CZV-omzetting in de batchtesten is weergegeven in Tabel 4.2. In een periode van 7 dagen kon een omzetting worden bereikt van 4-12%. De hoogste omzetting werd bereikt bij verdund zeefgoed waaraan een fosfaatbuffer was toegevoegd.

TABEL 4.2 PRODUCTIE VAN VLUCHTIGE VETZUREN EN OVERIG OPGELOST CZV IN BATCH VERZURINGSTESTEN MET ZEEFGOD VAN RWZI AARLE-RIXTEL BIJ KAMERTEMPERATUUR. GEEN BIOGAS GEMETEN

Parameter	Eenheid	Ongebufferd	Ongebufferd	Gebufferd	Gebufferd
Droge stof	%DS	0,25%	2,5%	0,25%	2,5%
CZV-totaal ¹	mg/l	3.500	35.000	3.500	35.000
CZV opgelost	mg/l	399 ± 15	3266 ± 83	424 ± 95	1371 ± 132
Azijnzuur	mg/l	106 ± 7	898 ± 25	102 ± 25	341 ± 18
Propionzuur	mg/l	81 ± 5	399 ± 23	80 ± 10	491 ± 271
Biogas		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Zeefgoed-CZV omgezet	%	11 ± 2	9.2 ± 1.2	12 ± 4	3,8 ± 0,9
Vetzuren-CZV/ zeefgoed-CZV	%	6,6 ± 1,1	4,4 ± 0,6	6,4 ± 1,9	3,1 ± 1,6

¹ Berekend op basis van samenstelling in Tabel 4.1

n.b.: niet bepaald

De CZV-omzetting bij zeefgoed van 2,5% DS en toevoeging van 0,3 M fosfaatbuffer bleef steken op 4%. De reden is zeer waarschijnlijk een remmend effect van de fosfaatbuffer die aan het begin van de test is toegevoegd in een vrij hoge concentratie. Remming van een buffer kan worden voorkomen door de pH te regelen met behulp van een continue titratie met natronloog. In een batchtest waarin de pH op deze manier werd geregeld op pH 7,0 kon in een periode van 35 dagen 24% van de CZV in zeefgoed worden omgezet in opgelost CZV en 14% in vetzuren, zie Tabel 4.3.

TABEL 4.3 VERZURING VAN ZEEFGOD GEDURENDE 35 DAGEN, PH 7,0 BATCHTEST

Parameter	Eenheid	Waarde
CZV-totaal begin test	g/l	89
CZV opgelost begin test	g/l	4
CZV opgelost eind test	g/l	21
Azijnzuur	g/l	6.3
Propionzuur	g/l	3.6
CZV-omzetting, incl. opgelost CZV begin test	%	24%
CZV-omzetting naar vetzuren	%	14%

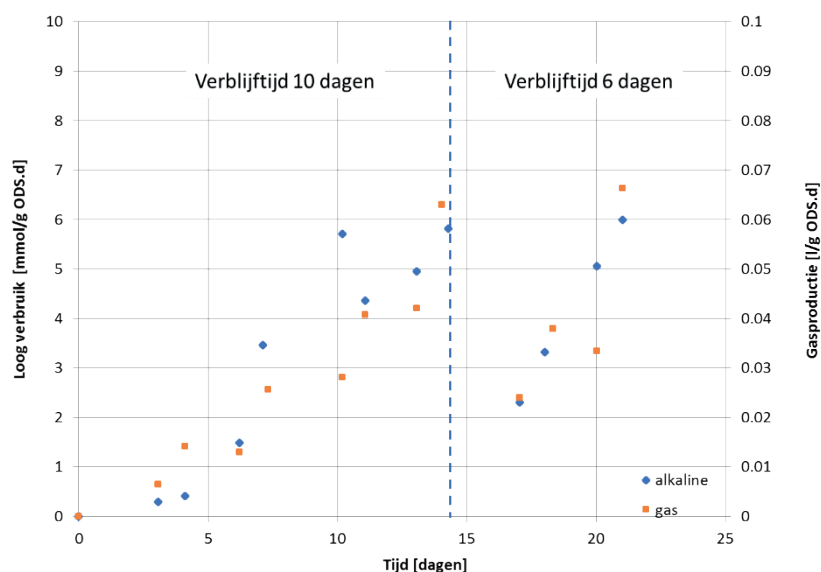
De verhouding azijnzuur/propionzuur is ongeveer 2:1 wat overeenkomt met ander onderzoek dat beschreven is in de literatuur (Breuer et al 2009).

4.3 CSTR

In het lab op de Rijksuniversiteit Groningen zijn een aantal experimenten gedaan met een CSTR van 12 liter. De temperatuur en pH konden in deze experimenten worden geregeld zodat sprake was van redelijk constante procescondities. Voeden van het natte zeefgoed was niet goed mogelijk met een slangenpomp, er is daarom voor gekozen om een paar keer per week handmatig te voeden. De CSTR was hierdoor semi continu. De behaalde CZV-omzetting was beperkt en werd waarschijnlijk veroorzaakt door productinhibitie, zie hoofdstuk 4.4. In onderstaande figuur is het loogverbruik en de gasproductie weergegeven voor 2 verblijftijden. In de eerste periode is de reactor bedreven met een verblijftijd van 10 dagen, vanaf dag 14 met een verblijftijd van 6 dagen. Zowel het loogverbruik als de gasproductie stegen in beide periodes en de reactor was nog niet in een steady state. Bij een verblijftijd van 6 dagen lijkt het loogverbruik en de gasproductie sneller te stijgen wat verklaarbaar is door de hogere belasting. Duidelijk is te zien dat het loogverbruik en de gasproductie stijgen bij een kortere verblijftijd.

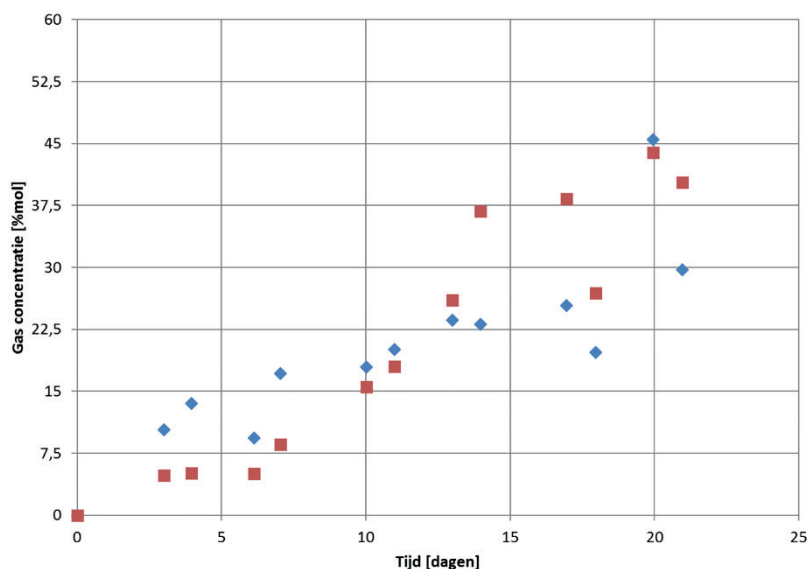
FIGUUR 4.2

LOOGVERBRUIK EN GASPRODUCTIE BIJ VERZURING VAN ZEEFGOD IN EEN CSTR BIJ VERSCHILLENDE VERBLIJFTIJDEN. PH 6,5, TEMPERATUUR 37°C



FIGUUR 4.3

CH₄ EN CO₂ CONCENTRATIES IN HET GEPRODUCEERDE GAS TIJDENS SEMI-CONTINU BEDRIJF VAN EEN CSTR VOOR VERZURING VAN ZEEFGOD BIJ PH 6.5 EN EEN TEMPERATUUR VAN 37 °C. IN DE PERIODE LINKS VAN DE STIPPELLIJN WAS DE GEMIDDELDE VERBLIJFTIJD 10 DAGEN EN RECHTS VAN DE STIPPELLIJN 6 DAGEN

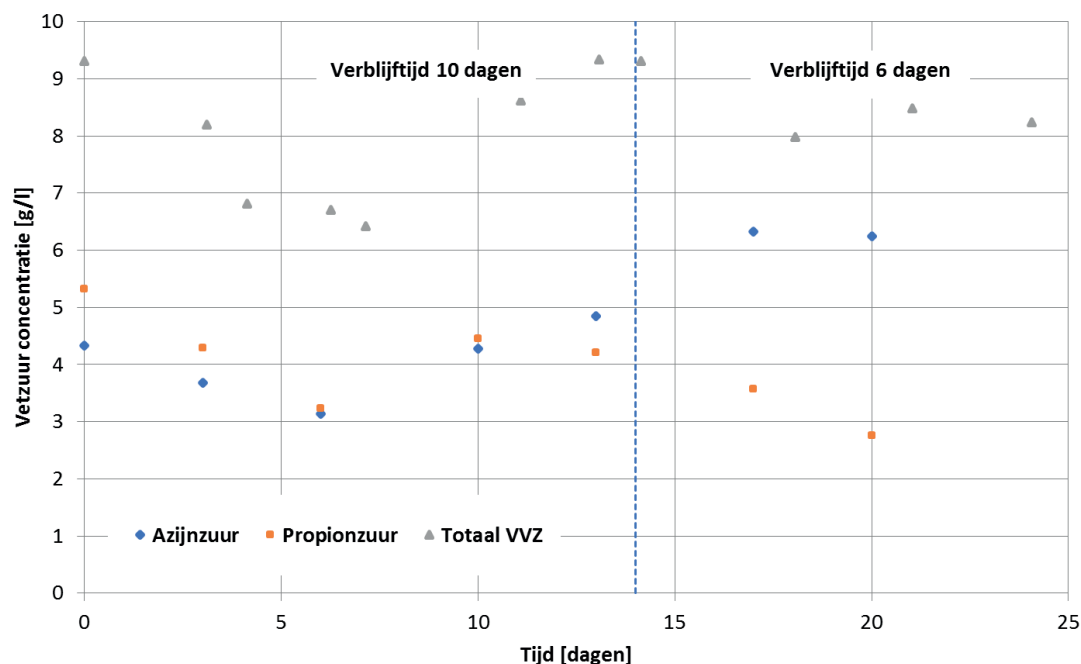


Uit Figuur 4.2 en Figuur 4.3 blijkt dat de CSTR nog niet stabiel is en methanogenen langzaam ingroeien gezien de stijgende CH₄ gehalten in het geproduceerde gas. Op basis van de totale gasproductie tijdens de proef en een methaangehalte van circa 40% is de hoeveelheid CZV die naar CH₄ wordt omgezet ongeveer 3% (10 dagen verblijftijd) en 5% (6 dagen verblijftijd). NB: deze getallen zijn indicatief omdat de reactor nog niet stabiel draaide. Een belangrijk aspect is ook dat de reactor door de week gemiddeld 4 keer werd gevoed en in het weekend niet. De verblijftijd lag in het weekend dus ruim boven het gemiddelde en door de week onder het gemiddelde.

Ondanks de vorming van methaan, bleken de concentraties vluchtige vetzuren relatief hoog uit te komen: 7-9 g/l, zie Figuur 4.4.

In het begin van de test waren de concentraties azijnzuur en propionzuur ongeveer gelijk maar in de loop van het experiment kwam de verhouding azijnzuur: propionzuur uit op 2:1 (mol/mol), net als in de batchproeven.

FIGUUR 4.4 VLUCHTIGE VETZUREN IN HET VERZUURDE ZEEFGOED NA BEHANDELING IN EEN CSTR BIJ PH 6,5 EN 37 °C



Een verblijftijd van 4 dagen liet een duidelijke daling van het gehalte opgelost CZV zien. De gasproductie stabiliseerde bij deze verblijftijd op een niveau van 0,03 l/g ods.d. Onderstaande tabel geeft de CZV-omzetting weer bij verschillende verblijftijden in de CSTR:

TABEL 4.4 CZV-OMZETTING UIT ZEEFGOED IN EEN CSTR BIJ VERSCHILLENDE VERBLIJFTIJDEN, PH 6,5, TEMPERATUUR 37 °C

Parameter	Eenheid	10 dagen	6 dagen	4 dagen
CZV opgelost	g/l	11	10	7
CZV omgezet	%	26	26	11
Vetzuurproductie	% van CZV in	25	25	6

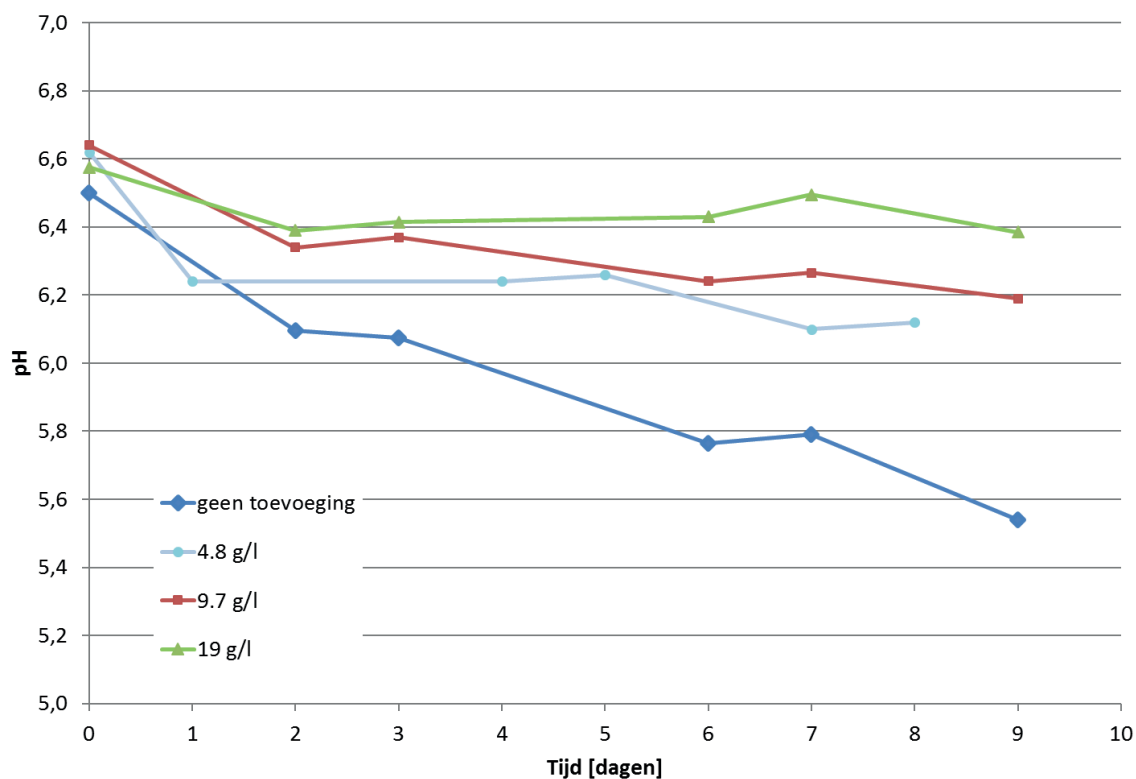
Uit de CSTR testen blijkt een optimale verblijftijd van circa 6 dagen en een maximale CZV-omzetting van ongeveer 25%. De omzetting is weliswaar hoger dan tijdens een lange batchtest waarin maximaal 14% van de CZV in vluchtige vetzuren werd omgezet (Hoofdstuk 4.2) maar blijft nog ver achter bij een omzetting van 57-62% die werd gehaald in vergistingsproeven met zeefgoed door Gashimi et al, 2016. Gezien de relatief hoge vetzuurgehalten van circa 10 g/l (veel hoger dan in een vergister waarin vluchtige vetzuren direct worden omgezet naar methaan) is in een apart experiment onderzocht of productremming optreedt.

4.4 INHIBITIEPROEF

In een batch verzuringsproef met zeefgoed is de pH gevolgd waarbij verschillende concentraties vluchtige vetzuren aan het begin van de test zijn toegevoegd. Na toevoeging van de vetzuren is de pH gecorrigeerd tot pH 6,5 door toevoeging van natronloog. De vetzuren zijn als een mengsel van azijnzuur en propionzuur toegevoegd in een verhouding 2:1. Het pH

verloop tijdens de proef en de totale concentraties toegevoegde vetzuren zijn in onderstaande figuur weergegeven.

FIGUUR 4.5 PH VERLOOP IN EEN BATCH VERZURINGSTEST MET ZEEFGOED WAARBIJ VERSCHILLENDE CONCENTRATIES VETZUREN ZIJN TOEGEVOEGD OM PRODUCTINHIBITIE VAST TE STELLEN



De figuur laat duidelijk zien dat in de batches waaraan vetzuren waren toegevoegd, de pH minder ver daalt. Dit is een aanwijzing voor productinhibitie; bij hogere concentraties vetzuren treedt minder verzuring op. Echter de toegevoegde vetzuren hebben ook een bufferende werking en het is niet geheel duidelijk of de beperkte pH-daling (gedeeltelijk) veroorzaakt wordt door meer bufferende werking van de toegediende vetzuren. Als naast de pH ook de gevormde vetzuren worden gemonitord dan kan uitgesloten worden of bufferende werking van gevormde vetzuren de reden is voor beperkte pH daling bij de batches waaraan extra vetzuren zijn toegevoegd.

Als er wel sprake is van productremming dan lijkt een hogere omzetting van organische stof in zeefgoed naar vetzuren alleen haalbaar bij lagere concentraties. In een vervolgttest is zeefgoed verzuurd in een reactor waarbij de geproduceerde vetzuren continu werden afgevoerd.

5

RESULTATEN

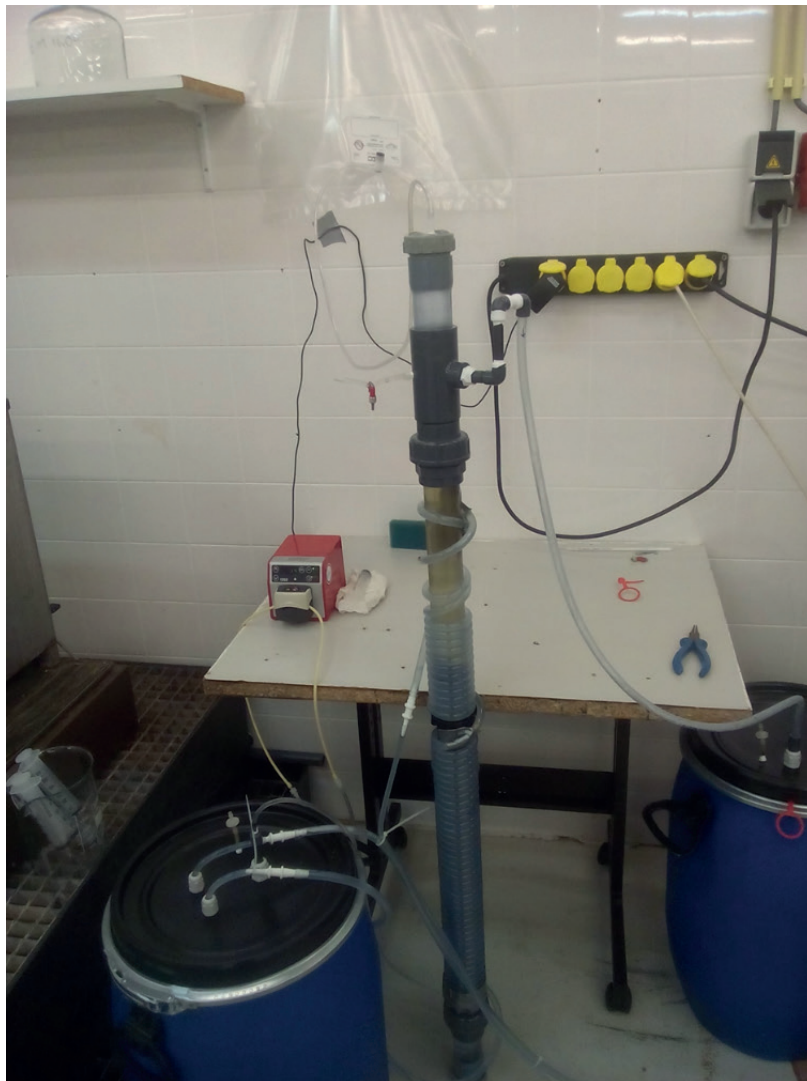
5.1 RESULTATEN KOLOMTESTEN

Omdat met een CSTR maar een beperkte CZV-omzetting werd bereikt (waarschijnlijk vanwege productinhibitie) is in een tweede fase van het onderzoek een ander type reactor getest; een percolatiereactor:

Geperst zeefgoed met een DS-gehalte van 35% DS van rwzi Beemster is gebruikt voor verzuring in een vast bed reactor. Het geperste zeefgoed bleef hierbij in de reactor die continu van onder naar boven werd gepercoleerd met kraanwater, zie de foto van de testopstelling:

FIGUUR 5.1

KOLOMPROEF VERZURING ZEEFGOED LAB RHDHV (REACTOR 1)



Het zeefgoed werd op zijn plaats gehouden in de reactor door twee filters, een aan de bovenkant van de reactor en een aan de onderkant. Door de reactor continu te percoleren werden de gevormde vetzuren steeds afgevoerd en kon eventuele productinhibitie, een beperkende factor bij de CSTR testen, worden voorkomen.

De kolomtest is met twee reactoren uitgevoerd onder verschillende omstandigheden, zie de onderstaande overzichtstabel:

TABEL 5.1

PROCESPARAMETERS KOLOMPROEVEN VERZURING ZEEFGOED LAB RHDHV

	Eenheid	Reactor 1	Reactor 2
Reactorvolume	Liter	2	2
Zeefgoed DS	gram	172,1	86,2 ¹
Ds gehalte	g/l	86	43
Initieel CZV	gram	233,3	123,7 ²
Percolaat	-	Kraanwater	Kraanwater
Debiet	ml/min	1-4	1-4
Buffer		Geen	Fosfaatbuffer (pH 6,3-6,5) (480 mg P/l)
Nutriënten toevoeging		Geen	NH ₄ Cl (100 mg NH ₄ -N/l)
Temperatuur	°C	37 °C	37 °C
Entmateriaal		Geen	Koemest
Looptijd	Dagen	55	27

¹ Het zeefgoed is eerst vermalen met een staafmixer om een eventueel negatief effect van grote deeltjes die langzaam hydrolyseren uit te sluiten.

² 5,3% van de initiële hoeveelheid CZV was afkomstig van de koemest die als ent is gebruikt.

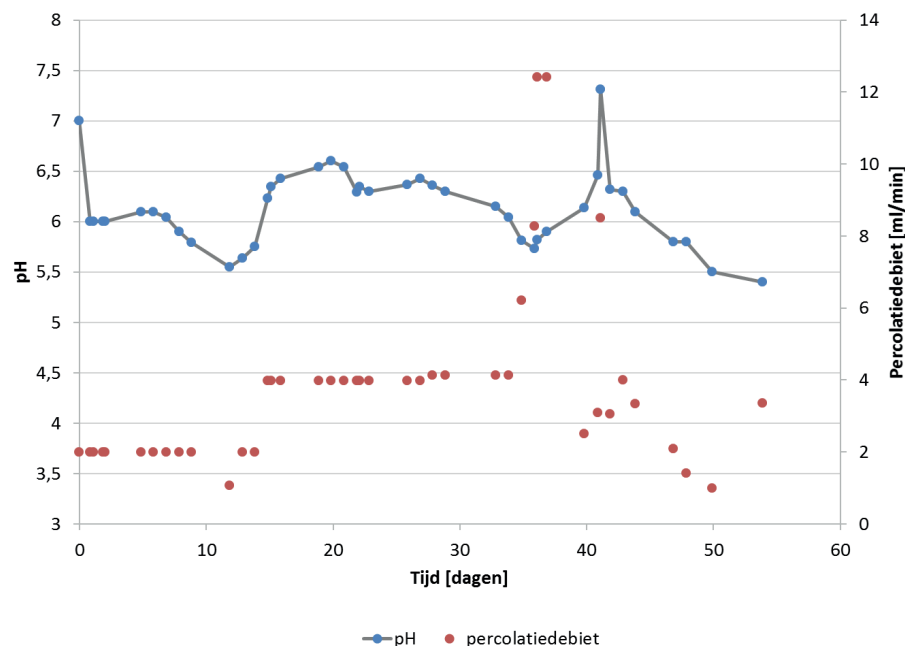
5.1.1 RESULTATEN REACTOR 1

In Figuur 5.2 is het pH-verloop in het effluent van reactor 1 samen met het percolatiedebiet weergegeven. In de eerste 7 dagen is een laag percolatiedebiet aangehouden van 2 ml/min (HRT 16 uur) maar vervolgens zakte de pH onder pH 6,0 en is het percolatiedebiet verhoogd naar 4 ml/min om meer vetzuren af te voeren. De figuur laat duidelijk zien dat de pH gecontroleerd kan worden door het percolatiedebiet te verhogen of te verlagen. Aan het eind van de testperiode brak het filter (rond dag 40) en hoopte zeefgoed zich op bovenin de kolom². Hierdoor ontstond te veel weerstand en was het percolatiedebiet beperkt tot een maximum van circa 1 ml/min. Als gevolg daalde de pH tot pH 5,4.

- 2 Het zeefgoed werd fijner van structuur en werd door de hogere debieten omhoog gedrukt tegen het filterrooster. Door compressie van het zeefgoed werd de tegendruk hoger waardoor uiteindelijk de filterroosters braken en zat het zeefgoed boven in de kolom. Door de grotere tegendruk nam ook het doorstroomdebiet af waardoor de pH daalde tot ongeveer pH 5,4

FIGUUR 5.2

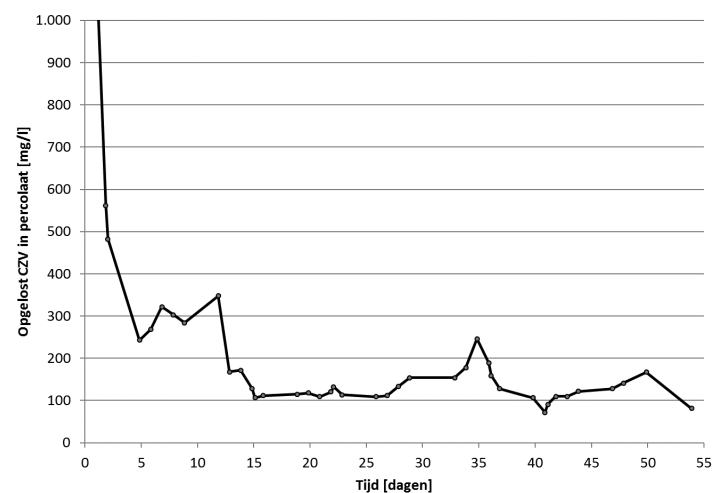
PH IN HET EFFLUENT EN PERCOLATIEDEBIET VAN REACTOR 1, HRT PERCOLAAT: 8-16 UUR



In Figuur 5.3 en Figuur 5.4 is respectievelijk de concentratie opgelost CZV in het effluent van reactor 1 en de cumulatieve CZV-conversie naar opgelost CZV weergegeven. De figuren maken duidelijk dat bij de procesomstandigheden in reactor 1 (geen buffer en geen nutriënten toegevoegd aan het percolaat) de concentratie opgelost CZV stabiliseert rond 100-150 mg/l. De CZV-omzetting is gedurende de hele periode vrij constant. In de eerste dagen lost relatief veel CZV op (3-5 g CZV/l.d.). Daarna daalt de CZV-omzetting geleidelijk naar 0,11 g CZV/l.d. Over de hele periode van 54 dagen is de gemiddelde CZV-omzetting 0,43 g CZV/l.d. In vergelijking met een actief slib systeem is dit aan de lage kant³. Uit FOSTAC-analyses en externe bepaling van vetzuren tussen dag 28 en dag 48 blijkt dat het grootste deel van de opgeloste CZV bestaat uit vluchtige vetzuren, zie Figuur 5.5.

FIGUUR 5.3

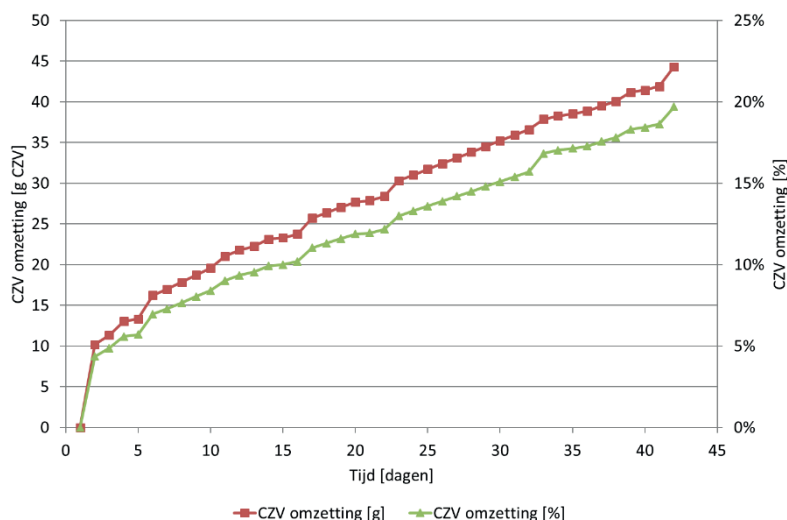
CONCENTRATIE OPGELOST CZV (MG/L) IN HET EFFLUENT VAN REACTOR 1 GEDURENDE DE KOLOMPROEF



³ Bij een CZV belasting van 0,15 kg CZV/kg DS.d. en een DS gehalte van 4 kg/m³ heeft een actief slib systeem een omzetting van 0,6 kg CZV/m³.d.

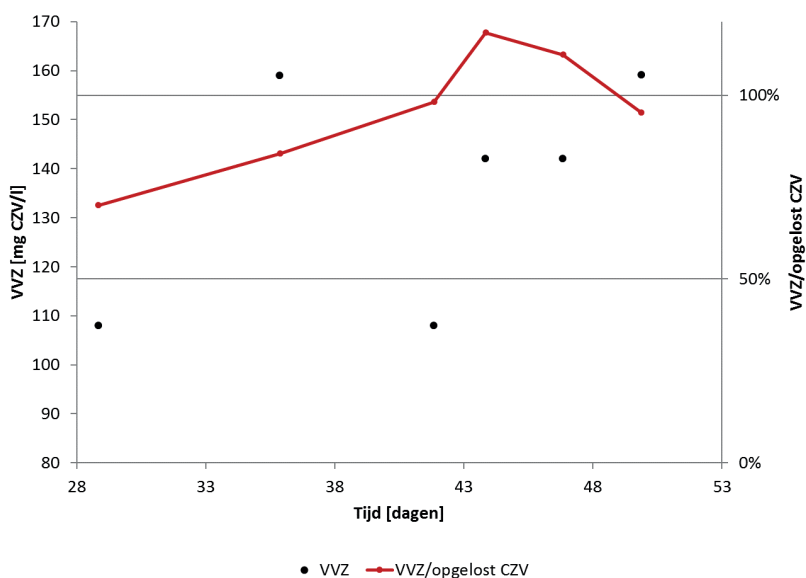
FIGUUR 5.4

CUMULATIEVE CZV-OMZETTING NAAR OPGELOST CZV IN HET EFFLUENT VAN REACTOR 1



FIGUUR 5.5

AANDEEL VLUCHTIGE VETZUREN T.O.V. HET OPGELOSTE CZV IN HET EFFLUENT VAN REACTOR 1



De nutriënten concentraties (N en P) in het effluent zijn vanaf dag 19 op verschillende dagen gemeten. Tussen dag 22 en dag 37 was het gemiddelde $\text{NH}_4\text{-N}$ en $\text{PO}_4\text{-P}$ -gehalte in het effluent respectievelijk 0,25 mg/l en 0,41 mg/l. Van dag 41 tot dag 50 was $\text{NH}_4\text{-N}$ niet meetbaar en het $\text{PO}_4\text{-P}$ -gehalte gemiddeld 0,41 mg/l. De lage concentraties ammonium en orthofosfaat in het effluent geven aan dat het systeem waarschijnlijk nutriënten gelimiteerd was wat de lage omzettingssnelheid kan verklaren. Toevoeging van nutriënten (N en P) en een fosfaatbuffer aan het percolaat zou kunnen leiden tot een hogere omzetting. Om deze reden is een tweede reactor gebouwd en in bedrijf genomen, zie hoofdstuk 5.1.2.

NB: ook micronutriënten kunnen limiterend geweest zijn doordat het zeefgoed continu werd gepercoleerd met schoon kraanwater. Of er sprake was van limitatie door micronutriënten is niet apart onderzocht.

Na dag 5.5 is de reactor geleegd en is van het restant zeefgoed dat zich nog in de reactor bevond, na homogenisatie het DS, ODS en CZV-gehalte bepaald zodat een CZV-balans kon

worden opgesteld. Tevens zijn schudproeven gedaan met het restzeefgoed om na te gaan hoeveel vetzuren hier nog uit gevormd konden worden.

TABEL 5.2

CZV- BALANS REACTOR 1 NA 54 DAGEN

Parameter	Eenheid	Waarde
CZV begin test	gram	233
CZV-opgelost effluent	gram	44
CZV-zeefgoed in kolom bij einde test	gram	114
CZV uit totaal	gram	158
Vershil in-uit	gram	75
Vershil in-uit	%	32%

Uit Tabel 5.2 blijkt een behoorlijk groot gat in de CZV-balans van 32%. Dit gat kan gedeeltelijk worden verklaard door onopgelost CZV in het effluent. Uit CZV-metingen in het effluent van reactor 2 blijkt dat de totale CZV-concentratie ongeveer 26% hoger is dan alleen het opgeloste CZV. Het verschil tussen totaal en opgelost CZV is waarschijnlijk gevormde biomassa. Als aangenomen wordt dat in het effluent van reactor 1 evenveel onopgelost CZV zat als in het effluent van reactor 2 dan is de CZV- vracht in het effluent circa 11 gram hoger (4,7% van de CZV aan het begin van de test). Op basis van het aanwezige zuurstof, nitraat en sulfaat in het ingaande percolaat kan worden berekend dat hiermee ongeveer 7 gram CZV verwijderd kan zijn door oxidatie, denitrificatie en sulfaatreductie (3% van de CZV aan het begin van de test). Als de onopgeloste CZV in het effluent wordt meegenomen in de balans en ook de verwijdering van CZV door oxidatie, denitrificatie en sulfaatreductie wordt verdisconteerd dan kan het gat in de CZV-balans worden teruggebracht tot 57 gram CZV (24%).

Gasvorming is niet waargenomen via de aangesloten gaszakken. Dit sluit de productie van methaan en waterstof niet helemaal uit omdat kleine hoeveelheden methaan en waterstof opgelost konden zijn in het effluent en daardoor niet werden gedetecteerd. Op basis van de oplosbaarheid van methaan en waterstof in water bij een temperatuur van 37 °C zou 7%-12% van de initiële CZV aan het begin van de test omgezet kunnen zijn naar methaan of waterstof. NB: als er hydrogenotrofe methanogenen aanwezig zijn dan zullen die eventueel gevormde waterstof omzetten naar methaan. Het is niet waarschijnlijk dat er tegelijk waterstof en methaan ophopen in de reactor.

Naast CZV-verwijdering door bovenstaande processen kan ook een onnauwkeurigheid in de monsternamen een rol gespeeld hebben en het gat in de CZV-balans gedeeltelijk verklaren.

5.1.1.1 SCHUDTESTEN MET HET RESTZEEFGOED VAN REACTOR 1

Omdat de verzuring van het zeefgoed na 54 dagen nog niet was gestopt en ook niet was afgevlakt, is de verzuringspotentie van het restzeefgoed dat achterbleef in reactor 1 na het stoppen van de proef, nog verder onderzocht met behulp van schudtesten. Uit deze testen bleek dat nog 13-29% van de CZV (ten opzichte van de initiële CZV in de reactor) werd omgezet in een periode van 36 dagen in aanwezigheid van een buffer en voldoende nutriënten. De omzettingssnelheid bedroeg na 36 dagen 0,2-0,4 g CZV/l.d maar steeg nog, wat duidt op het ingroeien van biomassa door beschikbaarheid van nutriënten en voldoende buffercapaciteit. Omdat de bufferende werking van de toegevoegde buffer onvoldoende was om de pH rond pH 6 te regelen, is enkele keren per week de pH gecorrigeerd door titratie met natronloog.

De schudtesten zijn zowel bij 37°C als bij kamertemperatuur gedaan. Verrassend genoeg was de omzetting bij kamertemperatuur 21-29% CZV en bij 37°C 13-17% CZV. Mogelijk gaat de verzuring sneller bij een lagere temperatuur en is afhankelijk van de temperatuur een andere flora aanwezig. Opgemerkt moet worden dat er een korte verstoring is geweest bij de warme schudtesten en gedurende een weekend de verwarming heeft uitgestaan, dit zou de lagere omzetting deels kunnen verklaren.

Belangrijkste conclusie uit de schudtesten met het restzeefgoed is dat de totale CZV-omzetting nog veel hoger is dan de 20% die is gehaald met de kolom in de periode van 54 dagen. Met een combinatie van de kolomtest en schudtesten is een totale CZV-omzetting gehaald van 33-49% in een periode van 90 dagen.

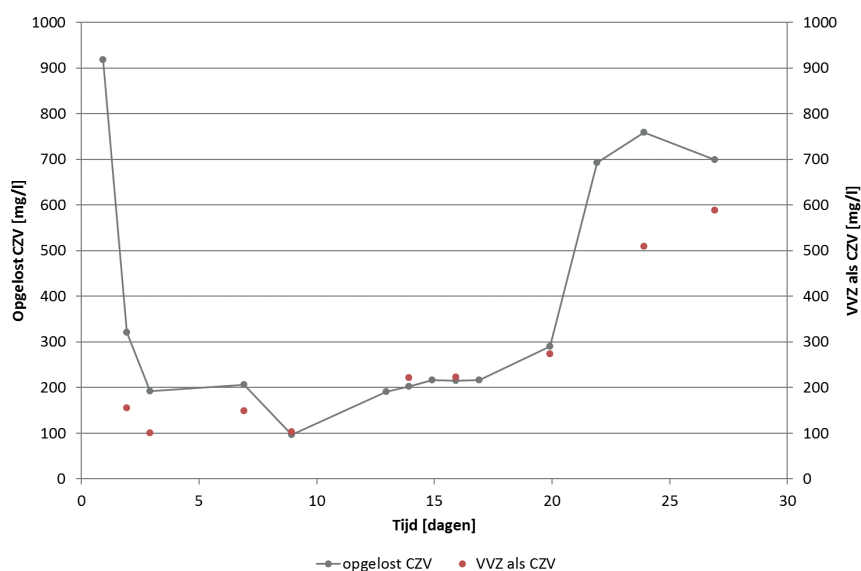
5.1.2 RESULTATEN REACTOR 2

Reactor 2 is opgestart met 86 g DS zeefgoed en een ent van koemest (42 gram). Een belangrijk verschil met reactor 1 was dat aan het percolaat 15 mM fosfaatbuffer was toegevoegd met een pH-waarde van 6,3. Tevens was ammoniumchloride (7 mM) toegevoegd om stikstoflimitatie te voorkomen. In Figuur 5.6 is het pH verloop in het effluent van reactor 2 samen met het percolatiedebiet weergegeven. Na een lag-phase van ongeveer een week zagen we een toename in verzuringsactiviteit die leidt tot een pH daling. Verhoging van het percolatiedebiet van 2 naar 4 ml/min volstond om de pH rond pH 6,0 te regelen.

Vanaf dag 20 ontstonden er net als bij reactor 1 verstoppingsproblemen waardoor de weerstand te veel opliep en het percolatiedebiet lager uitkwam. Als gevolg zakte de pH tot pH 5,0 en steeg het opgelost CZV-gehalte tot ongeveer 700 mg/l, zie Figuur 5.7.

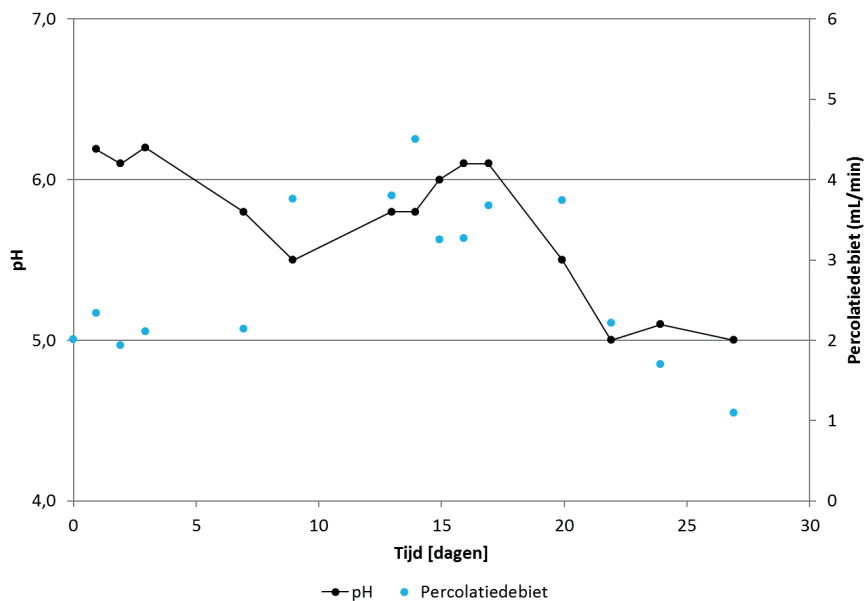
FIGUUR 5.6

PH IN HET EFFLUENT EN PERCOLATIEDEBIET VAN REACTOR 2



FIGUUR 5.7

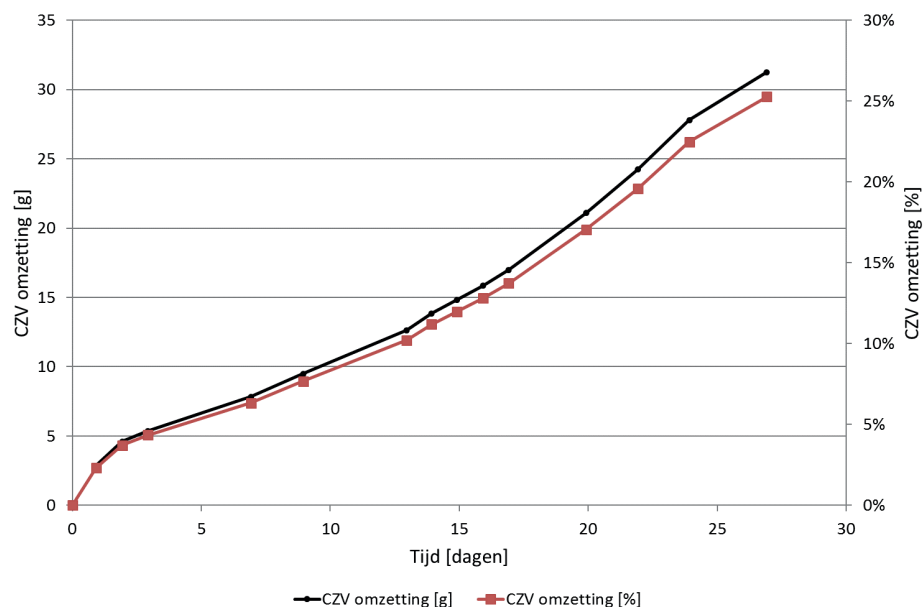
CONCENTRATIE OPGELOST CZV (MG/L) IN HET EFFLUENT VAN REACTOR 2 GEDURENDE DE KOLOMPROEF



De totale CZV-omzetting naar opgelost CZV is weergegeven in Figuur 5.8. In een periode van 27 dagen is 25,3% van de CZV in het zeefgoed omgezet in opgelost CZV. De gemiddelde omzettingssnelheid was 0,58 g CZV/l.d., 35% hoger dan in reactor 1. Het verschil wordt waarschijnlijk vooral veroorzaakt door de aanwezigheid van nutriënten. Op basis van enkele totaal CZV-metingen in het effluent aan het eind van de kolomproef bleek een verhouding CZV-tot /CZV opgelost van 1,26. Als wordt aangenomen dat deze verhouding gedurende de proef constant was dan was de CZV-omzetting in 27 dagen 32%.

FIGUUR 5.8

CUMULATIEVE CZV-OMZETTING NAAR OPGELOST CZV IN HET EFFLUENT VAN REACTOR 2

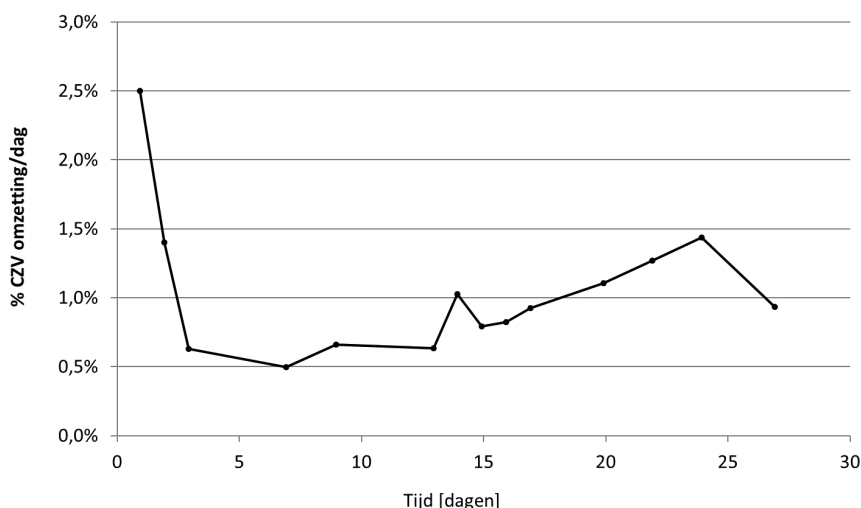


In Figuur 5.9 is de procentuele omzettingssnelheid weergegeven. De figuur laat zien dat na een beginfase waarin vrij veel CZV in oplossing gaat de snelheid terugzakt tot ongeveer 0,5%/dag. Vervolgens stijgt de omzettingssnelheid gestaag tot ongeveer 1,4% op dag 25. Daarna zakt de snelheid weer door verstopping van de reactor wat leidde tot een te laag percolatiedebiet en een pH van 5 die ruim onder het optimum ligt. De verstopping trad op bij een vergelijkbare

omzetting als in reactor 1. Kennelijk worden de vezels door afbraak op den duur zo klein dat ze gaan floteren en bovenin de reactor ophopen en leiden tot verstopping. In vergelijking met reactor 1 waarin de procentuele omzettingssnelheid stabiliseerde rond 0,3%/dag is de CZV-omzetting rond dag 25 dus bijna 5 keer zo hoog. Hierbij moet worden opgemerkt dat aan reactor 2 een twee keer lagere hoeveelheid zeefgoed is toegevoegd.

FIGUUR 5.9

PROCENTUELE CZV-OMZETTINGSSNELHEID IN REACTOR 2 (LOOPTIJD 27 DAGEN)



5.1.2.1 SCHUDTESTEN MET HET RESTZEEFGOED VAN REACTOR 2

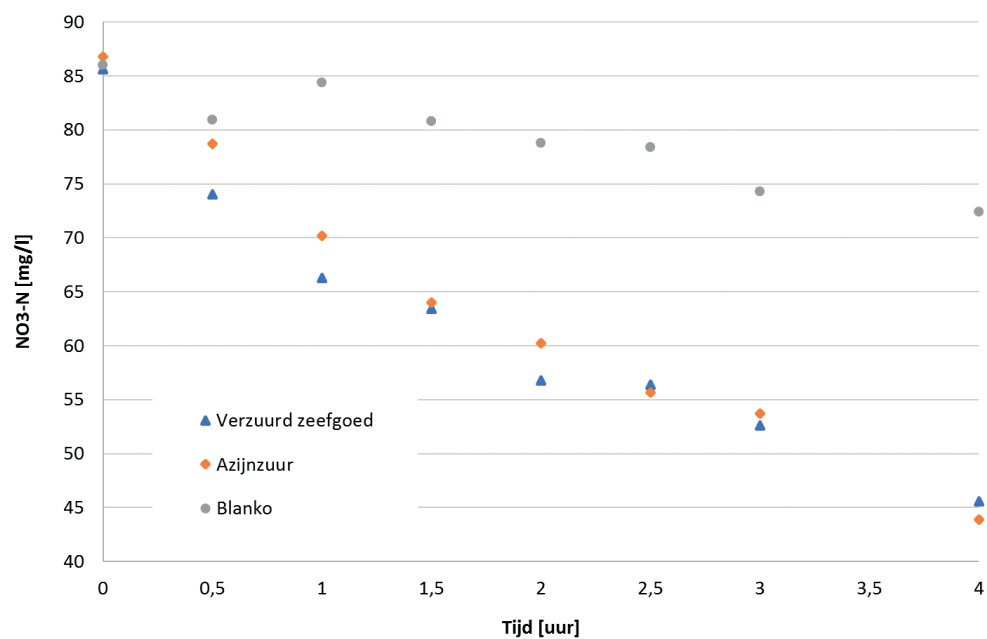
Vanwege verstoppingsproblemen is besloten om de kolomproef met reactor 2 na dag 27 te stoppen. Het zeefgoed dat achterbleef in reactor 2, na het stoppen van de test, is net als bij reactor 1 ook onderzocht op de verzuringspotentie door schudproeven te doen. Uit deze schudproeven bleek dat bij een temperatuur van 37 °C in een periode van 21 dagen nog 15-17% van het CZV werd omgezet in opgelost CZV. De totale CZV-omzetting in reactor 2 kwam hiermee uit op 42% in 48 dagen. NB: de verzuring was nog niet gestopt op dag 48.

5.2 DENITRIFICATIETESTEN

Vetzuren zijn een ideale koolstofbron voor denitrificatie. Aangezien de opgeloste CZV na verzuring van zeefgoed niet voor 100% uit vetzuren bestaat is een denitrificatietest gedaan om vast te stellen hoe goed de opgeloste CZV uit verzuurd zeefgoed is toe te passen voor denitrificatie. Onderstaande figuur geeft het resultaat van de proef weer. De gemiddelde denitrificatiesnelheid met opgelost CZV uit zeefgoed is circa 2,6 g NO₃-N/kg ds.hr tegen een snelheid van 3,0 g NO₃-N/kg DS.hr met azijnzuur. De proeven zijn gedaan bij kamertemperatuur. Productie van een C-bron uit zeefgoed zou op basis van deze proef een goed alternatief kunnen zijn voor het gebruik van methanol of azijnzuur.

FIGUUR 5.10

DENITRIFICATIE TEST MET TOEVOEGING VAN OPGELOST CZV UIT ZEEFGOED, AZIJNZUUR EN ZONDER TOEVOEGING VAN CZV



6

VERTALING NAAR DE PRAKTIJK

6.1 BENUTTING GEPRODUCEERDE VETZUREN

Afhankelijk van de procescondities kan circa 40% van de organische stof in zeefgoed worden omgezet in vluchtige vetzuren. De concentratie vetzuren is hierbij ongeveer 1-10 g CZV/l hetgeen laag is in vergelijking met commerciële producten die op de markt verkrijgbaar zijn zoals azijnzuur (70-99%), > 70 g CZV/l. Transporteren van de gevormde vluchtige vetzuren is vanwege de lage concentraties te duur en productie van vetzuren zal dus plaats moeten vinden op de locatie waar de vetzuren nodig zijn. Transport van het geperste zeefgoed is wel goed mogelijk omdat dit een hoog DS-gehalte heeft (30-40% DS)

De geproduceerde vetzuren zijn in principe te benutten voor verschillende doeleinden:

BIOPLASTICS

In het kader van de Energie en Grondstoffen Fabriek zijn vetzuren gewenst voor de productie van bioplastics (PHA). Omdat zeefgoed vrij droog materiaal is, is het transport van zeefgoed naar een locatie waar bioplastics worden geproduceerd goed mogelijk. De productie van bioplastics uit vetzuren is onderzocht in het project PHARIO (STOWA-rapport 2017-15) en bevindt zich nog in een onderzoeksfase. Om deze reden is de haalbaarheid van deze toepassing niet verder onderzocht.

STIMULEREN VAN DE DENITRIFICATIE EN BIOLOGISCHE P-VERWIJDERING

De meest voor de hand liggende toepassing van de geproduceerde vetzuren uit zeefgoed is stimuleren van de denitrificatie en biologische P-verwijdering. Dit kan door zeefgoed dat lokaal wordt geproduceerd te verzuren en de vetzuren op dezelfde rwzi te benutten of door zeefgoed van elders aan te voeren en te verzuren op de rwzi waar extra vetzuren nodig zijn.

Redenen om de denitrificatie en bio-P-verwijdering te stimuleren zijn:

1. Overbelasting van de rwzi;
2. Een te lage CZV/N-verhouding in het influent
3. Strengere lozingseisen voor stikstof en fosfaat

Ad 1. Overbelasting van de rwzi

Door met een zeef onopgelost CZV te verwijderen uit het influent ontstaat extra zuiveringscapaciteit. Om deze reden zijn er op verschillende rwzi's fijnzeven geïnstalleerd. Echter, doordat de CZV/N- en CZV/P- verhouding in het influent daalt na de fijnzeef zal er, afhankelijk van de lokale situatie, een effect zijn op de effluentkwaliteit. Door het zeefgoed te verzuren en de geproduceerde vetzuren terug te voeren naar de denitrificatietank neemt het gehalte vetzuren in het influent toe met circa 30-50% en ontstaat ruimte in de actief slibtank door een hogere denitrificatiesnelheid. De biologische belasting kan hierdoor circa 30% stijgen bij gelijkblijvende of betere effluentkwaliteit.

Ad 2. Een te lage CZV/N-verhouding in het influent

Op grote rwzi's wordt vaak slib vergist en ontwaterd wat leidt tot een retourstroom (rejec-tiewater) dat rijk is aan stikstof en fosfaat. Het hangt af van de wijze van fosfaatverwijdering (biologisch of chemisch) en het wel/niet vergisten van extern slib of de CZV/N-verhouding in het influent een probleem is voor de N en P- verwijdering. Op verschillende locaties wordt deelstroombehandeling toegepast voor N en P-verwijdering. Soms wordt ook externe koolstof bron gedoseerd. Verzuring van lokaal of extern geproduceerd zeefgoed en dosering van de vetzuren aan de hoofdstroom van het actief slibproces kan een alternatief zijn voor een deel-stroombehandeling. Het hangt van de lokale situatie af of een verzuringsreactor haalbaar is, zie ook hoofdstuk 6.4

Ad 3. Strengere lozingseisen voor stikstof en fosfaat

Bij lozing van effluent op klein gevoelig oppervlaktewater kunnen ammoniumpieken in het effluent of te hoge fosfaatgehalten nog een probleem zijn. Een nageschakeld zandfilter wordt op sommige rwzi's toegepast al dan niet met methanol dosering voor denitrificatie of metaalzout dosering voor verwijdering van orthofosfaat. Echter, de kosten van nagescha-kelde technieken (CAPEX en OPEX) zijn relatief hoog in vergelijking tot de vuilvracht die wordt verwijderd. Kosteneffectieve alternatieven voor nageschakelde technieken zijn daarom aantrekkelijk voor de waterschappen. Verzuring van zeefgoed kan zo'n alternatief zijn voor de hulpstoffen Fe en C-bron omdat het een eenvoudig concept is met lage operationele kosten.

6.2 MODELLERING EFFECT EXTRA VETZUREN OP BIOLOGISCHE P&N-VERWIJDERING

Met behulp van de modelleringssoftware SIMBA en het actief slibmodel ASM3-bioP model zijn een aantal modelleringsberekeningen gedaan om het effect van extra vetzuren op de P- en N-verwijdering te bestuderen. In een eerste modellering is een voorbeeld rwzi met een UCT-configuratie en een voorbezinktank gemodelleerd. In bijlage 2 zijn de influentgegevens en de configuratie van de rwzi beschreven.

Uit de modellering blijkt een duidelijk effect op de bio-P-verwijdering. Extra vetzuren zorgde voor een significante verlaging van de orthofosfaatconcentratie in het effluent van 0,96 mg/l naar 0,43 mg/l (25% extra vetzuren) en 0,26 mg/l (50% extra vetzuren), zie Tabel 6.1. Uit een variatie van slibleeftijd, rendement van de voorbezinktank en afvalwaterdebiet bleek dat het absolute effect van extra vetzuren het grootst was bij een laag belaste rwzi; 0,6-0,7 mg/l verla-ging PO_4 -P-gehalte in het effluent, zie bijlage 2.

Voor stikstof werd een veel minder groot effect gevonden; maximaal 0,7 mg/l daling van het N-tot gehalte (7,3 naar 6,6 mg/l). Het is niet helemaal duidelijk wat de reden van deze beperkte daling is, mogelijk zijn andere factoren limiterend voor de denitrificatie.

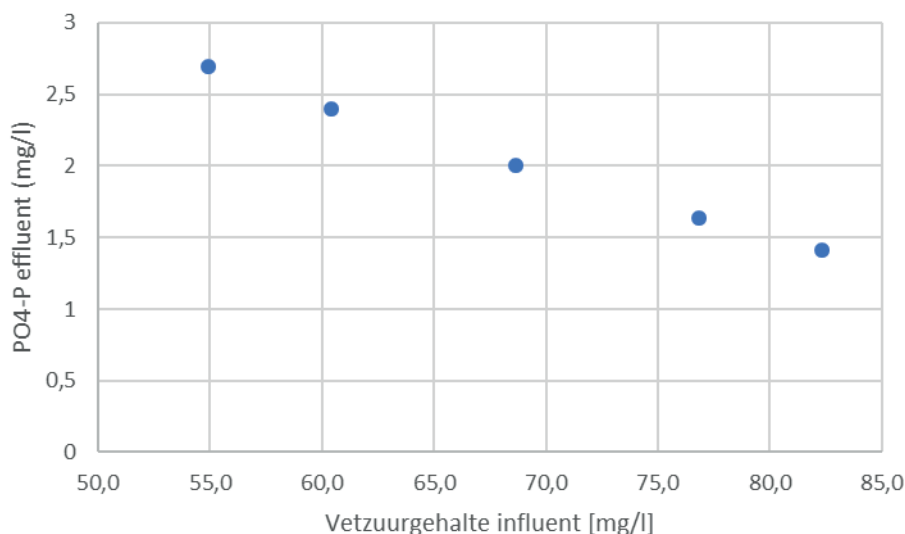
TABEL 6.1 EFFLUENT PO_4 -P EN N-TOT GEHALTES AFHANKELIJK VAN VETZUURGEHALTE IN HET INFLUENT

Influent vetzuren (na vbt) mg/l	Afvalwaterdebiet m ³ /d	Slibleeftijd dagen	Rend. Vbt %	PO_4 -P mg/l	NO_x -N mg/l	N-tot mg/l
89,5	1714	20	40	0,96	6,3	7,3
112,2 (+25%)	1714	20	40	0,43	5,9	6,9
134,5 (+50%)	1714	20	40	0,26	5,7	6,6

Omdat het influent fosfaatgehalte met 5,5 mg/l aan de lage kant was en het vetzuurgehalte met 89 mg/l relatief hoog in vergelijking met gehalten die zijn gemeten op rwzi Amsterdam-west (info Waternet) is een tweede modellering gedaan met een influent fosfaatgehalte van 8,3 mg/l en een vetzuurgehalte van 54 mg/l. Bij deze modellering bleek het effluentgehalte stikstof erg hoog (> 25 mg/l). Het volume van de denitrificatietank is daarom met een factor 1,5 verhoogd, het zuurstofsetpoint is verlaagd van 2 naar 1 mg/l en de voorbezinktank is weggelaten. Dit gaf redelijke resultaten qua effluent gehalten P en N, zie bijlage 2. Het influent vetzuurgehalte is vervolgens gevarieerd door 10-50% extra vetzuren toe te voegen aan het influent. Figuur 6.1 geeft het resultaat weer. Duidelijk is te zien dat extra vetzuren een positief effect hebben op de biologische P-verwijdering. Voor stikstof werd net als in de eerste modellering geen groot effect gevonden, zie bijlage 2.

FIGUUR 6.1

EFFLUENT FOSFAATGEHALTE AFHANKELIJK VAN INFLUENT VETZUURGEHALTE



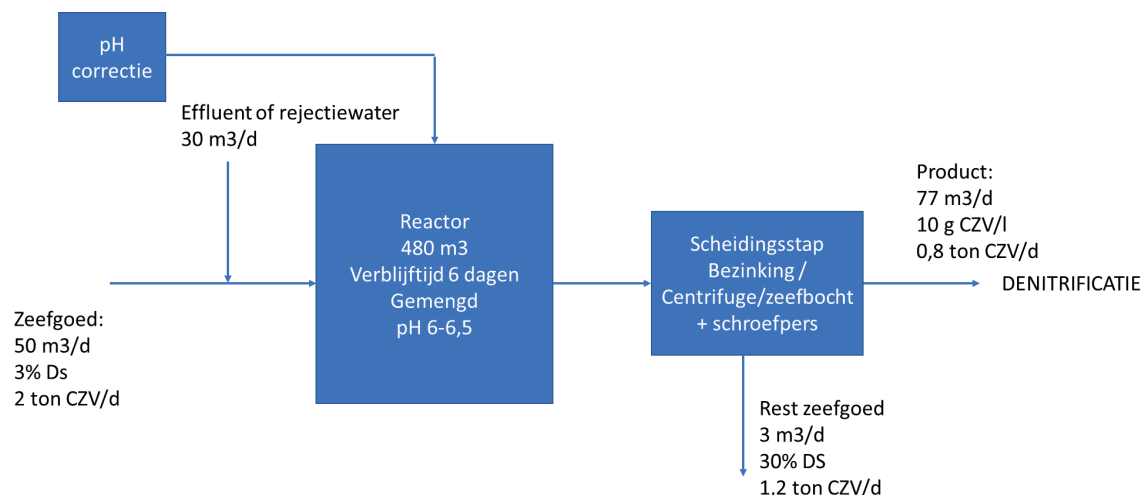
6.3 REACTORCONFIGURATIE

Onderstaand is een mogelijke reactorconfiguratie voor de verzuring van zeefgoed weergegeven. Er is uitgegaan van een CSTR waarin het zeefgoed verdund wordt verzuurd en 40% van de CZV wordt omgezet in opgelost CZV. De verblijftijd van 6 dagen is afgeleid van de CSTR-experimenten die zijn gedaan op de RUG. Gezien de korte looptijd van deze experimenten is het onzeker of een verblijftijd van 6 dagen nodig is. Mogelijk kan het zeefgoed verder worden verdund en kan een lagere verblijftijd worden aangehouden. Dit zal moeten blijken uit een pilotproef.

De pH-correctie kan op verschillende manieren worden uitgevoerd afhankelijk van de bufferende werking van het rejectiewater en de benodigde omzetting in vetzuren.

De scheiding tussen de opgeloste vetzuren en het restzeefgoed dat niet is omgezet zal eveneens nog verder onderzocht moeten worden.

FIGUUR 6.2 MOGELIJKE RECTORCONFIGURATIE VERZURING ZEEFgoed



Naast een CSTR zou ook een percolatiereactor zoals getest in dit onderzoek of een SBR-configuratie kunnen werken. De verschillende configuraties hebben voor- en nadelen. In onderstaande tabel zijn verschillende configuraties kwalitatief vergeleken.

TABEL 6.2 KWALITATIEVE VERGELIJKING VAN MOGELIJKE RECTORCONFIGURATIES VOOR VERZURING VAN ZEEFgoed

Parameter	CSTR	SBR	Percolatiekolom
CZV-omzetting	+	+	+
Afscheiding rest zeefgoed	-	+/-	+
Beheer	++	--	--
Energieverbruik	+	+	+
Ruimtebeslag	+/-	+	+
Voorkomen productinhibitie	+	-	+/-

Toelichting op de tabel:

- Met alle systemen kan in principe een goede omzetting bereikt worden mits voldaan wordt aan de goede procescondities zoals pH in de reactor.
- Bij een CSTR vindt afscheiding van het restzeefgoed extern plaats met een zeef of doekfilter. Bij een SBR gebeurt dit door bezinking en/of flotatie. In een percolatiekolom wordt het geperste zeefgoed in de kolom gehouden door een filter aan de bovenkant van de kolom. Het is nog een vraag welke techniek geschikt is om het restzeefgoed van de vetzuren te scheiden en welk scheidingsrendement nodig is. De volgende aspecten zijn onder andere van belang:
 - De (an)aerobe afbreekbaarheid van het restzeefgoed
 - Als restzeefgoed wordt teruggevoerd naar de reactor kan mogelijk een hogere omzetting worden bereikt (ontkoppeling verblijftijden)
 - Voor PHA-productie is het van belang dat het zwevend stofgehalte in het effluent van de verzuringsreactor zo laag mogelijk is.
- Een CSTR lijkt eenvoudiger qua beheer en scoort op dit aspect beter dan de andere systemen
- Alle systemen hebben een laag energieverbruik
- Het ruimtebeslag is bij een CSTR mogelijk wat groter als verdund zeefgoed wordt behandeld en er nog een externe scheidingsstap nodig is.
- Om productinhibitie te voorkomen, kan het zeefgoed worden verdund of kan gekozen worden voor het ontkoppelen van de verblijftijd van het zeefgoed en het water.

Bezinkingstesten met zeefgoed lieten zien dat een deel van de vezels slecht bezinkt en zelfs opdrijft. Dit pleit niet voor een SBR. Een percolatiekolom gaf lange tijd effluent met vetzuren en lage concentraties zwevende stof maar op den duur verstopte het filter. Filtratie van het effluent zal nog beter onderzocht moeten worden om vast te stellen wat de beste strategie is om productinhibitie te voorkomen: verdunnen of ontkoppelen verblijftijden.

6.4 BUSINESS CASE VERZURING ZEEFGOED

Voor de business case van het concept verzuring van zeefgoed is ervan uitgegaan dat zeefgoed beschikbaar is. De reden hiervoor is dat toepassing van een influentfijnzeef gebaseerd is op een aparte business case.

Zeefgoed wordt dus aangevoerd vanaf een rwzi waar een fijnzeef staat en verzuurd op de locatie waar extra vetzuren nodig zijn voor verbetering van de effluentkwaliteit. De vetzuren worden gedoseerd aan het influent of de anaerobe tank.

Drie scenario's zijn doorgerekend:

1. Verbetering van de fosfaatverwijdering in een bio-P-configuratie;
2. Verbetering van de fosfaatverwijdering in een bio-P-configuratie met nageschakeld zandfilter met chemische P-verwijdering;
3. Verbetering van de stikstofverwijdering op een rwzi met C-bron dosering op een nageschakeld denitrificerend filter.

De technologische uitgangspunten voor de business case berekeningen zijn als volgt geweest:

- Capaciteit rwzi: 150.000 ie
- Effluent P-gehalte 1,5 mg/l, doel: 0,5 mg/l
- Effluent NO₃-N-gehalte 8 mg/l, doel: 2 mg/l
- Fe dosering in actief slib: Fe:P verhouding 2 mol/mol voor extra te verwijderen fosfaat
- Fe dosering in zandfilter: Fe:P verhouding 3 mol/mol voor extra te verwijderen fosfaat
- Omzetting verzuringsreactor: 40% van organische stof in zeefgoed wordt omgezet in vetzuren
- pH correctie door kalkdosering (afkomstig van Aquaminerals)
- Stimulering bio-P-verwijdering: 20 mg vetzuur-CZV nodig voor 1 mg extra P-verwijdering
- CZV/N verhouding in denitrificerend zandfilter: 7,65

Onderstaande tabel geeft de belangrijkste uitgangspunten voor de business caseberekening weer:

TABEL 6.3 KOSTENKENTALEN GEBRUIKT IN DE BUSINESS CASE BEREKENING

Kostenpost	Kostenkental	Referentie
Afzet zeefgoed	90 euro/ton	Gemiddelde prijs slibeindverwerking
Verbruik C-bron	0,26 euro/kg CZV	Prijs methanol (alibaba.com)
Metaalzout dosering	0,8 euro/kg Fe	Mondelinge info waterschap
Kalk dosering	22 euro/ton	Aquaminerals
Elektriciteit	0,08 euro/kWh	
Bouwkosten verzuringsreactor ¹	630.000 euro (bij 800 m ³ volume)	
Opslagfactor voor investeringskosten	1,6	
Transport zeefgoed	1,5+0,088*km (euro/ton) (afstand 50 km)	
Ontwatering restzeefgoed	Voor het restzeefgoed is aangenomen dat dit met een schroefpers nog even goed te ontwateren is als het ruwe zeefgoed: 30% DS	

¹ Bij de bouwkosten zijn inbegrepen: reactor met menger, kalkdosering, afscheiding en ontwatering van het restzeefgoed na verzuring met een zeefbocht en schroefpers. De kosten zijn geraamd voor een reactor van 400 m³ en een reactor van 800 m³. Met de uitkomst van deze kostenberekening is een kostenfunctie opgesteld waarmee afhankelijk van het reactorvolume de investeringskosten kunnen worden berekend.

De resultaten van de berekeningen voor bio-P-verwijdering zijn weergegeven in Tabel 6.4.

TABEL 6.4 BEREKENING TERUGVERDIENTIJD VERZURING ZEEFGOED VOOR VERBETERING BIO-P-VERWIJDERING (1,5 MG/L NAAR 0,5 MG/L P-TOT) OP EEN RWZI VAN 150.000 I.E. MET EN ZONDER NAGESCHAKELD ZANDFILTER

		Referentie	Vetzuren	Referentie	Vetzuren
		Bio-P	Bio-P + vetzuren	Bio-P + ZF ¹	Bio-P + ZF + vetzuren
Afzet zeefgoed	Euro/j	150.000	95.000	150.000	95.000
Afzet slib		792.000	810.000	792.000	810.000
Extra slib door ijzer	Euro/j	40.000		60.000	-
Inkoop ijzer	Euro/j	40.000		60.000	-
		0			
Transport zeefgoed	Euro/j	0	10.000		10.000
Beheer vetzuren	Euro/j	7.500	15.000		15.000
Onderhoud vetzuren	Euro/j	6.000	12.000		12.000
Elektriciteit	Euro/j		3.000		3.000
Beheer ijzerdosering	Euro/j		5.000		
Onderhoud ijzerdosering	Euro/j		0		
Kalk	Euro/j		5.000		5.000
Totaal operationeel	Euro/j	1.035.500	950.000	1.062.000	950.000
Besparing	Euro/j		85.500		112.000
Investering verzuringsreactor	Euro		782.000		782.000
Investering Fe dosering	Euro	112.000			
Terugverdientijd	Jaar		8		7

¹ ZF = Zandfilter

Toelichting tabel:

Beide scenario's geven een terugverdientijd van 8 en 7 jaar. De terugverdientijd bij een nageschakeld zandfilter is iets gunstiger dan bij het scenario zonder zandfilter. Dit wordt vooral veroorzaakt door een hogere Fe:P dosering op het zandfilter⁴.

De resultaten van de business case berekening voor een denitrificerend zandfilter zijn als volgt:

TABEL 6.5 **BEREKENING TERUGVERDIENTJID VERZURING ZEEFGOED VOOR VERBETERING N-VERWIJDERING IN VOORDENITRIFICATIESYSTEEM OP EEN RWZI VAN 150.000 I.E. MET NAGESCHAKELD DENITRIFICEREND ZANDFILTER**

		Referentie	Vetzuren
		Voordenitrificatie met nageschakeld denitrificerend zandfilter	Voordenitrificatie met extra vetzuren
Afzet zeefgoed	Euro/j	344.000	217.000
Inkoop C-bron	Euro/j	138.000	
Transport zeefgoed	Euro/j		23.000
Beheer vetzuren	Euro/j		15.000
Onderhoud vetzuren	Euro/j		15.000
Elektriciteit	Euro/j		4.000
Kalk	Euro/j		13.000
Totaal operationeel	Euro/j	482.000	287.000
Besparing	Euro/j		195.000
Investering	Euro		1.032.000
Terugverdientijd	Jaar		5

Toelichting tabel

De tabel laat een terugverdientijd zien van 5 jaar. De terugverdientijd wordt naast de reductie in zeefgoed in belangrijke mate bepaald door de hoge kosten voor inkoop van C-bron.

Gevoeligheidsanalyse business case

Verskillende parameters zijn gevarieerd om het effect op de terugverdientijd te onderzoeken:

- Schaalgrootte rwzi: 100.000 ie – 200.000 ie (referentie: 150.000 ie)
- Me:P dosering waterlijn: 2-4 mol Fe/mol extra P-verwijdering (referentie: 2 mol/mol)
- Me:P dosering zandfilter: 3-5 mol Fe/mol extra P-verwijdering (referentie: 3 mol/mol)
- C-bron dosering zandfilter: 5-10 g CZV/g N (referentie: 7,65 g CZV/g N)
- Slibafzetprijs: 80-100 euro/ton (referentie 90 euro/ton)

4 NB: Als een waterschap voor de keus staat om wel of niet te investeren in een zandfilter dan is een verzuringsreactor aanzienlijk goedkoper qua investering. Nageschakelde zandfiltratie voor 150.000 ie₁₅₀ vergt een investering van circa 5 miljoen euro. Omdat nageschakelde zandfiltratie relatief duur is en waterschappen terughoudend zijn met het bouwen van nieuwe zandfilters is de vergelijking tussen vezuren van zeefgoed en een nieuw te bouwen zandfilter niet nader onderzocht.

TABEL 6.6 GEVOELIGHEIDSANALYSE BUSINESS CASE VERZURING ZEEFGOED

Parameter	Variatie	Bio-P	Bio-P + ZF	Denitrificatie + ZF
		Terugverdiëntijd (jr)	Terugverdiëntijd (jr)	Terugverdiëntijd (jr)
Schaalgrootte	100.000 – 200.000 ie	11 - 6	11 - 6	9 - 5
Me:P dosering waterlijn	2 – 4 mol/mol ¹	8 - 4		
Me:P dosering zandfilter	3 – 5 mol/mol ¹		7 - 4	
C-bron dosering zandfilter	5 – 10 g CZV/g N			9 - 5
Slibafzetprijs	80 – 100 euro/ton	9 - 7	8 - 7	7 - 6

¹ de doseerverhouding is berekend voor de extra te verwijderen fosfaat of stikstof dus niet ten opzichte van de concentratie in het influent.

Uit Tabel 6.6 blijkt dat de terugverdiëntijd snel lager wordt bij een grotere schaal richting 200.000 ie. Ook de doseerverhouding van ijzerchloride en C-bron hebben veel invloed op de terugverdiëntijd; als er in de referentiesituatie veel ijzer wordt gedoseerd dan verdient verzuring van zeefgoed zich sneller terug. Naast de economische haalbaarheid van het concept is ook de duurzaamheid van belang. In de volgende paragraaf wordt hier nog nader op ingegaan aan de hand van kengetallen voor het directe en indirecte energieverbruik van de verschillende scenario's.

6.5 GROSS ENERGY REQUIREMENT (GER) BEREKENING

De boven beschreven scenario's waarin vetzuren uit zeefgoed worden benut voor verbetering van de fosfaat- en stikstofverwijdering zijn onderling vergeleken qua GER-waarde. Voor de berekening is gebruik gemaakt van kengetallen uit het STOWA rapport over GER-waarde en milieu impactscores voor hulpstoffen in de Waterketen (STOWA-rapport 2012-06). De volgende kengetallen zijn gebruikt:

- Ijzerchloride: 16,3 MJ/kg (47 MJ/kg Fe)
- Methanol: 37,6 MJ/kg (19,8 MJ/kg CZV)
- Azijnzuur: 53,4 MJ/kg (51,1 MJ/kg CZV)
- Transport: 2,26 MJ/ton.km

De scenario's die zijn doorgerekend zijn:

1. Vetzuurdosering in plaats van ijzerdosering op een nageschakeld zandfilter (150.000 ie)
2. Vetzuurdosering in plaats van methanoldosering op een nageschakeld zandfilter (150.000 ie)

Voor beschrijving van de scenario's zie ook hoofdstuk 6.4.

NB: de vergelijking is eenvoudig gehouden en kleine verschillen in slibproductie zijn buiten beschouwing gelaten. Het gaat om een globaal inzicht in het verschil in primair energieverbruik. In onderstaande tabel is het resultaat weergegeven.

TABEL 6.7 GER BEREKENING VERZURING ZEEFGOED EN BENUTTING VETZUREN VOOR BIO-P VERWIJDERING OF NAGESCHAKELDE DENITRIFICATIE.

		Bio-P		Denitrificatie	
		ref	vetzuren	ref	Vetzuren
Transport zeefgoed	GJ/jr		188		431
Ijzerchloride	GJ/jr	2.892	0		
Methanol	GJ/jr			10.344	
Energie verzuring	GJ/jr		330		451
Totaal	GJ/jr	2.892	518	10.344	882

Uit de tabel blijkt duidelijk dat het verbruik van hulpstoffen zeer bepalend is voor het verschil in primair energieverbruik tussen de referentiescenario's en het scenario waarin vetzuren worden benut uit zeefgoed dat afkomstig is uit afvalwater. Het verschil bij een nageschakeld denitrificerend filter is erg hoog. Dit is te verklaren door de hoge methanoldoseringen die gebruikelijk zijn bij dit soort filters (CZV/N = 7,65).

Bij de vergelijking voor bio-P-verwijdering is een lagere slibproductie bij de dosering van vetzuren in plaats van ijzerchloride nog buiten beschouwing gelaten.

GER-WAARDE VETZUURPRODUCTIE

De GER-waarde van de geproduceerde vetzuren in de verzuringsreactor kan ook worden vergeleken met methanol en azijnzuur. Bij het bio-P scenario wordt in een reactor van 374 m³ 227.760 kg CZV/jr aan vetzuren geproduceerd uit zeefgoed. De energievraag die benodigd is voor het proces en transport (518 GJ/jr) geeft een GER-waarde van 2,3 MJ/kg. Dit is vele malen lager dan de GER-waarde van methanol (19,8 MJ/kg CZV) en azijnzuur (51,1 MJ/kg CZV). Het verschil wordt waarschijnlijk verklaard doordat de vetzuren in lage concentraties uit zeefgoed worden geproduceerd en direct worden benut. Er is dus geen energie nodig voor opwerking van de geproduceerde vetzuren.

Bovenstaande berekeningen geven aan dat het primair energieverbruik gerelateerd aan hulpstoffen voor fosfaat- en stikstofverwijdering aanzienlijk kan dalen als vetzuren uit zeefgoed worden benut.

7

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Uit dit verkennende onderzoek naar verzuring van zeefgoed dat wordt geproduceerd met influentfijnzeven op rwzi's worden de volgende conclusies getrokken:

SAMENSTELLING ZEEFGOED

- Zeefgoed heeft een ODS-gehalte van circa 90-95% en een CZV-gehalte van 1,4-1,8 g CZV/g ods. Het cellulosegehalte van zeefgoed is moeilijk te bepalen maar wordt geschat op 50-80% van de organische stof. De analysemethode die wordt gebruikt kan een verschil maken. Enzymatische bepaling van cellulose geeft doorgaans een cellulose gehalte van 35-50%, chemische fractionering 50-80%. Een enzymatische bepaling is wat minder intensief dan de chemische fractioneringsmethode die in andere studies is toegepast.

REACTORCONFIGURATIE

- Met een vast-bedreactor met percolatie kon in een periode van 27 dagen circa 25% van de CZV in zeefgoed worden omgezet in opgelost CZV wat voor het grootste deel (85-100%) bestaat uit vetzuren (2/3 azijnzuur en 1/3 propionzuur). Vervolgschudtesten met het rest-zeefgoed dat achterbleef in de reactor lieten een extra CZV-omzetting zien van 15-17% in 21 dagen waarmee de totale CZV-omzetting op ongeveer 42% uitkwam.
- Factoren die de maximale omzetting bepalen zijn:
 - Voor hoge snelheden pH > 6,0
 - Voorkomen CH₄ productie pH < 6,5
 - Concentratie vetzuren (inhibitie van de verzuring treedt op vanaf 4 g opgelost CZV/l en vetzuurgehaltes worden niet hoger dan 10 g CZV/l)
 - Verbliftijd > 4 dagen
 - Beschikbaarheid van nutriënten zoals stikstof en fosfaat
- Schudtesten gedurende 36 dagen bij een temperatuur van 20°C gaven gemiddeld 67% meer CZV-omzetting in vergelijking met schudtesten bij 37°C. Het is niet duidelijk wat de reden is voor dit grote verschil in omzetting.
- Bij bedrijf van een CSTR op 37°C werd een klein deel van de CZV (5%) omgezet in biogas

BENUTTING GEPRODUCEERDE VETZUREN

- De opgeloste CZV die wordt geproduceerd bij verzuring van zeefgoed is geschikt als C-bron voor denitrificatie en geeft vergelijkbare denitrificatiesnelheden als azijnzuur
- Modelleren van het effect van extra vetzuren in een rwzi laat een duidelijke verbetering zien van de bio-P-verwijdering; daling van circa 1 mg/l P naar 0,4 mg/l P bij 25% extra vetzuren. Voor stikstof was sprake van een geringe verbetering van de denitrificatie; daling van circa 1 mg/l N-tot. De geringe verbetering van de stikstofverwijdering is waarschijnlijk te wijten aan een modelinstelling.

HAALBAARHEID CONCEPT EN BUSINESS CASE

- Afhankelijk van de lokale situatie is een positieve business case mogelijk als de biologische P- of N-verwijdering wordt gestimuleerd met de geproduceerde vetzuren.
- Het grootste voordeel van verzuring van zeefgoed wordt behaald als een investering in een nageschakeld zandfilter kan worden voorkomen omdat de investeringskosten van een verzuringsreactor lager liggen en er geen chemicaliën nodig zijn voor aanvullende fosfaatverwijdering.
- In een bestaande situatie met of zonder nageschakeld zandfilter en een schaalgrootte van 150.000 ie₁₅₀ is de terugverdientijd van een verzuringsreactor voor verbetering van de fosfaat- of stikstofverwijdering ongeveer 7 jaar door besparing op chemicaliën en afzet van zeefgoed.
- Factoren die de business case beïnvloeden zijn:
 - Schaalgrootte rwzi
 - Afzetsprijs slib en zeefgoed
 - Me:P verhouding bij metaalzoutdosering aan actief slib of zandfilter
 - CZV/N-verhouding bij C-bron dosering in denitrificerend zandfilter
- Verzuring van zeefgoed moet plaatsvinden op de locatie waar de vetzuren nodig zijn, transport van de opgeloste vetzuren is niet rendabel vanwege de lage vetzuurconcentraties. Geperst zeefgoed kan tot circa 100 km worden getransporteerd om elders om te zetten in vetzuren.

DUURZAAMHEID VAN HET CONCEPT

- Door verbetering van biologische fosfaatverwijdering of denitrificatie met vetzuren uit zeefgoed kan het primaire energieverbruik dat gerelateerd is aan hulpstoffenverbruik (ijzerchloride of C-bron) fors dalen. Voor een rwzi van 150.000 ie is een daling van het primaire energieverbruik berekend van circa 2.300 GJ/jr door minder ijzerchlorideverbruik (verbeterde bio-P-verwijdering) en 9.500 GJ/jr door minder methanolverbruik (verbetering nageschakelde denitrificatie).

JURIDISCHE ASPECTEN

- Als de organische stof in zeefgoed wordt omgezet in vetzuren voor verbetering van de biologische fosfaat en stikstofverwijdering dan is een duidelijk voordeel dat er geen einde afvalstatus verkregen hoeft te worden voor het afzetten van zeefgoed.

TOEPASSINGSPOTENTIEEL

Om de voordelen van extra vetzuren uit zeefgoed op een rwzi te kunnen benutten moet er sprake zijn van een noodzaak tot verbetering van een van de volgende aspecten:

- Betere effluentkwaliteit qua stikstof en/of fosfaat
- Reductie van het hulpstoffenverbruik (metaalzouten, C-bron)
- Capaciteitswinst door snellere denitrificatie

Als een investering in een nageschakeld defosfaterend of denitrificerend zandfilter kan worden voorkomen dan is de besparing het grootst. In bestaande situaties kan een reductie in hulpstoffenverbruik en zeefgoed alleen worden terugverdiend bij een redelijke schaalgrootte van de rwzi (vanaf circa 100.000 ie)

AANBEVELING

Op basis van het uitgevoerde onderzoek en business case berekeningen wordt de volgende aanbeveling gedaan:

De verzuring van zeefgoed moet nog verder worden getest op lab- en pilotschaal zodat duidelijk wordt welke omzetting haalbaar is bij een bepaalde verblijftijd en CZV-belasting onder praktijkcondities. De meest voor de hand liggende configuratie is een CSTR met externe afscheiding van het restzeefgoed.

Aandachtspunten bij het vervolg lab- en pilotonderzoek zijn:

- Maximale concentratie vetzuren in verband met productremming,
- Minimale verblijftijd in de reactor,
- Afscheiding van het restzeefgoed na verzuring,
- Omzetting bij temperaturen $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

BIJLAGE 1

LITERATUURREFERENTIES

- Breuer, G., 2009. Recovery of cellulose from the influent waste water using fine sieves: Impact on the waste water treatment process and potentials for re-use. Delft University of Technology.
- de Vegt, O., Winters, R., 2012. Verkenning naar mogelijkheden voor verwaarding van zeefgoed, STOWA Rapport 2012-07.
- Ghasimi, D.S.M., de Kreuk, M., Maeng, S.K., Zandvoort, M.H., van Lier, J.B., 2016a. High-rate thermophilic bio-methanation of the fine sieved fraction from Dutch municipal raw sewage: Cost-effective potentials for on-site energy recovery. *Appl. Energy* 165, 569–582. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.065>
- Ghasimi, D.S.M., Tao, Y., de Kreuk, M., Abbas, B., Zandvoort, M.H., van Lier, J.B., 2015. Digester performance and microbial community changes in thermophilic and mesophilic sequencing batch reactors fed with the fine sieved fraction of municipal sewage. *Water Res.* 87, 483–493. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.027>
- Ghasimi, D.S.M., Zandvoort, M.H., Adriaanse, M., van Lier, J.B., de Kreuk, M., 2016b. Comparative analysis of the digestibility of sewage fine sieved fraction and hygiene paper produced from virgin fibers and recycled fibers. *Waste Manag.* 53, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.034>
- Gijzen, H.J., Zwart, K.B., Verhagen, F.J.M. and Vogels, G.D., 1988, High-Rate Two-Phase Process for the Anaerobic Degradation of Cellulose, Employing Rumen Microorganisms for an Efficient Acidogenesis, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 31, pp. 418-425
- Hu, Z.H., Wang, G., Yu, H.Q., 2004. Anaerobic degradation of cellulose by rumen microorganisms at various pH values. *Biochem. Eng. J.* 21, 59–62. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2004.05.004>
- Kleerebezem, R., Joosse, B., Rozendal, R., Van Loosdrecht, M.C.M., 2015. Anaerobic digestion without biogas? *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 787–801. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9374-6>
- Kras, R., 2017. D4.3 Monitoring Report Fijnzeven op rwzi Aarle-Rixtel Het effect van fijnzeven op het rwzi proces. Aarle-Rixtel.
- Ruiken, C.J., Breuer, G., Klaversma, E., Santiago, T., Van Loosdrecht, M.C.M., 2013. Sieving wastewater - Cellulose recovery, economic and energy evaluation. *Water Res.* 47, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.023>
- Winters, R., Pijlman, E., Maathuis, G., Dinkla, I., 2013. Vezelgrondstof uit zeefgoed, STOWA Rapport 2013-21.
- PHARIO Stepping stone to a sustainable value chain for PHA Bioplastic using municipal activated sludge, STOWA-rapport 2017-15, <https://www.stowa.nl/sites/default/files/assets/PUBLICATIES/Publicaties%202017/STOWA%202017-15.pdf>

- Buchauer, K., 1998, A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge. Water S. A, Vol. 24 nr 1 pag 49-56.
- Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Metcalf & Eddy, Inc., George Tchobanoglous, Franklin Burton, H. David Stensel, McGraw-Hill Education, 26 mrt. 2002 - 1848 pagina's
- GER-waarden en milieu-impactscores productie van hulpstoffen in de waterketen, STOWA-rapport 2012-06

BIJLAGE 2

RESULTATEN MODELLERING EFFECT EXTRA VETZUREN

Onderstaande tabel geeft de resultaten weer van de modellering van een UCT configuratie in SIMBA met het ASM3 bioP model. Naast de concentratie vetzuren in het influent zijn andere parameters zoals slibleeftijd, afvalwaterdebiet en rendement van de vbt gevarieerd. Ook is nagegaan welke ijzerdosering nodig is om een zelfde verlaging in P gehalte te bereiken als met vetzuren. Uit de resultaten blijkt dat het effect van extra vetzuren het grootst is als de rwzi laagbelast is (een laag afvalwaterdebiet, hoge slibleeftijd of hoog rendement van de vbt).

RESULTAAT EERSTE MODELLERING:

Influent vetzuren (na vbt)	Afvalwaterdebiet	Slibleeftijd	Rend. Vbt	PO ₄ ³⁻	NO _x	N-tot	
mg/l	m ³ /d	dagen	%	mg/l	mg/l	mg/l	
89.5	1714	20	40	0.96	6.3	7.3	Referentie
89.5 + 22.7	1714	20	40	0.43	5.9	6.9	
89.5 + 45	1714	20	40	0.26	5.7	6.6	
89.5	1714	20	40	0.43	6.3	7.3	Fe : P = 1
89.5	1714	20	40	0.26	6.2	7.2	Fe : P = 4,7
89.5	1714	22,4	40	1.18	6.4	7.3	
89.5 + 22.7	1714	22,4	40	0.55	6	6.9	
89.5	1714	17,4	40	0.66	6.3	7.3	
89.5 + 22.7	1714	17,4	40	0.3	5.9	6.9	
89.5	1200	20	40	1.32	5.5	6.4	
89.5 + 22.7	1200	20	40	0.62	4.9	5.9	
89.5	2200	20	40	0.83	6.9	7.8	
89.5 + 22.7	2200	20	40	0.39	6.5	7.5	
89.5	1714	20	60%	1.68	9	10	
89.5 + 22.7	1714	20	60%	1.04	7.6	8.6	
89.5	1714	20	30%	0.6	6	6.9	
89.5 + 22.7	1714	20	30%	0.31	5.7	6.6	

RESULTAAT TWEEDE MODELLERING:

Influent vetzuren	PO ₄	Nox	N-tot
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
54,9	2,69	9.7	11.5
60,3 (+10%)	2,4	9.6	11.3
68,5 (+25%)	2	9.5	11.2
76,6 (+40%)	1,64	9.4	11
82 (+50%)	1,41	9.3	10.9

INFLUENTSAMENSTELLING GEBRUIKT TIJDENS EERSTE EN TWEEDE MODELLERING:

Parameter	Influent 1 mg/l	Influent 1 na vbt mg/l	Influent 2 mg/l
SS	89,5	89,5	54,9
NH	36,1	35,8	64,8
NO	0	0,0	0,0
PO	5,5	5,5	8,2
Si	30	30	28,3
Xi	121,5	49,7	114,7
Xs	270,6	166,8	285,0
Xh	86,3	53,2	81,5
TSS	378	188,9	373,6
CZV	975,9	578,1	938
CZV/P	177	105	114
CZV/N	27	16	14

OVERIGE INSTELLINGEN:

Waterlijn:

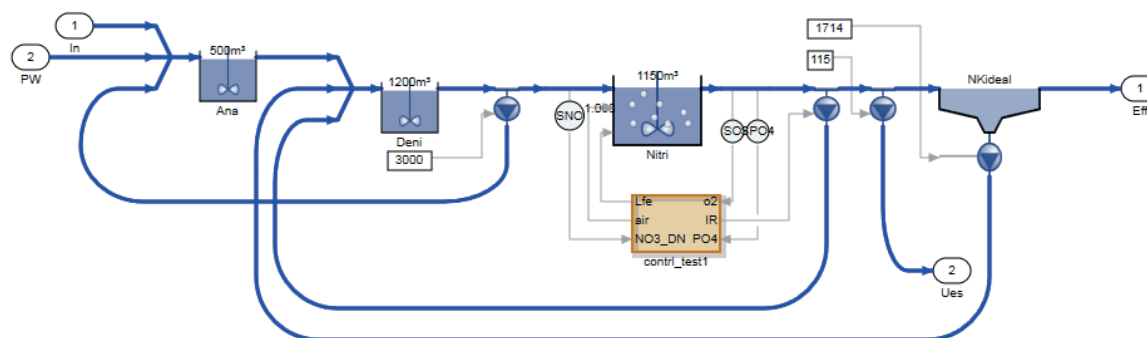
- Voorbezinktank 145 m³ (tweede modellering geen vbt)
- Anaerobe tank 500 m³
- Anoxische tank 1.200 m³ (tweede modellering: 1.800 m³)
- Aerobe tank 1.150 m³
- Ideale bezinking 100% slibretentie in nbt. Dus geen ss in effluent

Volume:

Sliblijn:

- Bandindikker 95% removal efficiency, 3% DS
- Centrifuge 95% removal efficiency, 18% DS

In onderstaande figuur is de configuratie van de waterlijn weergegeven. Recirculatiestromen zijn hierin ook opgenomen.

FIGUUR 7.1 CONFIGURATIE WATERLIJN MODEL RWZI INCLUSIEF RECIRCULATIESTROMEN

Op de nitrificatietank zitten een aantal regelingen:

- Zuurstofregeling op zuurstofsetpoint direct na de beluchting
- Recirculatie-debiet op nitraatsetpoint vlak voor de beluchting
- IJzerdosering op fosfaatsetpoint direct na de beluchting