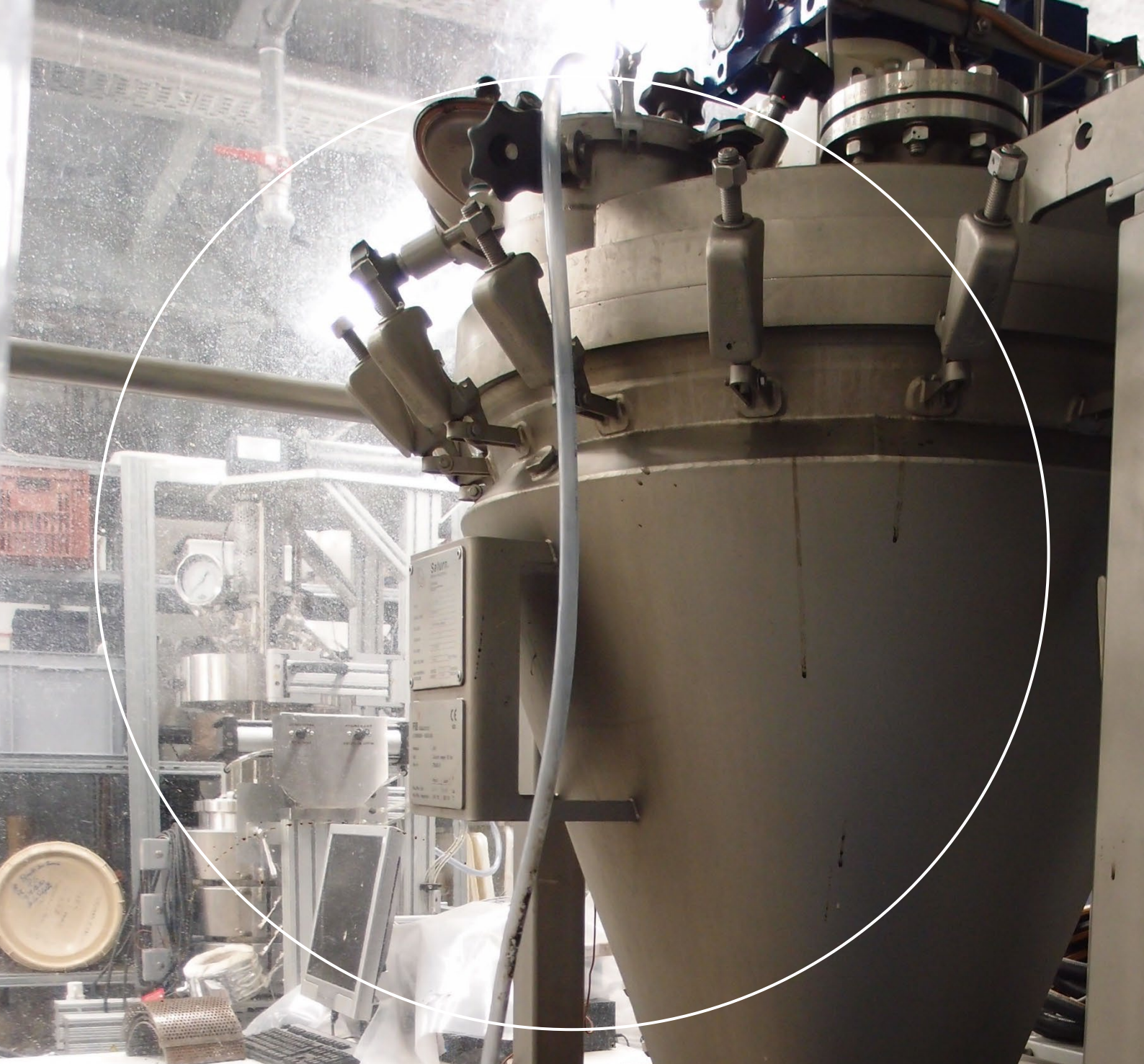




Productie van vluchtige vetzuren uit actief slib en bermgrassap

TKI-project LWV19192

Johan van Groenestijn, Tania Mubita en Roel Bisselink

OPENBAAR



WAGENINGEN
UNIVERSITY & RESEARCH

Productie van vluchtige vetzuren uit actief slib en bermgrassap

TKI-project LWV19192

Auteurs: Johan van Groenestijn, Tania Mubita en Roel Bisselink

Instituut: WFBR

Dit onderzoek is uitgevoerd door Wageningen Food & Biobased Research, gesubsidieerd door en in opdracht van het Ministerie van Landbouw, natuur en voedselkwaliteit en gefinancierd door Stowa, Waterschap Aa en Maas, Waternet, Waterschap Rijn en IJssel, AquaMinerals, Avebe, TAUW, TAUW Foundation, ChainCraft en Nobian.

Wageningen Food & Biobased Research
Wageningen, september 2022

Rapport 2367
DOI 10.18174/583097

WFBR Project nummer: 6224108200

Versie: Definitief

Reviewer: R.C. Vroon

Goedgekeurd door: J.M. Jetten

Uitgevoerd door: Wageningen Food & Biobased Research

Gesubsidieerd door en in opdracht van: het Ministerie van Landbouw, natuur en voedselkwaliteit

Gefinancierd door: Stowa, Waterschap Aa en Maas, Waternet, Waterschap Rijn en IJssel, AquaMinerals, Avebe, TAUW, TAUW Foundation, ChainCraft en Nobian

Dit rapport is openbaar

Het onderzoek zoals beschreven in dit rapport is op objectieve wijze uitgevoerd door onderzoekers die onpartijdig zijn ten opzichte van de opdrachtgever(s) en sponsor(s). Dit rapport is gratis te downloaden van <https://doi.org/10.18174/583097> of op www.wur.nl/wfbr (onder publicaties).

© 2022 Wageningen Food & Biobased Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research.

Postbus 17, 6700 AA Wageningen, T 0317 48 00 84, E info.wfbr@wur.nl, www.wur.nl/wfbr. Wageningen Food & Biobased Research is onderdeel van Wageningen University & Research.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

Inhoud

Woord vooraf	5
Management samenvatting	6
Gebruikte afkortingen	12
1 Introductie	13
1.1 Achtergrond	13
1.2 Doel van het project	13
1.3 Nieuw procesconcept	13
1.4 Dit rapport	14
2 Stand van de techniek	16
2.1 Actief slib	16
2.2 Ontsluiting van actief slib	16
2.2.1 Ontsluitingsmethoden	16
2.2.2 Ontsluiting van actief slib met loog	17
2.2.3 Ontsluiting van plantencelwanden met loog	17
2.3 Productie van azijnzuur	18
2.3.1 De fasen in anaerobe vergisting	18
2.3.2 Verzuring van actief slib en ontsluiting met loog	18
2.4 Elektrodialyseprocessen	20
2.4.1 Elektrodialyse (ED)	20
2.4.2 Elektrodialyse met bipolaire membranen (EDBM)	20
3 Ontsluiting en biologische verzuring	24
3.1 Introductie	24
3.2 Materiaal en methoden (algemeen)	24
3.2.1 Materialen	24
3.2.2 Ontsluiting met loog	24
3.2.3 Biologische verzuring	24
3.2.4 Productie van grotere batches verzuurd slib en bermgrassap	25
3.2.5 Homogenisatie van slib	26
3.2.6 Eiwitanalyse	27
3.2.7 Terminologie vluchtige vetzuren	27
3.3 Resultaten en discussie	27
3.3.1 Verkennde proeven ontsluiting met loog	27
3.3.2 Biologische verzuring	28
3.3.3 Microscopisch onderzoek	32
3.3.4 Simulatie decanter	33
3.3.5 Massaspectrometrie	33
3.3.6 Onderzoek Waternet/Opure naar vergisting van met loog ontsloten slib	34
3.3.7 Voorzetting exploratie slibleeftijden en test met andere grondstoffen	34
3.3.8 Grote batch verzuurd actief slib getest door ChainCraft	37
3.3.9 Slibhomogenisatie	37
3.3.10 Hogere verhouding acetaat/VFA	39
3.3.11 VFA-productie met niet-ontsloten actief slib	40
4 Opwerking	41
4.1 Introductie	41
4.2 Materiaal en methoden	41

4.2.1	EDBM met twee compartimenten	41
4.2.2	Screening NF-membranen	41
4.2.3	Opwerking van supernatant van verzuurd bermgrassap	41
4.2.4	Opwerking van verzuurd actief slib	43
4.3	Resultaten en discussie	43
4.3.1	EDBM met twee compartimenten	43
4.3.2	Screening NF-membranen	44
4.3.3	Opwerking van supernatant van verzuurd bermgrassap	44
4.3.4	Opwerking van verzuurd actief slib	46
5	Ontwerp en economische evaluatie	49
5.1	Ontsluiting en biologische verzuring van actief slib	49
5.1.1	Procesontwerp	49
5.1.2	Kostenschatting	51
5.2	Opwerking van verzuurd actief slib en bermgrassap	54
5.2.1	Procesontwerp	54
5.2.2	Kostenschatting	57
5.2.3	Gevoeligheidsanalyse van EDBM ontwerp	58
5.3	Totale kosten en baten	59
5.3.1	Verwerking van actief slib	59
5.3.2	Verwerking van bermgrassap	60
6	De markt voor vluchtige vetzuren	61
7	Duurzaamheid en maatschappelijke perceptie	63
8	Conclusies en aanbevelingen	64
8.1	Conclusies	64
8.2	Aanbevelingen	67
	Literatuur	69
Annex A	Tabellen ontsluiting en verzuring	71

Woord vooraf

Dit rapport is het resultaat van het TKI project (LWV19192) "Productie van fosforzuur en organische zuren uit slib van afvalwaterzuiveringsinstallaties en uit bermgras". Dit project is gefinancierd met subsidie, cash en *in kind* bijdragen van het TKI Bureau, Stowa, Waternet, Waterschap Aa en Maas, Waterschap Rijn en IJssel, Avebe, AquaMinerals, ChainCraft, Nobian, TAUW en de TAUW Foundation. STOWA was de penvoerder.

De auteurs danken de volgende personen die het project hebben gesteund met kennis, advies, sturing, materialen, experimenteel werk en studies: Cora Uijterlinde (STOWA), Chris Reijken (Waternet), in het bijzonder voor zijn studie naar de vergisting van met loog ontsloten slib en voor de levering van slib, Robert Kras (Waterschap Aa en Maas), in het bijzonder bij het ontwerpen en kostenraming van het upstream proces, Alexander Hendriks (Waterschap Rijn en IJssel), André van der Last (Avebe), in het bijzonder bij de homogenisatie-experimenten en het ontwerpen en kostenraming van het upstream proces, Martijn Bovée en Jouke Boorsma (AquaMinerals), Martijn in het bijzonder voor de marktstudie, Niels van Stralen (ChainCraft), in het bijzonder voor het testen van onze vloeistoffen voor de productie van capronzuur, Bart Zwijnenburg (Nobian), in het bijzonder voor het testen van onze vloeistoffen voor de productie van calciummagnesiumacetaat, René Tankink en Jurgen Ooms (TAUW), in het bijzonder voor het overdragen van kennis over elektrodialyse en het ontwerp van het downstream proces. De auteurs danken ook de WFBR collega's die hebben bijgedragen aan het onderzoek: Willem Drost, Martijn van Walsem, Nicole Engelen-Smit, Ronald Vroon, Raymond Creusen en Jolanda van Medevoort. Jeroen van Bon (WFBR) wordt bedankt voor zijn steun bij het acquisitieproces.



Management samenvatting

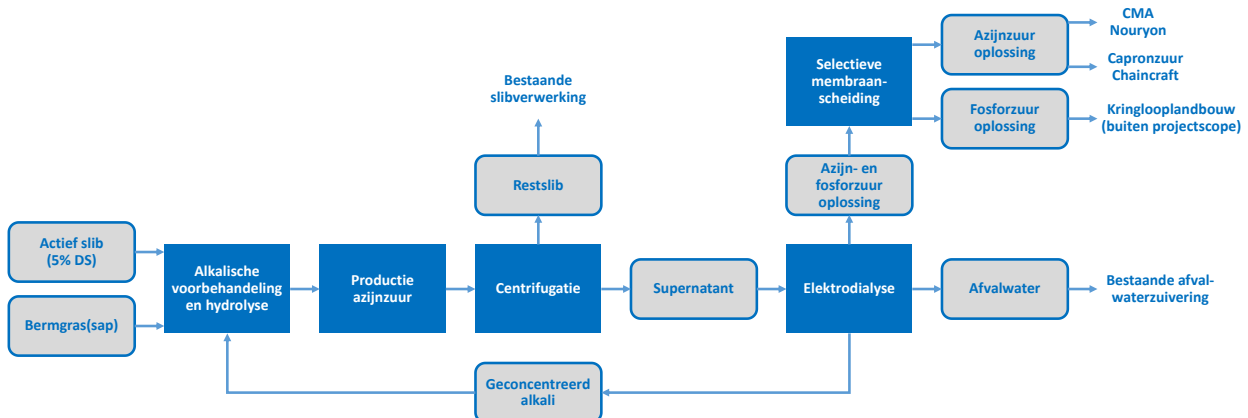
Dit rapport is het resultaat van het TKI project (LWV19192) "Productie van fosforzuur en organische zuren uit slib van afvalwater-zuiveringsinstallaties en uit bermgras". Het projectconsortium bestond uit Stowa, Waternet, Waterschap Aa en Maas, Waterschap Rijn en IJssel, Avebe, AquaMinerals, ChainCraft, Nobian, TAUW, de TAUW Foundation en WFBR.

Het probleem

Primair slib (direct uit rioolwater) en actief slib (overtollig slib en secundair slib), ontstaan bij afvalwaterzuiveringsinstallaties, zijn reststromen die nu niet effectief worden benut. Het meeste wordt vergist tot biogas (maar met een zeer lage opbrengst), ontwaterd en naar verbrandingsovens gestuurd. Deze huidige slibverwerking (ontwatering, transport en verbranding) kost € 500 - 1000 per ton droge stof (DS). Voor de waterschappen zijn deze kosten in de buurt van € 500/ton (slibindikking met decantercentrifuges) en voor sommige bedrijven kunnen deze kosten oplopen tot € 1000/ton (in geval slibindikking met bandfilters). Met een jaarlijkse omvang van 350 kton (DS) in Nederland is dat een grote kostenpost voor de Nederlandse waterschappen. Het beleid van waterschappen en veel bedrijven met een afvalwaterzuivering is er enerzijds op gericht om de kosten van afvalwaterzuivering te verlagen en anderzijds om slib in te zetten voor hoogwaardigere toepassingen zoals grondstof voor de chemische industrie. Ook het afvoeren van bermgras (240 kton DS/jaar) is een kostenpost en wegbeheerders zoeken op een vergelijkbare manier naar kostenreductie en een hoogwaardiger gebruik van hun reststroom. Nu blijft gemaaid bermgras vaak langs de weg liggen of wordt het gecomposteerd.

Oplossing: productie van waardevolle zuren

In dit project is een proces op laboratoriumschaal ontwikkeld waarbij laagwaardig slib of sap van geperst bermgras op een kostenefficiënte manier wordt omgezet in azijnzuur (in geconcentreerde oplossing). De slechte verteerbaarheid van actief slib is berucht; daarom werd het slib eerst voorbehandeld met loog om de cellen te openen en vervolgens onderworpen aan biologische anaërobe verzuring. Bij deze bioconversie diende hetzelfde loog als een titrant om de geproduceerde organische zuren te neutraliseren. Na een vaste stof/vloeistof-scheiding werd de vloeistof verder behandeld. Een concentratie van de zouten van organische zuren (carboxylaten), met behoud van neutrale verbindingen, werd uitgevoerd door elektrodialyse. Daaropvolgende elektrodialyse met bipolaire membranen maakte de omzetting van de organische carboxylaten in de organische zuren en alkali mogelijk. Het product is een mengsel van sterk geconcentreerde organische zuren met azijnzuur als hoofdproduct, waarbij de gevormde loogstroom kan worden hergebruikt in het proces voor de ontsluiting en om gevormde organische zuren te neutraliseren tijdens de biologische verzuring. Een versimpelde weergave van het proces staat in Figuur 1.



Figuur 1 Procesconcept voor productie van fosforzuur en azijnzuur uit actief slib en bermgras.

Ontsluiting en verzuring van slib

Experimenten met ontsluiting van actief slib hebben geleid tot een voorlopig beste procedure voor de ontsluiting van actief slib met loog, ook rekening houdend met kosten-aspecten: een incubatie van 24 uur

van actief slib met 4% droge stof en 7 g NaOH/L bij een pH van 12 tot 12,5 en een temperatuur van 80°C. De hoge temperaturen (80-85°C) tijdens de ontsluiting bleken vooral belangrijk te zijn bij het oplossen van stikstofhoudende verbindingen (Nkj).

De voorlopig beste procedure voor de biologische verzuring van ontsloten actief slib was een doorstroomsysteem met een slibverblijftijd (tevens hydraulische verblijftijd) van 3 dagen bij pH 8,5-9 en 35°C. Dit is gemeten in systemen met ruim 3% organische stof. Bewezen is dat deze procedure minstens 8 maanden lang tot productie en ophoping van vluchtige vetzuren leidt. Een hogere slibleeftijd dan 3 dagen kon op den duur leiden tot het verdwijnen van de ophoping van vluchtige vetzuren (VFA), waarschijnlijk door het ontstaan van een azijnzuurconsumerende methanogene flora. Biologische verzuring van actief slib was zelfs mogelijk bij pH 11, maar dan was de VFA productie lager.

In actief slib bevond zich weinig eiwit buiten de vlokken. Veel eiwit kwam vrij na ontsluiting met loog; tijdens de ontsluiting vond zeer beperkt deaminering plaats. In de biologische reactoren wordt ongeveer de helft van het eiwit afgebroken en gedeamineerd. Zonder de dosering van enzymen (protease) bleef na ontsluiting en biologische verzuring bijna de helft van de opgeloste organische stof onbenut, dus niet verder omgezet tot vluchtige vetzuren. Volgens LC-MS onderzoek had deze fractie vooral een molecuulgewicht rond de 250 Da. Dosering van 20 mg Alcalase (een protease van Novozymes) per liter slibsuspensie per dag had een positief effect op de VFA-opbrengst: er werd dan ongeveer 30% meer VFA geproduceerd, waarschijnlijk uit aminozuren die uit de gehydrolyseerde eiwitten en/of peptiden zijn vrijgekomen.

Actief slib (33,1 g OS/L, batch medio september 2021) kan na ontsluiting met loog (4% droge stof, 7 g NaOH/L, pH 12-12,5, 80°C) gevolgd door biologische verzuring (slibverblijftijd 3 dagen, pH 8,5-9, 35°C, protease) worden omgezet in gemiddeld 23,4 g opgeloste organische stof (71% van oorspronkelijke OS) met 16,6 g VFA per liter. Dus 50% van de oorspronkelijke organische stof is omgezet in VFA. Het aandeel azijnzuur (acetaat) binnen de geproduceerde VFA was ongeveer 2/3. Een poging om dit aandeel te verhogen door het werken met sterk verdund slib, de methode van Bouzas *et al.* [2007] volgend, is niet gelukt.

Ontsluiten met KOH i.p.v. NaOH bleek ook mogelijk te zijn. Zonder ontsluiting met loog wordt de helft minder VFA geproduceerd uit slib.

Biologische verzuurd actief slib kon goed worden gecentrifugeerd. Een industriële decantercentrifuge is gesimuleerd bij 4.000 g; zonder gebruik van polyelektroliet leverde dat een stevige pellet en licht troebel supernatant.

De procedures die ontwikkeld zijn voor ontsluiting en verzuring van actief slib, waren niet zomaar over te zetten op primair en uitgegist slib. Echter, de goede vervloeiing van primair en uitgegist slib (79% en 69% van de oorspronkelijke vaste organische stof; vergelijk dat met 71% bij actief slib) was belangrijk en veelbelovend. De omzetting naar VFA en vooral het tegengaan van consumptie/verdwijning van deze VFA (waarschijnlijk door de opkomst van een acetoclastische methanogene flora) moet nog verder worden ontwikkeld, wellicht door nog lagere slibleeftijden te gebruiken.

Homogenisatie kon actief slib beter ontsluiten, vooral in aanwezigheid en na incubatie met loog (pH 12,3). De combinatie loog en homogenisatie met één passage helpt het vaste residu te reduceren en het effect treedt met een sprong op ergens tussen 200 en 600 bar, waarbij dit effect op droge stof zelfs groter is dan op organische stof. De omzetting van organische stof en CZV is sterk afhankelijk van de druk: bij 1500 bar en incubatie met loog werd 87% en 93% vervloeiing gevonden van organische stof en CZV. Bij economisch realistische drukken (50-600 bar) in combinatie met incubatie met loog kon 75-80% van de oorspronkelijke organische stof worden vervloeid. Vergelijk dit met de eerder genoemde 71% omzetting van OS en met het aandeel van de organische stof dat zonder ontsluiting (loog/homogenisatie) omgezet kan worden in biogas (39%).

Proeven bij ChainCraft lieten zien dat supernatant van biologisch verzuurd actief slib goed kan dienen om middellange vetzuren te maken. Er werd geen remming ondervonden door stoffen die in het slibsupernatant aanwezig zijn.

Verzuring van bermgrassap

Bermgrassap supernatant bevatte per liter 34,1 g organische stof waarvan 13-42% eiwit was. Hiervan werd de helft tot 2/3 afgebroken tijdens een biologische verzuring. Deze biologische verzuring (hydraulische verblijftijd 3 dagen, pH 8,5-9 en 35°C) leverde 18 g VFA/L uit bermgrassap met 38,5 g OS/L. De opbrengstfactor was dus 47% VFA uit oorspronkelijke organische stof welke dicht bij de opbrengstfactor van actief slib ligt. Ontsluiting met loog gaf geen extra opbrengst en was dus niet nodig. Wel wordt loog gedoseerd als titrant in de biologische verzuring.

Opwerking van vetzuurzouten (downstream proces)

Met omgekeerde osmose konden de vetzuurzouten in verzuurd bermgrassap worden geconcentreerd. Met elektrolyse (ED) met twee compartimenten kon de stroom vetzuurzouten verder worden geconcentreerd. De vetzuren en eenwaardige kationen hoopten zich op in het concentraat. Calcium en magnesium werden afgevoerd met het diluaat en in deze opzet helaas ook geprecipiteerd in de ED-stack. Een verwijdering van twee- en driewaardige kationen en anionen voor de ED is dus noodzakelijk. Verwacht wordt dat de ED dan betere prestaties zal laten zien. EDBM (elektrolyse met bipolaire membranen) kon vetzuren en kationen grotendeels van elkaar scheiden. Er ontstond een zure stroom (Tabel 1) en een alkalische stroom.

Tabel 1 Samenstelling verzuurd bermgrassap en productstroom na opwerking.

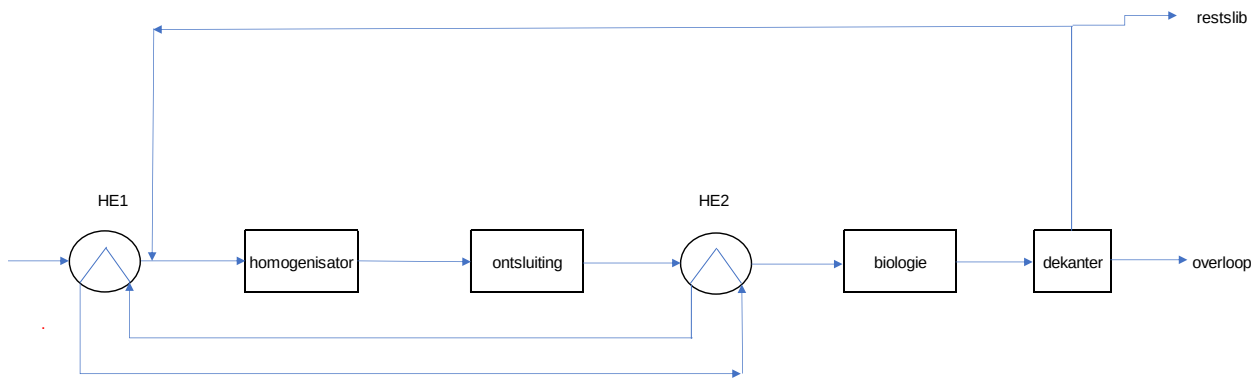
Component	Supernatant verzuurd bermgrassap	Productstroom na EDBM
Aziijnzuur en acetaat [g/L]	12	36,6
Propionzuur en propionaat [g/L]	3	7,1
Isoboterzuur en isobutyraat [g/L]	?	0,9
Boterzuur en butyraat [g/L]	4	10,0
Isovaleriaanzuur en isovaleraat [g/L]	?	0,8
Valeriaanzuur en valeraat [g/L]	?	0,8
Ca [g/L]	0,42	0,006
K [g/L]	4,5	2,2
Mg [g/L]	0,11	0,18
Na [g/L]	6,1	4,2
NH ₄ -N [g/L]	1,07	0,60
PO ₄ -P [g/L]	0,063	0,006

Ook het verzuurd actief slib is opgewerkt. Een zeer groot gedeelte van calcium en magnesium in verzuurd slib kon voorafgaand aan ED worden verwijderd door centrifugatie. Fosfaat werd gedeeltelijk afgevoerd met het ED-diluaat, gedeeltelijk geprecipiteerd in de ED-stack en een zeer klein gedeelte eindigde in de productstroom (concentraat EDBM). Slechts 8% van de aangevoerde ammonium komt terecht in het eindproduct. De rest belandt in het diluaat van de EDBM.

Ontwerp van het proces en kostenschatting

Een ontwerp voor een grote schaal installatie (10.500 ton actief slib droge stof per jaar) is gemaakt en de kosten en baten daarvan zijn geanalyseerd.

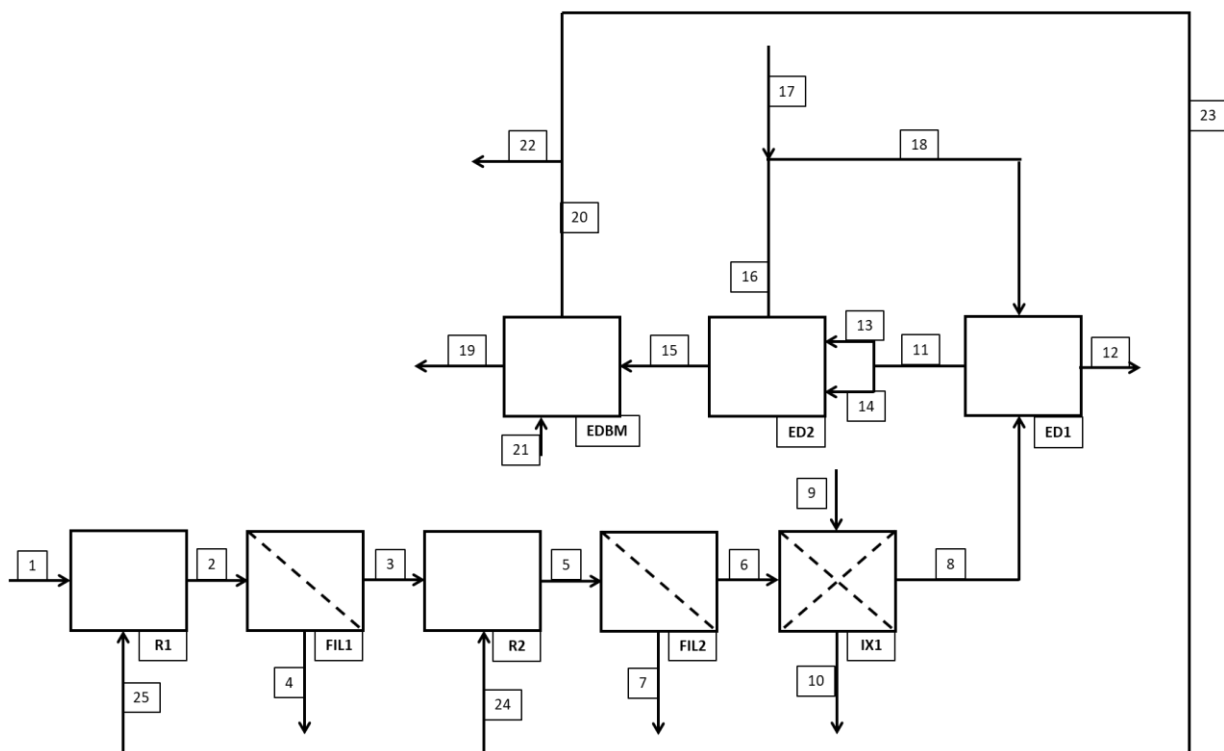
De ontsluiting en biologische verzuring (zie ook Figuur 2) bestaat uit een warmtewisselaar, stoominjectie om de passerende slibslurry op te warmen, injectieretourslib (met een menger), homogenisator (enkele passage), ontsluiting met loog (propstroom, verblijftijd 24 uur bij 80°C), warmtewisselaar, biologische reactor (verblijftijd 3 dagen bij 35°C), polyelektrolyt dosering en menger en een decantercentrifuge. De decantercentrifuge produceert het heldere supernatant dat naar de opwerking gaat en een ingedikt-slibstroom waarvan een deel wordt geretourneerd naar de ontsluiting om nogmaals behandeld te worden. Het andere deel gaat naar de slibverbranding.



Figuur 2 Flow sheet ontsluiting en biologische verzuring van actief slib (upstream gedeelte); HE: heat exchanger.

Hoewel de ontsluiting en biologische verzuring een reductie van de vaste organische stof en droge stof kan bewerkstelligen van respectievelijk 82% en 78% bij een hoge slibretourfactor, is het economisch aantrekkelijker om een lagere slibretourfactor te kiezen. De slibreducerendementen liggen dan lager: het totale systeem kan 79-82% van de VSS reduceren en 74-78% van de SS. Doordat de dekanter een spuistroom met 22% SS produceert, is de slibvolumereductie 93-95%. De droge stof van het residu slib bevat nog 70% organische stof. Dat is iets lager dan de 78-80% van het actief slib waarmee is gestart, maar is hoger dan uitgegist slib (62%) en dat betekent dat residu slib waarschijnlijk nog steeds goed verbrand kan worden.

Het voorgestelde downstream proces (zie ook Figuur 3) bestaat uit twee precipitatiestappen met filtratie, ionenwisseling, twee elektrodiolysestappen en tenslotte elektrolyse met bipolaire membranen (EDBM). Op deze manier kan volgens berekeningen een VFA-verrijkte stroom worden verkregen van 14% (140 g/L).



Figuur 3 Flowsheet van proces voor opwerking van verzuurd actief slib of bermgrassap (met R1 en R2 als precipitatiereactoren, FIL1 en FIL2 als filtratiestappen, IX1 als ionenwisseling, ED1 en ED2 als elektrodiolyse en EDBM als elektrodiolyse met bipolaire membranen).

De productstroom zal nog een kleine hoeveelheid tegenion (kation) bevatten (ca. 1 g/L), maar weinig ammonium en weinig fosfaat. Het ammonium verlaat het systeem in een spuiroom (pH 11), waardoor dit ammonium gemakkelijk kan worden teruggewonnen door strippen en absorptie. De gebruikte loog kan grotendeels worden teruggewonnen; 6% moet worden ingekocht (€ 150.000).

De investeringskosten van het upstream gedeelte voor de verwerking van 10.500 ton actief slib droge stof per jaar worden geschat op 6,4 miljoen euro. De investeringskosten van het downstream gedeelte worden geschat op 2,5 miljoen euro.

De markt voor de producten

Een marktstudie is uitgevoerd naar de afzet van een vloeistof met 14% VFA. Een dergelijke vloeistof kan op korte termijn worden gebruikt als grondstof voor de productie van groen gas en als hulpstof voor denitrificatie in afvalwaterzuiveringsinstallaties; op termijn ook als grondstof voor de capronzuurproductie en PHA-productie en als inkuilmiddel. Voor een toepassing als alternatief dooimiddel (calciummagnesium-acetaat) moet het slecht ruikende boterzuur nog verwijderd worden uit het VFA-mengsel. De waarde van het geproduceerde mengsel wordt geschat op €250-300 per ton VFA. Tegen de verwachting in leveren de chemietoepassingen niet veel meer dan de energietoepassingen. In het ontwerp voor de verwerking van 10.500 ton slib droge stof per jaar wordt jaarlijks 5.536 ton VFA geproduceerd.

Een bijkomend voordeel is dat met dit proces VFA jaarrond kan worden geproduceerd in een redelijke constante kwaliteit; dit in tegenstelling tot andere VFA-bronnen met meer seizoensinvloeden (GFT-afval, groente- en fruitresten). De afwezigheid van stikstofverbindingen en fosfaat in de VFA-productstroom maakt deze extra geschikt voor PHA-productieprocessen gebaseerd op *feast/famine* en voor gebruik als denitrificatiehulpstof in rioolwaterzuiveringsinstallaties. Ammonium komt in een aparte stroom vrij: dat kan worden gewonnen of juist weer worden geretourneerd naar de afvalwaterzuiveringsinstallatie als daar een tekort is aan stikstof (Avebe).

Kosten versus baten

De jaarlijkse kosten (afschrijving investeringen, operationele kosten van nieuwe slibverwerkingsinstallatie, afvoer residu slib) liggen voor de waterschappen dichtbij maar niet hoger dan de baten (besparing op (oude) slibafvoerkosten en opbrengst VFA). De lagere afvoerkosten vertegenwoordigen het grootste deel (77%) van de besparing. Voor sommige bedrijven bedragen de nieuwe kosten (kosten minus revenuen uit verkoop VFA) de helft van de oude slibafvoerkosten. Verdere kostenreductie zou bereikt kunnen worden door retrofitting: bestaande apparatuur die nu wordt ingezet voor de huidige slibverwerking zou ook gebruikt kunnen worden voor de nieuwe slibverwerking. Verdere procesontwikkeling en opschaling kan het proces nog verbeteren en efficiënter maken. Het ammonium is in principe vlot te winnen en kan daarmee jaarlijks in de orde van k€ 300 opleveren.

Voor de verwerking van bermgrassap kunnen enkele kostenposten geschrapt worden: homogenisatie en ontsluiting met loog komen te vervallen evenals een wamtewisselaar vanwege de kleinere warmtevraag (een optie is om helemaal niet te verwarmen). Loog is nog wel nodig als titrant in de biologische verzuring. Ook blijft er minder residu slib over na het proces. Toch zal het moeilijk zijn om de kosten te compenseren via de verkoop van VFA. Dat lukt alleen als flinke kostenreducties in de opwerkingstrein kunnen worden behaald. Ook het winnen van ammonium kan een positieve bijdrage leveren, evenals het toevoegen van protease enzymen. In onze studie naar de omzetting van actief slib naar VFA bleken de geschatte enzymkosten veel lager te liggen dan de baten uit extra VFA-productie.

Duurzaamheid en circulariteit

Het aanwenden van slib en bermgras voor het produceren van producten die nu met fossiele grondstoffen worden geproduceerd is positief. Ook het afscheiden van ammonium dat vlot kan worden teruggewonnen verhoogt de circulariteit. Echter, het door ons ontwikkelde proces gebruikt nog te veel energie: 15 miljoen kWh per jaar (stoom en elektriciteit), terwijl een toepassing van VFA als groen gas een energiewaarde van 21 miljoen kWh per jaar vertegenwoordigt. Dat is weliswaar meer dan de energie die het productieproces heeft geleverd, maar je zou wensen dat het verschil groter was.

In een gevoeligheidsanalyse is aangetoond dat dit gerealiseerd worden door de EDBM anders uit te voeren met iets meer investeringskosten of iets meer verlies van natrium, maar met lagere energiekosten en gelijkblijvende totaalkosten. In de toekomst zal de elektriciteit overigens betrokken worden uit duurzame bronnen.

De Nederlandse maatschappij, de overheid, de waterschappen en veel bedrijven streven naar een inzet van reststromen voor de productie van brandstof, chemicaliën en materialen die nu nog met fossiele bronnen worden geproduceerd. Ook een streven naar onafhankelijkheid van buitenlandse leveranciers wordt steeds sterker. Het door ons ontwikkelde proces sluit daar goed bij aan. Ons nieuwe proces lijkt niet duurder te zijn dan de huidige praktijk van slibverwerking, eerder meer kosteneffectief, en dat maakt de kans op acceptatie groot.

Aanbevelingen voor verder onderzoek

De processen dienen nog verder ontwikkeld te worden waarbij de in de huidige studie gemaakte aannames moeten worden getoetst. Een verdere ontwikkeling moet ook ideeën opleveren voor reductie van de kosten en vergroting van de baten.

Belangrijke vraagstukken in het upstream gedeelte:

- Hoeveel meer brengt het retourneren van slib op?
- Ontwateringsprestaties en gebruik van polyelektrolyet
- Effect en dosering van enzym (protease)
- Effect van dosering celwandafbrekende enzymen
- Betere VFA-productie uit primair en uitgegist slib (door andere procescondities verzuring)
- Voor- en nadelen van slibhomogenisator
- Lot van eiwit.

Belangrijke vraagstukken in het downstream gedeelte:

- Verminderen van energieverbruik, vooral van de EDBM
- Testen van in het ontwerp voorgestelde opwerkingstrein (o.a. toevoeging van precipitatiestappen en IEX met betere hars)

Meer algemene vraagstukken:

- Duurtesten t.b.v. stabiliteit van het proces, vervuilingen en ophopingen
- Meer informatie over de diverse productstromen

Vraagstukken m.b.t. verwerking van bermgrassap:

- Hoe kan het proces worden versimpeld en welke kostenreducties kunnen worden gemaakt?
- Winnen van ammonium uit bermgrassap
- Kan met dosering van protease ook extra VFA worden geproduceerd?

Een deel van deze vraagstukken kan op laboratoriumschaal worden onderzocht, maar opschalen in een continu-draaiende pilot plant geeft meer informatie. Met een pilot plant kan het effect van opschalen worden bestudeerd. Daarnaast kunnen we een continu proces ontwikkelen waarin alle unit operations betrokken zijn en waarbij kan worden bestudeerd welke ophopingen plaatsvinden via de recirculatiestromen en welke vervuilingen optreden in de membraanprocessen. Ook is er ruimte voor optimalisatie en het wegwerken van onzekerheden die zijn overgebleven in het huidige project. Voorzien is een project met een jaar laboratoriumonderzoek, gevolgd door een klein jaar ontwikkeling en bouw van de pilot plant. Deze kan dan 2 jaar worden getest op locatie van een RWZI of AWZI. Wat betreft schaalgrootte wordt voor de pilot plant een capaciteit voorgesteld van 300 liter slib (5% DS) per dag, waarvoor de grootste reactor (biologische verzuring) een volume moet hebben van 1 m³.

Gebruikte afkortingen

AWZI	afvalwaterzuiveringsinstallatie
Ac	acetaat
AEM	anion exchange membrane
AZ	azijnzuur
BCA	bicinchoninic acid assay
BPM	bipolar membrane
CEM	cation exchange membrane
CMA	calciummagnesium-acetaat
CZV	chemisch zuurstofverbruik
DS	droge stof
ED	elektrodialyse
EDBM	elektrodialyse met bipolaire membranen
EED	elektro-elektrodialyse
HE	heat exchanger
HRT	hydraulic retention time
IEX	ionenwisseling
LC-MS	liquid chromatography, mass spectrometry
Nkj	Kjeldahl stikstof
OS	organische stof
PE	polyelektroliet
PHA	polyhydroxyalkanoaat
RO	reverse osmosis
RWZI	rioolwaterzuiveringsinstallatie
SS	suspended solids
VFA	volatile fatty acids
VS	volatile solids
VSS	volatile suspended solids

1 Introductie

1.1 Achtergrond

Primair slib (direct uit riool) en actief slib (spuislib en secundair slib), ontstaan bij afvalwaterzuiveringsinstallaties, zijn reststromen die nu laagwaardig worden benut. Het grootste gedeelte wordt vergist tot biogas, gedroogd en afgevoerd naar verbrandingsovens. Deze huidige slibverwerking (ontwatering, transport en verbranding) kost € 500 tot € 1000 per ton droge stof (DS). Voor de waterschappen zijn deze kosten in de buurt van € 500/ton (slibindikking met decanter centrifuges); voor sommige bedrijven kunnen de kosten oplopen tot € 1000/ton (slibindikking met bandfilters). Deze kosten zijn zonder de investeringen en operationele kosten voor een eventuele slibgisting en biogasreiniging en ook zonder de baten van een biogasopbrengst. Met een jaarlijkse stroomomvang van 350 kton (DS) in Nederland is dat een grote kostenpost voor de Nederlandse waterschappen. Het beleid van waterschappen en veel bedrijven met een afvalwaterzuivering is er enerzijds op gericht de kosten van afvalwaterreiniging te verlagen en anderzijds om afvalwater met slib hoogwaardiger in te zetten als grondstof voor de chemie. In Nederland wordt jaarlijks 240 kton (DS) bermgras gemaaid. Afvoer van bermgras is ook een kostenpost en wegbeheerders zoeken op vergelijkbare wijze naar kostenreductie en hoogwaardiger gebruik van hun reststroom. Nu blijft gemaaid bermgras langs de weg liggen of wordt het gecomposteerd.

1.2 Doel van het project

Het doel van dit project is de ontwikkeling van een proces dat laagwaardig slib en bermgras(sap) op kostenefficiënte wijze omzet in de hoogwaardige grondstoffen fosforzuur en azijnzuur (in geconcentreerde oplossing). Daarnaast zal worden gedemonstreerd dat azijnzuur gebruikt kan worden voor productie van calcium-magnesium-acetaat (CMA, een biobased milieuvriendelijk dooimiddel) en capronzuur (een biobased gewasbeschermingsmiddel). De beoogde vernieuwing bestaat uit introductie van een proces met een aaneenschakeling van unit-operations die niet eerder in deze combinatie is gedemonstreerd: ontsluiting van biomassa met loog, fermentatieve verzuring met optimalisatie van de azijnzuuropbrengst en elektro-elektrodialyse. Naast de genoemde zuren zal hierbij ook geconcentreerd alkali worden geproduceerd.

Voor aanvang van het project lieten berekeningen zien dat de kosten van slibverwerking met beoogd innovatief proces lager zouden zijn. Daarnaast worden met de vorming van azijnzuur (een commodity), fosforzuur (terugwinning uit afvalwater en toepassing als snel beschikbaar fosfor in circulaire landbouw), CMA (een dooimiddel voor wegen dat biodiversiteit in de berm stimuleert door tweewaardige kationen) en capronzuur (een gewasbeschermingsmiddel), hoogwaardiger biobased grondstoffen geproduceerd.

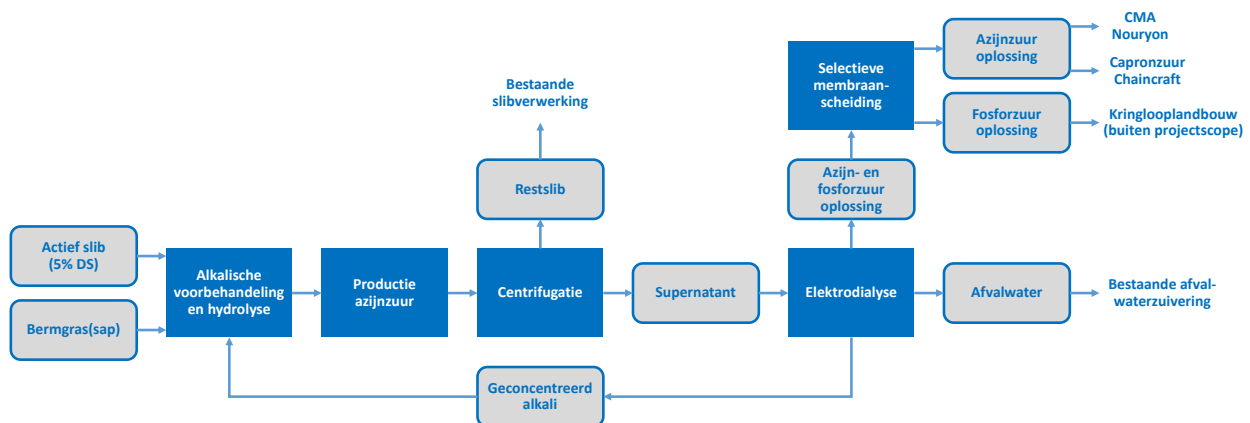
Binnen dit project zijn de volgende onderzoeksvragen geadresseerd:

- Hoeveel VFA kan geproduceerd worden uit diverse slibsoorten uit afvalwaterzuiveringsinstallaties en uit bermgrassap?
- Welke processen zijn geschikt voor de ontsluiting, biologische verzuring en opwerking?
- Is het proces economisch haalbaar?

1.3 Nieuw procesconcept

De door ons beoogde innovatie is het optimaliseren en integreren van bovengenoemde unit-operations in een bioraffinageproces voor slib en bermgras teneinde een raffinageproces te verkrijgen met een optimaal rendement. Hiertoe wordt het onderstaande procesconcept voorgesteld dat gedurende dit project is ontwikkeld (zie ook Figuur 1-1). We hebben ons gericht op het sap van bermgras dat resteert na de winning van grasvezels; voor deze vezels zijn al hoogwaardige toepassingen ontwikkeld. Slib wordt met alkali ontsloten en gedeeltelijk vervloeid in een hydrolyse reactor.

Voor bermgrassap is uitgezocht of een ontsluiting met loog wel nodig was. Vervolgens wordt een groot gedeelte van de organische stof biologisch omgezet in azijnzuur. Hiertoe wordt een bioreactor met acetogenese, met een open microbiologische systeem, gebruikt. Het eerder gebruikte loog wordt hier gebruikt als titrant voor het biologische verzuringproces. De vloeistof uit de verzuringsreactor wordt daarna gecentrifugeerd. De vaste stof wordt een paar maal gerecirculeerd en tenslotte als restslib op traditionele wijze verwerkt. De heldere vloeistof (supernatant) wordt daarna onderworpen aan elektrodialyse, waarbij de anionen (acetaat en fosfaat) een selectief concentraat vormen in het compartiment rond de anode en kationen een concentraat vormen rond de kathode. Het oorspronkelijke plan was het eerste concentraat via een selectief membraan tenslotte verder te scheiden in fosforzuur en azijnzuur. Dit azijnzuur wordt door Nouryon gebruikt voor productie van CMA en door Chaincraft om capronzuur te produceren. Fosforzuur is een bron voor makkelijk beschikbaar fosfor in de kringlooptlandbouw (buiten de scope van dit project). Het tweede concentraat vormt de alkalische recycle-stroom. In de elektrodialyse-unit wordt ook een diluaat gevormd. Deze stroom wordt als afvalwater verwerkt in een reguliere afvalwaterzuiveringsinstallatie.



Figuur 1-1 Procesconcept voor productie van fosforzuur en azijnzuur uit actief slib en bermgras.

In getallen uitgedrukt streven we de volgende rendementen en productconcentraties na. De State of the Art is dat 2/3 deel van de massa actief slib vervloeid kan worden. In dit project streven we naar 85% vervloeiing van de organische stof van slib (door ontsluiting plus fermentatie). Andere onderzoekers konden 400 g VFA (volatile fatty acids; vluchtige vetzuren) per kg slib organische stof produceren zoals nader is toegelicht in hoofdstuk 2. Wij streven naar 560 g VFA/kg organische stof, waarbij de VFA hoofdzakelijk (90%) uit azijnzuur bestaan. We willen dat bereiken door het zoeken naar juiste reactiecondities in ontsluiting en verzuring en het zorgen voor een lage waterstofspanning door het toelaten van hydrogenotrofe methanogenen. We willen de elektro-elektrodialyse zodanig inrichten dat er een azijnzuuroplossing van 80-200 g/L wordt verkregen. In het geval van uitgegist slib zal het conversiepercentage lager zijn en in het geval van primair slib en bermgrassap zullen soortgelijke conversierendementen en productconcentraties als voor actief slib bereikt kunnen worden. Voor bermgras zullen de conversiepercentages iets lager zijn (lignine breekt moeilijk af). De koppeling van ontsluiting, biologische verzuring en elektrodialyse is de innovatie.

1.4 Dit rapport

Dit rapport is bedoeld voor de consortiumleden van het TKI project (LWV19192) "Productie van fosforzuur en organische zuren uit slib van afvalwaterzuiveringsinstallaties en uit bermgras". Het kan gebruikt worden door de consortiumleden om een beslissing te ondersteunen ten aanzien van de deelname aan projecten ter verdere ontwikkeling van de VFA-productietechnologie.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat we een proces hebben ontwikkeld voor de ontsluiting van slib met loog, gevolgd door een biologische verzuring (met bacteriën en het enzym protease) en een opwerking waarin elektrodialyse een grote rol speelt. We hebben 82% vervloeiing van organische stof uit slib gerealiseerd (met homogenisator bij hoge druk, maar nog zonder protease en slibretour). De streefwaarde van 85% ligt dus binnen handbereik. Echter, het is economisch gunstiger een homogenisator bij lagere druk en een bescheiden slibretourfactor toe te passen.

We nemen dan genoegen met 79% vervloeiing van de organische stof, ten behoeve van kostenbeheersing. Er is 500 g VFA per kg slib organische stof geproduceerd; met de inzet van homogenisator en slibretour denken we 570 g VFA/kg OS te kunnen halen, iets meer dan de streefwaarde van 560 g VFA/kg OS. Van de geproduceerde VFA bestond 67% uit azijnzuur (streefwaarde is 90%). Na opwerking is een productconcentratie van 56 g/L gerealiseerd terwijl 140 g/L haalbaar is. Hiermee kan aan de streefwaarde van 80-200 g/L worden voldaan. Voor de waterschappen zijn de kosten van dit VFA-productieproces ongeveer gelijk aan de huidige slibverwerkingskosten; voor bedrijven met hoge slibverwerkingskosten bedragen deze productiekosten slechts de helft van de huidige kosten.

2 Stand van de techniek

2.1 Actief slib

Spuislib (actief slib of secundair slib) is gekozen als belangrijkste grondstof omdat een alternatieve verwerking daar een grotere noodzaak kent. Voor de valorisatie van primair slib zijn andere hoogwaardige oplossingen op komst zoals de verwaarding van zeefgoed of de conversie van primair slib naar bioaromaten. Bovendien is primair slib beter in biogas om te zetten dan spuislib. Toch is op verzoek van de waterschappen primair slib (zijdelings) meegenomen in het onderzoek om vast te stellen wat de conversierendementen zijn. Spuislib vertegenwoordigt echter een grotere uitdaging. De huidige plannen in Nederland voor de valorisatie van spuislib betreffen bovendien steeds slechts een klein deel van de slibmassa. Slib bevat maar een klein gewichtspercentage aan fosfaat, polyhydroxyalkanoaat (PHA) of alginate-like-exopolysaccharides (ALE). Winning van deze componenten kan interessant zijn, echter het grootste deel moet verder verwerkt worden waarvoor een betere valorisatiemethode wenselijk is. Voor waterschappen die de slibgisting willen behouden is uitgegist slib het materiaal waarvoor een betere oplossing moet komen. In dit project is ook deze slibsoort getest.

2.2 Ontsluiting van actief slib

2.2.1 Ontsluitingsmethoden

In Nederland wordt in vergisters ongeveer 75% van het primair en secundair slib omgezet in biogas, meestal in mengsels van de twee slibsoorten. Secundair slib (actief slib) wordt nu zeer onvolledig in biogas omgezet (30-40% van de organisch droge stof). Actief slib bestaat uit een verzameling bacteriële cellen en de oorzaak van de slechte vergisting is dat de celwanden van de bacteriën niet kapot gaan tijdens de vergisting. De celinhoud kan dan niet vrijkomen en toegankelijk worden voor de anaerobe bacteriën die daarvan biogas kunnen maken. Vandaar dat verhoging van de biogasopbrengst meestal wordt gezocht in het destabiliseren van de celwand en dat kan bereikt worden met diverse methoden. Deze methoden worden op bescheiden schaal in de praktijk toegepast. De technologieën zetten niet echt door wegens hoge kosten in relatie tot de extra biogasopbrengst en verminderde slibafvoer.

Mechanische methoden

- Hoge druk homogenisator: werkt met hoge afschuifkrachten. Het CROWN PROCESS van Siemens levert na behandeling 30% meer biogas [www.waterworld.com].
- Mechanische jet: werkt met een drukval en luchtbelletjes [Yoshino *et al.*, 2017].
- Pulse Electric Field: werkt met stroomstootjes in een pulsritme [Kopplow *et al.*, 2004].
- Ultrasonische behandeling: onhoorbaar geluid met een hoge frequentie dat de celwanden kapot trilt [STOWA, 2008].

Thermische methoden

- Veolia met Biothelis: 45 minuten verhitten bij 160°C en 8 bar [Chauzy *et al.*, 2003].
- Cambi: behandeling van 25 minuten bij 165°C wat resulteert in inzetting van 50-65% van de organische stof in slib naar biogas [www.conferences.aquaenviro.co.uk].
- SUSTEC (part of DMT) met TurboTec: leidt tot 20-50% meer biogas [www.dmt-et.com].
- Let LIMUS Verfahren: werkt bij 130°C [www.limus.de].
- Eliquo met Lysotherm proces: slib wordt 1 uur verhit bij 140-175°C en 5-10 bar [persoonlijke communicatie met Bert Geraats van Eliquo].

Biologische methoden

- Het toevoegen van enzymmengsels [Wawrzynczyk *et al.*, 2007].

- Toevoegen van chelatoren zoals EDTA die calcium uit de celwanden haalt [Nguyen *et al.*, 2014].
- Oxidatie met ozon [Lu, 2016].

2.2.2 Ontsluiting van actief slib met loog

Loog verzeep de lipidenlagen van celwanden, lost bepaalde polysachariden op en denatureert en hydrolyseert eiwitten. Onze ontsluiting met loog bouwt voort op de bemoedigende bevindingen van Xu *et al.* [2014] die bij pH 10 44% slibsolubilisatie verkregen, Yang *et al.* [2014] die met loog 66% slibsolubilisatie hebben gerealiseerd en Kim *et al.* [2013] die met een thermo-alkalische ontsluiting 78% slibdesintegratie verkregen met als resultaat 74% meer methaanproductie in de slibvergister. In de VS is door het bedrijf CNP het PONDUS proces ontwikkeld voor de alkalische ontsluiting van actief slib. Het proces werkt met 0,88 g NaOH/L, een temperatuur van 68°C en een reactietijd van 2,5 uur en wordt gevolgd door een methaangisting. In de VS en Duitsland zijn recentelijke enkele full scale installaties gerealiseerd. Met de ontsluiting en de methaangisting wordt een reductie van de organische stof bereikt die in een installatie in de VS in 2017 heeft gefluctueerd tussen 60% en 70% [<https://www.mi-wea.org>].

De meeste onderzoekers konden dus ongeveer 2/3 deel van de organische stof oplossen. Dat moet wel gepaard zijn gegaan met het openbreken van de celwanden, iets wat in een normale slibgisting nauwelijks gebeurt. Het actief slib bevat componenten die, na eenmaal te zijn opgelost, vlot kunnen worden omgezet door bacteriën. Het gaat dan om kleine eiwitfragmenten, peptiden, aminozuren, oligosachariden, en niet te lange vetzuren. Ook het niet-opgeloste gedeelte, zoals celwandfragmenten, is door de behandeling met loog beter toegankelijk geworden voor de extracellulaire enzymen van de micro-organismen in de verzuringsreactor. Met loog kunnen complexe biopolymeer-structuren worden verzwakt en ontsloten voor enzymen. Er is in de wereld (en bij WFBR) ruime ervaring met de ontsluiting van lignocellulose (stro, gras) met loog. Het feit dat met loog ook de celwanden van bacteriën en algen kapot gaan duidt hier ook op. Andere onopgeloste deeltjes zijn korrels met reservestoffen zoals polyfosfaat, glycogeen en PHA. Dit zijn alle verbindingen die door micro-organismen kunnen worden afgebroken. Dus als naast het eerder genoemde opgeloste deel (2/3 deel) ook nog een flink deel van het onopgeloste materiaal toegankelijk is geworden voor anaerobe afbraak kunnen we de gewenste 85% conversie halen, wat betreft de organische stof. De anorganische stof zal zich ook verdelen over een oplosbaar deel (zouten die vrij komen uit de cellen), een onopgelost en onafbreekbaar deel (zand, klei, geprecipiteerde zouten) en een onopgelost en afbreekbaar deel (polyfosfaat). In het onderzoek zullen we de condities vaststellen waaronder maximale solubilisatie plaats kan vinden. Hier is 85% solubilisatie ook niet uitgesloten.

2.2.3 Ontsluiting van plantencelwanden met loog

Actief slib bestaat niet alleen uit bacteriën, maar ook uit niet verteerd plantenmateriaal, vooral lignocellulose in celwanden. Primair slib bevat juist veel van dit materiaal. Voor de ontsluiting van lignocellulosehoudende biomassa is een twintigtal methoden ontwikkeld. Het doel is om het lignocellulosecomplex (cellulose, hemicellulose, lignine) zodanig te verzwakken dat het toegankelijk wordt voor enzymen. Dit kan langs vele wegen worden bereikt, zoals het gebruik van een hoge temperatuur, een lage of hoge pH, een explosie (stoomexplosie), met oxiderende chemicaliën en met schimmels. Alkalische ontsluiting is gebaseerd op het verbreken van de binding tussen lignine en cellulose. Veel onderzoek naar de alkalische ontsluiting van lignocellulosehoudende biomassa is uitgevoerd met calciumhydroxyde omdat dit goedkoop is en ook nog kan worden teruggewonnen. Maas *et al.* [2008] hebben tarwestro met calciumhydroxyde (13 g/L) ontsloten in een reactie die 16 uur duurde bij 85°C. Vervolgens is het materiaal toegevoegd aan een bioreactor met enzymen en een reinculture van melkzuurbacteriën. Zestig procent van de polysachariden kon worden omgezet in oplosbare producten (vooral melkzuur). Bakker *et al.* [2008] konden zelfs 90% van de polysachariden in tarwestro omzetten in monosachariden na een ontsluiting met loog gevolgd door enzymatische hydrolyse. Park *et al.* [2012] hebben rijststro en gerststro met een oplossing van 15% ammoniak ontsloten en vervolgens met enzymen gehydrolyseerd. De polysachariden konden voor 90% worden gehydrolyseerd. Zonder de ontsluiting was de hydrolyse slechts 30%. Chen *et al.* [2013] lieten 0,088 g NaOH per g maisstro in een waterige oplossing 102 minuten reageren bij 74°C gevolgd door een enzymatische hydrolyse. Dit was voldoende om 91% van de glucose als monosacharide te winnen en 80% van het xylose.

Door veel onderzoekers wordt gesteld dat NaOH het effectiefs is in ontsluiting, direct gevolgd door KOH, zowel voor gras als voor slib. In ons plan is het gebruik van NaOH geen bezwaar omdat het wordt teruggewonnen. Ook het winnen van KOH uit de biomassa hoort tot de mogelijkheden. We kunnen het ons ook permitteren de loogconcentratie in de ontsluiting flink hoog te maken. We hebben immers ook veel loog nodig voor de neutralisatie van de geproduceerde zuren in de fermentatiestap. In geen van de bestudeerde onderzoeken wordt onderzocht wat de aard is van het onoplosbare materiaal na de ontsluiting of na de gecombineerde ontsluiting/fermentatie. Dat zou namelijk een aanwijzing kunnen leveren hoe het rendement nog verder kan worden opgeschroefd. Als dat bijvoorbeeld vooral geprecipiteerd eiwit is, kunnen er maatregelen worden genomen om ook dat te hydrolyseren.

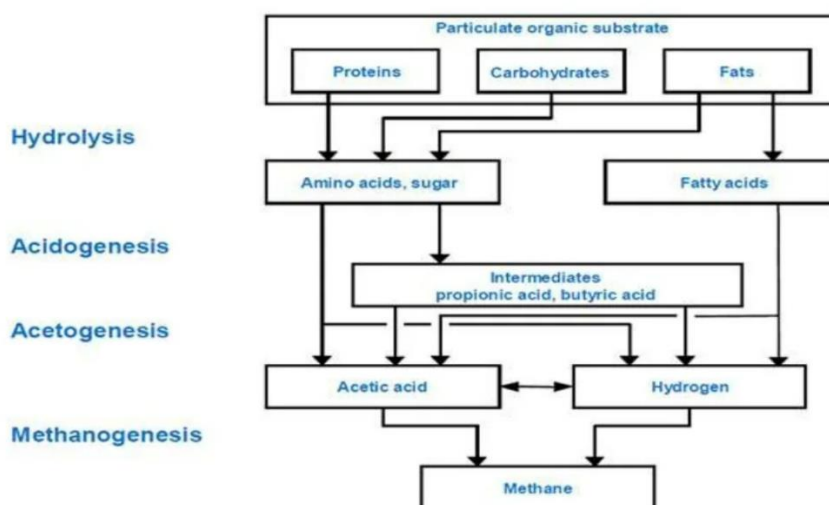
2.3 Productie van azijnzuur

2.3.1 De fasen in anaerobe vergisting

Bijna alle celcomponenten (eiwitten, lipiden en polysachariden) kunnen worden omgezet in biogas. Hier zijn vier stadia, alle biologische processen, bij betrokken:

1. Hydrolyse waarin biopolymeren tot monomeren worden omgezet;
2. Acidogenese waarin deze monomeren worden omgezet in organische zuren, alcoholen, kooldioxide en waterstofgas;
3. Acetogenese waarin organische zuren en alcoholen worden omgezet in azijnzuur, kooldioxide en waterstofgas;
4. Methanogenese waarin azijnzuur wordt omgezet in methaan en kooldioxide (door acetoclastische methanogenen) en waarin kooldioxide en waterstofgas in methaan wordt omgezet in (door hydrogenotrofe methanogenen).

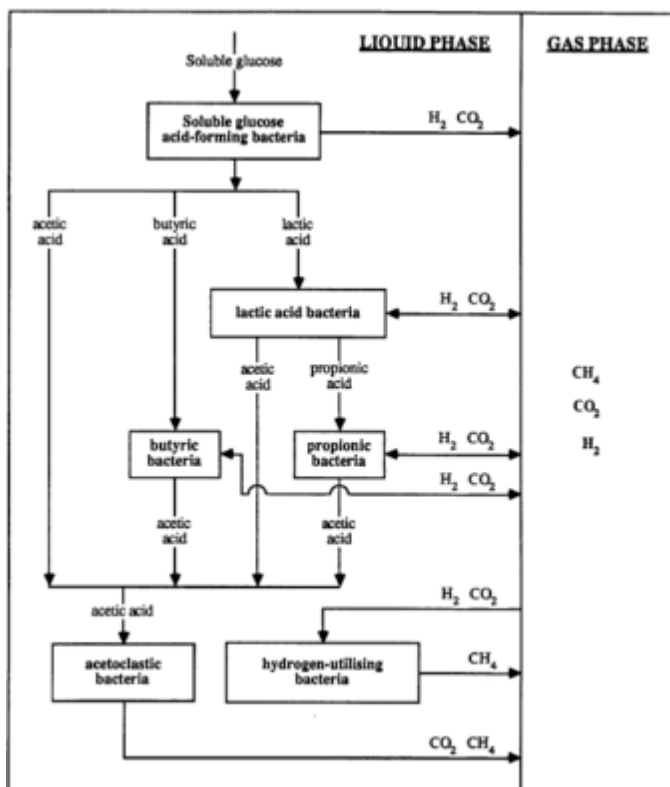
Deze stadia zijn schematisch weergegeven in Figuur 2-1 en Figuur 2-2.



Figuur 2-1 Stadia in anaerobe gisting.

2.3.2 Verzuring van actief slib en ontsluiting met loog

Recentelijk hebben enkele onderzoekers gerapporteerd over de ontsluiting van actief slib met loog, gevolgd door een fermentatie. Ma *et al.* [2016] hebben eerst ontsloten met loog en vervolgens een fermentatie uitgevoerd bij neutrale pH en 35°C in aanwezigheid van een methaanvormingsremmer. Zij vonden 240 mg VFA per g slib organische stof, waarbij 57% van de VFA (volatile fatty acids) bestond uit azijnzuur. Ook hebben zij een fermentatie uitgevoerd bij pH 10 en 35°C zonder een voorafgaande ontsluiting. De resultaten waren vergelijkbaar. Yang *et al.* [2014] hebben eerst ontsloten met loog en vonden 66% solubilisatie. Dit werd gevolgd door fermentatie in een continue volledig gemengde reactor waarin 356 mg VFA per gram organische zwevende stof werd gevormd, waarvan 40-60% azijnzuur.



Figuur 2-2 Stadia in anaerobe vergisting van suikers.

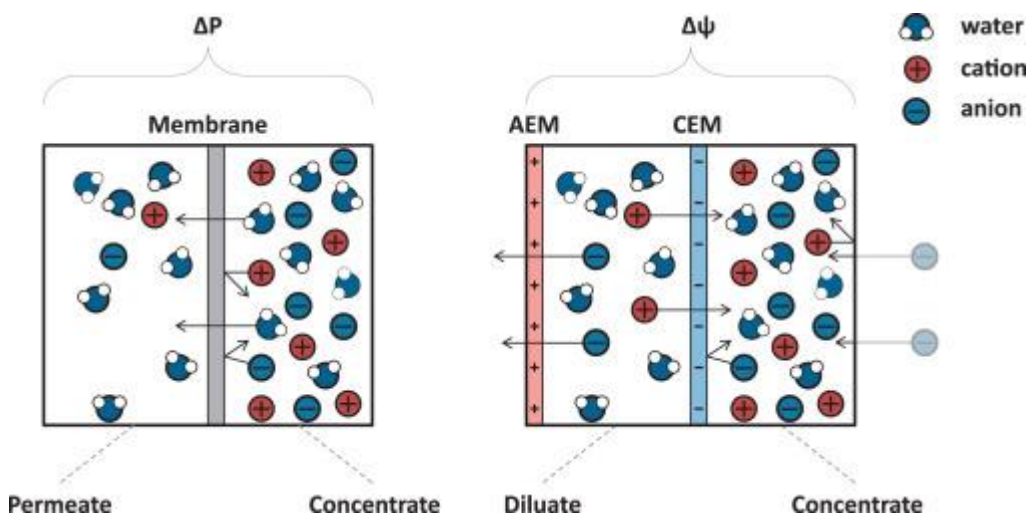
We willen zoveel mogelijk VFA uit slib en we willen de mogelijkheid hebben de samenstelling van het vetzuurmengsel te sturen, vooral in de richting van meer azijnzuur. We willen daarom de methaanvorming uit azijnzuur voorkomen, maar de methaanvorming uit waterstof en CO₂ toelaten. Door de lage waterstofspanning die dan ontstaat wordt de azijnzuurvorming gestimuleerd. Tegelijkertijd moeten de condities geschikt zijn voor acidogenese en acetogenese. Ten eerste willen we onderzoeken bij welke condities dat het beste kan worden gerealiseerd, maar een goed startpunt vormen de ervaringen van andere onderzoekers. Hierbij kan gebruik worden gemaakt van de verschillen tussen hydrogenotrofe methanogenen en acetoclastische methanogenen. Een lage slibleeftijd en een hoge pH lijken gunstig. Zo hebben Huang *et al.* [2015] laten zien dat bij de verzuring van synthetisch afvalwater bij een lage pH de hydrogenotrofe methanogenen het laten afweten en dat daardoor de concentratie azijnzuur wordt verlaagd. Een lage slibleeftijd was gunstig voor de ophoping van azijnzuur. Populatie-analyse liet zien dat dan vooral hydrogenotrofe methanogenen aanwezig waren en weinig acetoclastische methanogenen. Bouzas *et al.* [2007] laten zien dat bij de verzuring van primair slib een VFA compositie kan worden gehaald met een aandeel van 95% azijnzuur en dat een lage slibleeftijd (deeltjesverbijftijd) gunstig is voor een hoge VFA opbrengst wat te maken heeft met een lage waterstofspanning. Mengmeng *et al.* [2009] hebben de verzuring van actief slib bestudeerd in bioreactors met pHs van 8 tot 11. Lopend van 8 naar 11 werd steeds minder methaan gevormd en steeds meer VFA; productie van VFA was zelfs mogelijk bij pH 11. Remming van de methaanproductie en stimulering van de ophoping van VFA bij hoge pH (9) is ook gevonden door Khiewwijit *et al.* [2015] met rioolwater. Een bijkomend voordeel van de hoge pH was de betere hydrolyse van eiwitten. Chen *et al.* [2007] hebben een thermofiele fermentatie van slib uitgevoerd bij pH 8,9 en vonden geen methaanvorming, wel VFA productie (423 mg VFA-CZV/ g organische zwevende stof).

In ons project beogen we meer dan 560 mg VFA per gram organische stof te bereiken.

2.4 Elektrodialyseprocessen

2.4.1 Elektrodialyse (ED)

Het elektrodialyseproces (ED) maakt gebruik van een elektrische potentiaalgradiënt over een stapel alternerende kation- en anion-uitwisselingsmembranen. Kation-uitwisselingsmembranen (CEM's) hebben gefixeerde negatief geladen groepen waardoor transport van kationen mogelijk is, terwijl anion-uitwisselingsmembranen (AEM's) gefixeerde positief geladen groepen hebben, waardoor het transport van anionen mogelijk is. Beweging van kationen en anionen zijn tegengesteld aan elkaar binnen een elektrische potentiaalgradiënt ($\Delta\psi$). Het plaatsen van kation- en anion-uitwisselingsmembranen tussen deze potentiaalgradiënt creëert compartimenten die zijn uitgeput en verrijkt met ionen, die dus verdunnen en concentreren (Figuur 2-3). Het werkingsprincipe van elektrodialyse verschilt met nanofiltratie in respectievelijk iontransport en watertransport door het membraan. In tegenstelling tot nanofiltratie gaat bij elektrodialyse dus niet de bulk van het water door het membraan.



Figuur 2-3 Principe van nanofiltratie (links) en elektrodialyse (rechts).

Binnen ED bestaat één celpaar uit een CEM en AEM en een verdunnings- en een concentratiecompartiment, waarbij een elektrodialyse-stack zelfs 600 celparen kan hebben. Bovendien kan vervuiling van de ion-uitwisselingsmembranen worden geminimaliseerd door gebruik te maken van een polariteitsomkeringstechniek zoals gepubliceerd door WFBR projectteamlid Roel Bisselink [Bisselink *et al.*, 2016]. Biofouling vindt alleen plaats aan de aanvoerzijde van de elektrodialyse. Aan de andere kant van het membraan is het milieu te extreem voor groei van biofilms. Deze biofouling kan op de gebruikelijke manier met schoonmaakmiddelen (zoals loog, zuur en hypochloriet) worden gecontroleerd. Bij elektrodialyse gaat niet de bulk van het water door het membraan, wat het minder gevoelig maakt voor vervuiling.

2.4.2 Elektrodialyse met bipolaire membranen (EDBM)

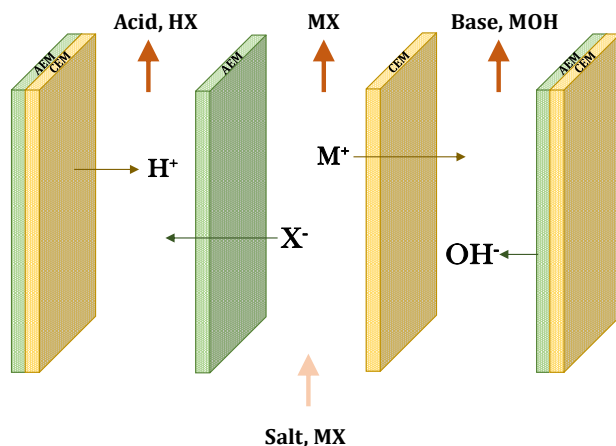
Elektrodialyse met bipolaire membranen (EDBM) wordt reeds gebruikt voor de productie van organische zuren (uit oplossingen van het zout). Het wordt in de literatuur beschreven en er bestaan commerciële installaties die al meer dan 20 jaar in bedrijf zijn. Er bestaan twee belangrijke varianten (opgebouwd uit bipolar membranen (BPM), cation exchange membranes (CEM) en anion exchange membranes (AEM)):

- EDBM met twee compartimenten: BPM – CEM – BPM
- EDBM met drie compartimenten: BPM – CEM – AEM – BPM

Het BPM bestaat uit twee lagen, een kation-uitwisselingslaag en een anion-uitwisselingslaag. Ionen kunnen een BPM niet passeren, maar op het grensvlak tussen de twee lagen kunnen wel protonen en OH⁻ gevormd worden. Een BPM kan meer dan 25.000 uur meegaan en een CEM meer dan 15.000 uur.

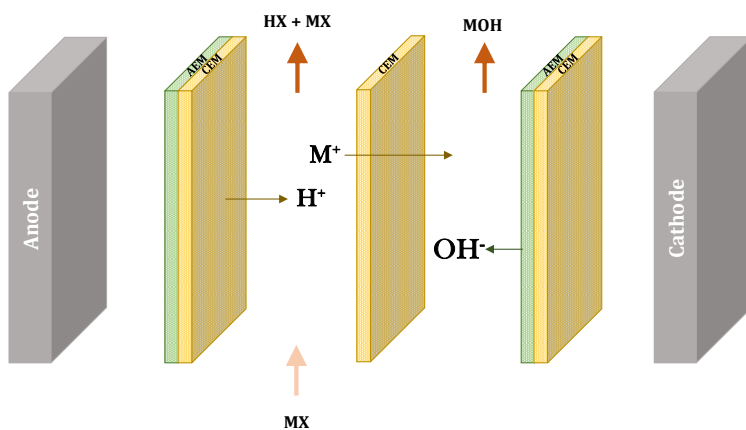
In Figuur 2-4 staat een schema van EDBM met drie compartimenten voor de winning van zuur en loog uitgaande van een ingevoerd zout. Geheel links bevindt zich nog een anode en geheel rechts een kathode.

De vetzuurzouten worden ingevoerd in het middelste compartiment. Door het elektrische veld migreren de anionen (acetaat bijvoorbeeld) naar het linker compartiment en tegelijkertijd ontstaan in dat compartiment protonen. Er wordt dus o.a. azijnzuur opgehoopt in dat compartiment. De kationen (natrium bijvoorbeeld) gaan naar het rechter compartiment, waarin ook OH^- wordt geproduceerd. Dat compartiment bevat de teruggewonnen loog.



Figuur 2-4 EDBM met drie compartimenten voor de winning van zuur en loog uitgaande van een ingevoerd zout.

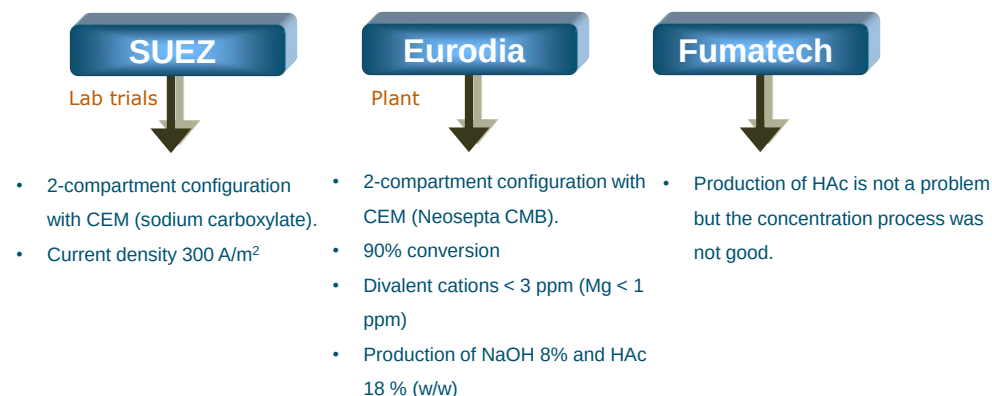
In de variant met twee compartimenten (Figuur 2-5) blijft het zuur in het compartiment waarin ook het zout wordt toegevoegd. Alleen het kation passeert een membraan en komt in een naastgelegen compartiment terecht. Voor onze toepassing is gekozen voor een EDBM met twee compartimenten. Het nadeel van drie compartimenten is dat als gewerkt wordt met zwakke zuren (zoals azijnzuur) het linker compartiment gevuld wordt met ongedissocieerde zuren, en dat zijn geen ionen meer, waardoor de geleidbaarheid slecht wordt. Met een systeem van twee compartimenten blijft er nog een beetje natrium en een beetje acetaat over tussen de grotere hoeveelheden ongedissocieerd zuur. Dat is nog net voldoende om een goed geleidbaarheid te krijgen en daardoor een laag elektriciteitsverbruik.



Figuur 2-5 EDBM met twee compartimenten voor de winning van zuur en loog uitgaande van een ingevoerd zout.

Volgens literatuur en bedrijfsinformatie (weergegeven in Figuur 2-6) kan in EDBM de resulterende azijnzuurconcentratie 15-40% worden en bedraagt de NaOH-concentratie 2-8%. Karakteristieke procesparameters zijn als volgt (gebaseerd op informatie van Eurodia en Suez):

- Stroomdichtheid (current density): 85 mA/cm^2 en 40-60 mA/cm^2
- Voltage: 1.7 V/cel
- Stroom-efficiëntie (current efficiency): 88-90% voor NaOH en 71-75% voor azijnzuur
- Energieverbruik: 1.8-1.9 kWh/kg HAC

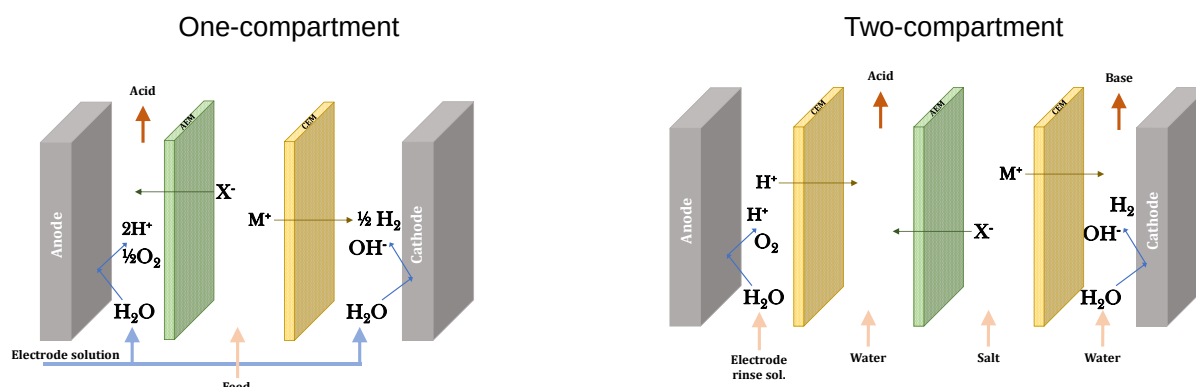


Figuur 2-6 Informatie van fabrikanten over EDBM.

Daarnaast gelden voor EDBM de volgende randvoorwaarden:

- Multivalente kationen (Ca, Mg, Fe, Cu, ...): < 1-5 ppm (volgens Eurodia)
- Multivalente kationen: < 10 ppm (volgens Suez)
- Voeding: > 1 eq/L (lager, bijv. 0,2 eq/L, is mogelijk volgens Suez)
- Temperatuur: < 40°C (volgens Eurodia)
- Geen oxiderende verbindingen aanwezig (volgens Eurodia)

Een alternatief proces is EED (elektro-elektrodialyse), waarmee ook een scheiding kan worden bewerkstelligd tussen een kation en een anion (Figuur 2-7). In ons project hebben we eerst een keuze moeten maken tussen EED en EDBM. De belangrijkste verschillen tussen EED en EDBM zijn samengevat in Tabel 2-1.



Figuur 2-7 Elektro-elektrodialyse (EED).

Tabel 2-1 Verschillen tussen EED en EDBM.

Parameter	EED	EDBM
Energy requirements	High cell voltage	Low Current density 500-1000 A/m ² ¹
Energy consumption		~ 25 kW h/kg Hac ²
Gaseous by-products (H ₂ and O ₂)	High	Low
Feed		Minimum NaAc for technology application of 51 g/L *
Current efficiency		< 40%
Configuration	One or two-compartment. No repeating units. It often requires a multistage conf.	Two or three-compartments with several repeating units
Pre-treatment		multivalent metal ions should be removed from solutions (limited to 1 ppm)
Membrane price	~ 147.5 € (0.5 m x1.05 m)	~ 185 € (20cm x 30cm)

Besloten is EDBM te kiezen omdat daarvan al voorbeelden bestaan betreft de winning van organische zuren op grote schaal. Om effectief te kunnen worden toegepast, kan EDBM niet worden beschouwd als een enkele processtap en moet het worden gecombineerd met andere scheidingstechnieken, zoals conventionele elektrodialyse, crossflow-microfiltratie en ionenwisseling. Om het elektriciteitsverbruik in de hand te houden moet de geleidbaarheid in het azijnzuur-compartiment worden behouden. Er bestaan verschillende manieren om dat te bewerkstelligen:

- NaAc toevoegen
- NaAc-diffusie in compartiment
- Opname van vast polymeer elektrolyt (niet commercieel)
- Niet volledige conversie (twee compartimenten)

3 Ontsluiting en biologische verzuring

3.1 Introductie

In dit hoofdstuk wordt de ontwikkeling beschreven van de ontsluiting van slib en bermgrassap met loog, de biologische verzuring en de scheiding van verzuurd materiaal met een centrifuge. Verzuurd slib is getest door ChainCraft op de geschiktheid als grondstof voor de productie van middellange vetzuren.

3.2 Materiaal en methoden (algemeen)

3.2.1 Materialen

Slibben

Actief slib, primair slib en uitgegist slib is geleverd door Waternet uit de rioolwaterzuiveringsinstallatie Amsterdam West. Deze levering heeft een paar maal per jaar plaats gevonden. De eerste batch actief slib van 25 juni 2020 bevatte 6,23% droge stof (DS) en 1,17% asrest (gemiddelde uit triplo metingen). De droge stof bevatte dus 81% organische stof (OS). De latere batches hadden mogelijk een iets afwijkend gehalte droge stof en asrest (resultaten niet weergegeven in dit rapport). Op 10 mei 2021 heeft Chris Reijken van Waternet een extra grote batch actief slib gebracht, zodat de productie van een grotere batch voor ChainCraft mogelijk was.

Bermgrassap

Bermgras is uitgeperst en gescheiden in sap en grasvezels. Het vrijgekomen bermgrassap is geleverd door TAUW.

3.2.2 Ontsluiting met loog

Volgens de literatuur (gepresenteerd in paragraaf 2.2.2) kan slib worden ontsloten met loog onder de volgende condities:

- 0.1-0.2 M NaOH
- pH 10-12
- Kamertemperatuur t/m 90°C
- Reactietijden van 2,5 uur tot 8 dagen

Om een hoge pH te bereiken zijn eerst titratie-experimenten uitgevoerd met NaOH en actief slib van Waternet (7,14% DS met 78% OS/DS; 550°C). Dit slib is eerst verdund tot ca 4,3% droge stof. De ontsluiting vond plaats in afgesloten flessen zonder menging, tenzij anders aangegeven. Na loogdosering stijgt de pH om vervolgens door reacties iets te dalen gedurende de tijd (uren, dagen). Door de titratie zeer langzaam uit te voeren wordt een lange-termijn pH verkregen.

3.2.3 Biologische verzuring

De biologische verzuring is uitgevoerd in flessen met 100 mL vloeistof in een soort *fill-and-draw* opzet: elke dag werd een deel van de vloeistof weggenomen en een zelfde hoeveelheid verse ontsloten slib toegevoegd. Op deze manier werd een bepaalde slibleeftijd verkregen; bijvoorbeeld wanneer elke dag een twaalfde deel werd ververs, resulteerde dit in een slibleeftijd van 12 dagen. Na elke verversing werd de pH gemeten en op de gewenste waarde gesteld met NaOH. De flessen werden steeds gestart met een beetje levend actief slib als entmateriaal. De flessen werden geïncubeerd in een schudbak (kamertemperatuur) en in een thermostaatbad (35°C) met schudplaat.

In de strategie om VFA op te hopen proberen we de acetoclastische methaanvorming te remmen. De acetoclastische methanoge bacteriën hebben een beperkt pH traject en groeien langzaam t.o.v. van de gewenste acidogene en acetogene bacteriën, dus een hoge pH en/of korte slibverblijftijd is dan gunstig. Er is gestart met een slibverblijftijd van 6 dagen (mogelijk kort genoeg) en 12 dagen (relatief lang). Volgens de literatuur (zoals gepresenteerd in paragraaf 2.3.2) is een VFA ophoping in slib mogelijk tussen pH 8.5 en pH 11, waarbij dan weinig methaan wordt gevormd. De hoge pH past ook goed bij onze alkalische ontsluiting en zal de remming van (ongedissocieerde) vetzuren op de biologische activiteit verminderen.

Hydrogenotrofe methaanvormers en sommige verzuurders (clostridia) kunnen niet goed tegen zuurstof; daarom bevatte het verdunningswater een beetje Na_2S (anaeroob houden) en werd de head space van de flessen met stikstofgas gespoeld. Om het effect van temperatuur te bestuderen op de biologische verzuring zijn reeksen bij kamertemperatuur en bij 35°C uitgevoerd.

3.2.4 Productie van grotere batches verzuurd slib en bermgrassap

Verzuurd actief slib voor ChainCraft

Actief slib (geleverd door Waternet in mei 2021) is ontsloten met loog door 20 kg actief slib te mengen met 19 kg water en 273 gram NaOH (resultierend in een loogconcentratie van 175 mmol NaOH/L). Dit mengsel is 168 uur verwarmd bij 80°C in een geroerd vat van 50 L voorzien van een verwarmingsmantel. Vervolgens werd een biologische verzuring uitgevoerd waarbij 12 liter vloeistof gedurende 10 dagen bij 35°C is geïncubeerd in hetzelfde geroerde vat. Dit vat was luchtdicht afgesloten waarbij de head space steeds na opening is gespoeld met stikstofgas.

Voor de verzuring is het onderstaande schema gevolgd:

- Dag 1: Vullen van het vat met entmateriaal¹, 10,5 liter ontsloten slib en 1,2 liter vers actief slib.
- Dag 2 t/m 9: Dagelijks is een derde deel weggenomen (4 liter) en vervangen door 4 liter ontsloten slib. Ter overbrugging van het weekend is op vrijdag 8,4 liter weggenomen en vervangen door ontsloten slib.
- Dag 10: Oogsten en centrifugeren van de hele reactorinhoud (12 liter) gedurende 15 minuten bij minimaal 4000 g (Sorval LYNX 6000 met F9-6x1000 LEX rotor). Het verkregen supernatant is naar ChainCraft gestuurd voor verder onderzoek.

Verzuurd bermgrassap voor Nobian

TAUW heeft 97 liter bermgrassap aangeleverd (gekoeld bewaard). Het materiaal is niet ontsloten met loog, maar direct gebruikt in een biologische verzuring, volgens dezelfde procedure als de hiervoor beschreven actief slib batch. Voor bermgrassap is echter een groter volume verwerkt binnen een korter tijdsbestek. Het verzuurde bermgrassap is middels downstream processing opgewerkt tot een geconcentreerde oplossing (5,5 L) met 70 g azijnzuur/L. Nobian heeft proeven uitgevoerd waarbij calciummagnesium-acetaat (een alternatief dooimiddel) is geproduceerd uit dit concentraat.

Voor de verzuring is het onderstaande schema gevolgd:

- Dag 1: Vullen van de 50 L reactor met 38 liter bermgrassap en stellen van de pH op 9 met NaOH, waarna 2 liter entmateriaal² is toegevoegd. Incubatie vond plaats bij 35°C onder milde menging; de head space van de reactor werd steeds gespoeld met stikstofgas na elke opening.
- Dag 2 en 3: Uitgroeien van het toegevoegde entmateriaal gedurende het weekend.
- Dag 4 t/m 7: Dagelijks is een derde deel weggenomen (13 liter) en vervangen door 13 liter bermgras, waarna de pH steeds is bijgesteld tot 9. Op dag 6 en 7 is het weggenomen verzuurde bermgrassap (2x 13 L) koel weggezet.
- Dag 8: Oogsten van de hele reactorinhoud (40 liter) en koel bewaren.

Het aldus verkregen verzuurde bermgrassap (66 liter) is gecentrifugeerd gedurende 15 minuten bij minimaal 4000 g (Sorval LYNX 6000 met F9-6x1000 LEX rotor). Het supernatant (55 liter) is vervolgens gebruikt voor downstream processing (zie hoofdstuk 4).

¹ De afgewerkte vloeistof van flessen 12, 13 en 17 (allen pH 9 en actief slib) is opgespaard als entmateriaal voor de verzuring en gekoeld bewaard.

² Ruim 2 liter entmateriaal is opgespaard uit kleine flessen met verzurend bermgrassap (gekoeld bewaard).

3.2.5 Homogenisatie van slib

Binnen dit project is onderzocht in hoeverre homogenisatie kan bijdragen aan (1) het momentaan vrijmaken van opgeloste organische stof uit actief slib en (2) een betere vertering van actief slib (omzetting in vluchtige vetzuren) waarbij ook minder vast residu overblijft. Het verdienmodel zit in het verminderen van vast residu, het produceren van meer vluchtige vetzuren en de mogelijkheid later de verblijftijd van de loogontsluiting te verlagen.

In overleg met GEA (Erik Elsinga) zijn proeven uitgevoerd bij verschillende drukken (50-150-600-1500 bar). Per instelling zijn 3 passages toegepast. Na elke passage is een monster (50 mL) genomen voor analyses, zodat het tussentijdse resultaat kon worden beoordeeld. Actief slib is begin september 2021 opgehaald bij RWZI Amsterdam West. Aan het slibmonster is loog toegevoegd (7 g NaOH/L), tenzij anders vermeld. De proeven zijn uitgevoerd met een laboratoriummodel homogenisator (GEA Panda Plus 2000, zie ook Figuur 3-1) waarbij de uitgang was voorzien van een buizenkoeler. Deze is in alle proeven gebruikt om opwarming van het uitgaande slib te beperken.



Figuur 3-1 Laboratoriumschaal homogenisator.

Het slib is tot 60% verdund (6 delen slib en 4 delen water; tot ongeveer 4% droge stof) om het verwerkbaar te maken. In de praktijk is dit waarschijnlijk niet nodig; volgens André van der Last (Avebe) is slib van 5% ook verpompbaar, mogelijk in grote installaties. Bij de hoogste druk (1500 bar) is ook slib zonder loog getest (60% verdund), om vast te stellen of loog überhaupt nodig is en of alleen de mechanische kracht de ontsluiting kan bewerkstelligen.

Alle monsters en uitgangsmateriaal (slib met en zonder loog) zijn gecentrifugeerd waarna in het supernatant het gehalte organische stof, Nkj en CZV is bepaald ter indicatie van momentane vervloeiing. Vervolgens zijn alle loog bevattende slibmonsters na homogenisatie (3 passages) gedurende 24 uur geïncubeerd bij 80°C. Tijdens deze incubatie zijn monsters (50 mL) genomen na 1 en 24 uur. Ook deze monsters zijn gecentrifugeerd waarna in het supernatant het gehalte organische stof, Nkj en CZV is bepaald ter indicatie van de vervloeiing door gecombineerde werking van homogenisatie en inwerking met loog.

De gehomogeniseerde en met loog ontsloten slib-slurries zijn getest als substraat voor microbiële zuurproductie. Hiertoe zijn vijf flessen gevuld met 67 mL entmateriaal en 33 mL voorbehandeld slib³. We hebben bewezen dat een slibleeftijd van 3 dagen mogelijk is, wat betekent dat dagelijks 33 mL moet worden ververst. De flessen zijn geïncubeerd bij 35°C en pH 9 en de pH werd dagelijks gemeten en gecorrigeerd. Om de twee weken werden monsters genomen voor de bepaling van de gehalten aan VFA, droge stof en organische stof in het supernatant. Vervolgens werd gemeten hoeveel vast materiaal (droge stof, organische stof) er nog over was. Dit moet inzicht geven in hoeverre homogenisatie een effect heeft op de hoeveelheid residu na biologische reactie, en of er verschil is tussen de drukken en wel of geen loogontsluiting.

³ Slibmonsters met loog gehomogeniseerd bij 4 drukken en één slibmonster zonder loog gehomogeniseerd bij de hoogste druk (1500 bar).

3.2.6 Eiwitanalyse

Eiwitconcentraties in vloeistoffen zijn bepaald met de BCA (bicinchoninic acid assay) methode.

3.2.7 Terminologie vluchtige vetzuren

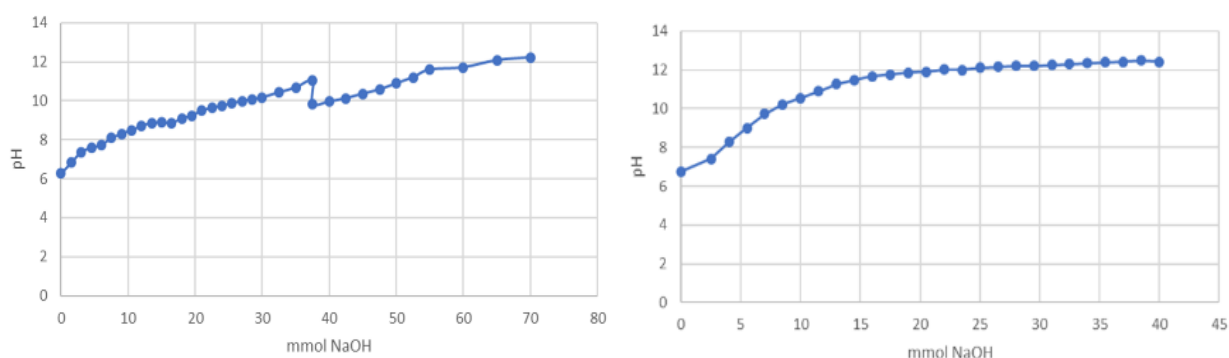
Hoewel er meer vluchtige vetzuren bestaan, zijn in deze studie meestal alleen de meest voorkomende bepaald: azijnzuur, propionzuur, boterzuur en valeriaanzuur. Azijnzuur wordt bij de vluchtige vetzuren gerekend, aansluitend bij de traditie en terminologie in het vakgebied van de milieutechnologie. De concentraties van deze verbindingen in monsters zijn bepaald via chromatografie en steeds uitgedrukt als massa van de ongedissocieerde zuren per liter monster. In werkelijkheid bevatte de monsters steeds een mengsel van ongedissocieerd zuur (zoals azijnzuur) en gedissocieerd zuur (zoals acetaat). Voor het gemak is voor deze mengsels de naam van het ongedissocieerde zuur gebruikt.

3.3 Resultaten en discussie

3.3.1 Verkennende proeven ontsluiting met loog

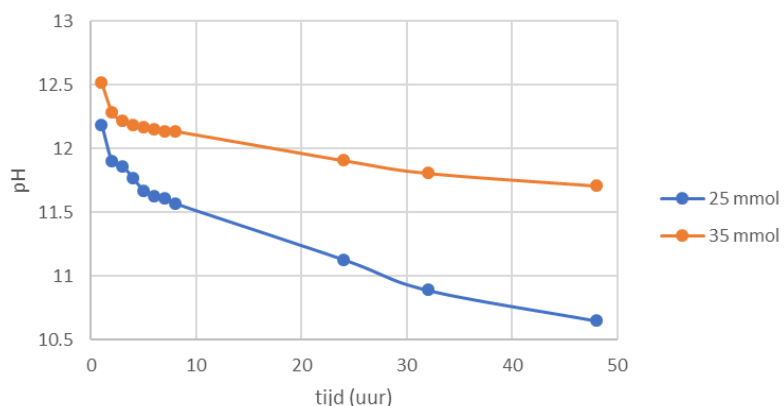
Titratie-experimenten

Het resultaat van de slibtitratie met langzame dosering van natronloog is weergegeven in de linker grafiek van Figuur 3-2. De zichtbare 'knik' is het gevolg van een onderbreking tijdens het weekend. Wordt de titratie zeer snel uitgevoerd dan krijgen allerlei reacties geen kans (rechter grafiek in Figuur 3-2).



Figuur 3-2 pH verhoging in 200 mL actief slib (4,3% DS) door toevoegen NaOH volgens 2 methodes: dosering in een week (links) en titratie binnen een dag (rechts).

Een pH van 12 tot 12,5 kan worden bereikt als snel loog wordt toegevoegd, maar na verloop van tijd daalt de pH en is weer meer loog nodig om pH 12 te bereiken. Tijdens de ontsluiting is het slib met de hoge pH weggezet in een schudbak. Ook dan daalt de pH in tijd (Figuur 3-3).



Figuur 3-3 Daling pH in de tijd tijdens schudden (200 mL actief slib (4,3% DS) gemengd met verschillende hoeveelheden loog (25 en 35 mmol maakt resp. 125 en 175 mM).

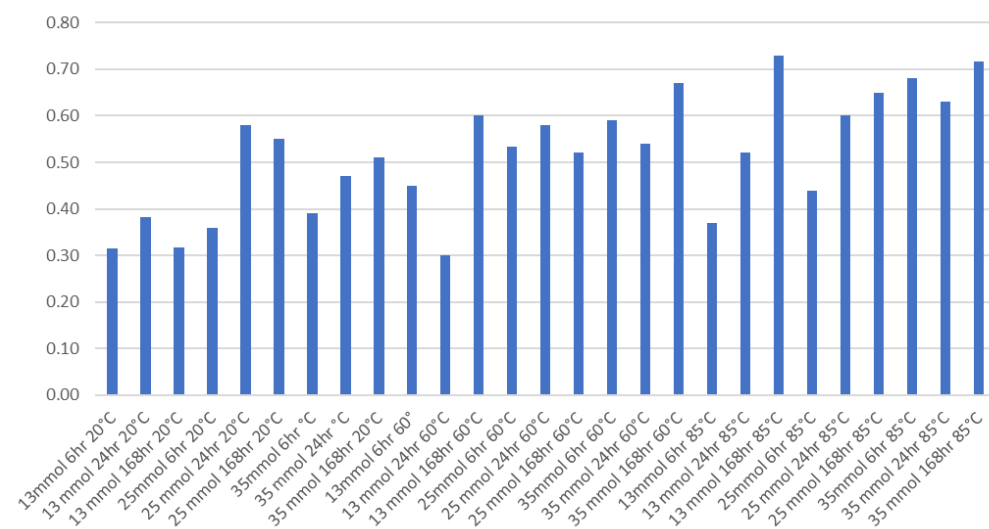
De pH daling zou veroorzaakt kunnen worden door de productie van organische zuren. Meting van de vluchtige vetzuren (VFA) maakte duidelijk dat er 5 mmol VFA in de gebruikte 200 mL slib aanwezig was aan het eind van de incubatieperiode. Wellicht zijn er ook andere hydrolyse-producten (hogere vetzuren, aminozuren, hydroxybutyraat, ortho-fosfaat) en fermentatieproducten als melkzuur gevormd.

Conditie ontsluiten met loog

Voor de ontsluiting van actief slib zijn diverse condities getest:

- Loogconcentraties van 0.065, 0.125 en 0.175 M wat resulteert in een lange termijn pH van 9, 10 en 11 (bedenk dat de korte termijn de pH dan 1 of 2 punten hoger is)
- Temperaturen van 20, 60 en 85°C
- Reactietijden van 6 uur, 24 uur en 7 dagen.

De proef is uitgevoerd in flessen in schudbakken. Na de reactie is de pH geneutraliseerd tot 7 met zoutzuur en vervolgens is de inhoud gekoeld bewaard. Het oorspronkelijke slib bevatte kleine hoeveelheden opgeloste organische stof (2% van de totale OS). Meting van de fractie van de oorspronkelijke organische stof die in oplossing is gegaan zegt iets over de vervloeiing van het slib (opengaan van de cellen) en daarmee iets over de ontsluiting. Het resultaat is te vinden in Figuur 3-4.



Figuur 3-4 Fractie van oorspronkelijke organische stof in oplossing na incubatie van slib met loog bij verschillende tijden en condities (steeds met 200 mL slib van 4,3% DS).

Door incubatie met loog kan het slib gedeeltelijk worden vervloeid: van 2% opgeloste fractie in het uitgangsmateriaal naar 73% opgelost na de incubatie, in het beste geval. Uit de figuur kan het volgende worden geconcludeerd:

- Hogere temperatuur en langere reactietijd stimuleren de vervloeiing;
- Verschillen tussen pH 9, 10 en 11 zijn niet zo groot als verwacht;
- Bij de relatief milde condities (pH 10, 20°C en 24 uur reactietijd) wordt ook al een mooie 58% vervloeiing verkregen. Dat is economisch gunstiger dan 85°C en 168 uur (73% vervloeiing).

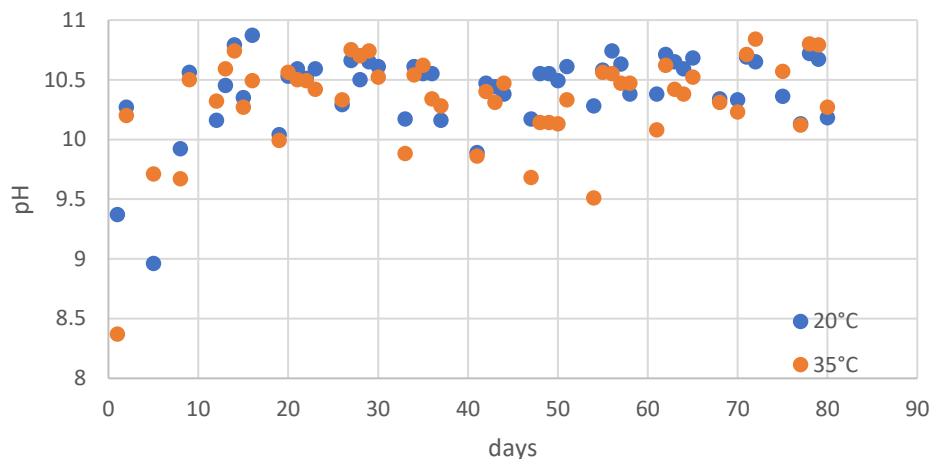
3.3.2 Biologische verzuring

Verkenning biologische verzuring

Een eerste verkenning van de biologische verzuring van ontsloten actief slib is uitgevoerd met slib dat is ontsloten door 24 uur incubatie met 25 mmol NaOH/200 mL. Het ontsloten materiaal is nog eens 50% verdund (voor de zekerheid rekening houden met eindproductremming) en levend actief slib is als entmateriaal toegevoegd op dag 1.

De biologische verzuring is uitgevoerd in twaalf flessen met 100 mL vloeistof in een soort fill-and-draw opzet: na elke verversing werd de pH op de gewenste waarde gesteld met NaOH. Deze pH reeksen werden gemeten waarvan een voorbeeld in Figuur 3-5 is weergegeven.

De andere flessen gaven een soortgelijk beeld. Het laat zien dat de inhoud van de flessen voortdurend verzuurt en dat de verzuring na weekenden sterker was.



Figuur 3-5 pH verloop tijdens verzuring bij verschillende temperaturen. Elke dag werd 1/12 deel ververs met nieuw ontsloten slib (in weekend 3/12 deel); na elke verversing werd de pH op 11 gesteld met NaOH.

De concentratie organische stof in het supernatant na ontsluiting en biologische verzuring zegt iets over het succes van de combinatie ontsluiting en verzuring. Om gevoel te krijgen wat de biologische verzuring kan toevoegen aan die vervloeiing zijn proeven gedaan met slib dat ontsloten is door 24 uur incubatie met 25 mmol NaOH/200 mL (dat was niet de beste ontsluiting maar wel een economische ontsluiting). De experimentele resultaten zijn opgenomen in Tabel A-1 in Annex A. Na milde ontsluiting (24 uur met 25 mmol NaOH per 200 ml slibmengsel bij 20°C) ging 53% OS in oplossing (eerdere batch 58%), dus dat is 0,77% OS. De getallen in de tabel moeten hiermee vergeleken worden. Pas na twee maanden begint zich een duidelijke extra vervloeiing af te tekenen in de meeste flessen. De beste bevinden zich bij hoge temperatuur en hoge pH (Tabel A-2). De rest geeft een wisselend resultaat; het lijkt wel of er nog een andere (maar onbekende) parameter een dominante rol speelt.

Een toename van 22% is dus mogelijk (van 53% opgeloste OS naar 75% opgeloste OS). Dat betekent dat een gedeelte van het vaste materiaal alsnog in oplossing gaat tijdens de biologische verzuring. Van deze twaalf flessen is ook het gehalte aan vluchtige vetzuren bepaald (resultaten opgenomen in Tabel A-3). Azijnzuur was steeds dominant en wordt apart weergegeven. In de meeste flessen heersen condities die een ophoping van VFA toelaten, ook bij 20°C. In twee flessen lukt dat tenslotte niet. De trend in de tijd is dat er steeds hogere VFA concentraties ontstaan, waarschijnlijk door ontwikkeling van de biologische flora. Bij 35°C is er een correlatie tussen veel OS en veel VFA. In minstens 4 flessen hebben productie-instortingen plaatsgevonden (maar ook herstel). De oorzaak van dat verschijnsel is onbekend. De concentraties aan zuren zijn in dit proevenstadium nog laag wegens het werken met verdund materiaal en gebrekkige conversies.

We willen graag dat de vervloeiende organische stof vooral bestaat uit vluchtige vetzuren. Dat kan worden beoordeeld op basis van het berekende aandeel VFA in de opgeloste organische stof (Tabel A-4). In een fles is 51% gehaald en in een paar flessen is 44% bereikt. Er is dus nog organische stof die niet in VFA is omgezet. Azijnzuur was dominant binnen de VFA (aandeel meestal 70-80%).

Optimalisatie van biologische verzuring

Bovenstaand werk is uitgevoerd in het kader van een snelle verkenning en een *proof-of-principle*. Het was vervolgens zaak om het proces te optimaliseren, gericht op een zo hoog mogelijke conversie van organische stof naar VFA. De biologische proeven waren tot dusver uitgevoerd met slib dat onder relatief milde condities was ontsloten (24 uur met 25 mmol NaOH/200 mL bij 20°C); deze voorverkenning met 27 ontsluitingsprocedures was in kleine flessen uitgevoerd (200 mL).

Echter voor de biologische proeven waren grote batches (enkele liters) nodig, waardoor ook nog opschalingseffecten te verwachten waren. In een volgende reeks proeven (resultaten in Tabel A-5) zijn drie

zwaardere ontsluitingsprocedures getest (ter vergelijking wordt het loogverbruik nog steeds uitgedrukt per 200 mL):

- 168 uur met 13 mmol NaOH/200 mL (2,2 mmol NaOH per g OS) bij 85°C
- 168 uur met 35 mmol NaOH/200 mL (6,0 mmol NaOH per g OS) bij 85°C
- 168 uur met 13 mmol NaOH/200 mL (2,2 mmol NaOH per g OS) bij 40°C

Voor het oplossen van verbindingen uit slib die stikstof bevatten (bepaald volgens Kjeldahl; vooral eiwitten, aminozuren en ammonium) is een hoge temperatuur belangrijk en vervolgens een hoge loogconcentratie. Tijd speelt een kleinere rol binnen de geteste ranges (zie ook Tabel A-6). Geschat wordt dat meer dan de helft van de organische stof die in oplossing is gegaan, afkomstig is van organo-stikstofverbindingen (eiwit vooral). Met ontsluiting bij 85°C lossen de stikstofverbindingen beter op dan de gemiddelde organische stof. Polymere koolhydraten (celwanden, reservestoffen) zouden wel eens de bottleneck kunnen zijn in de vervloeiing. De opschaling naar grotere batches heeft een minder goede vervloeiing tot gevolg. Ontsluiten bij hogere temperatuur wordt aanbevolen.

Vervolgens zijn nieuwe experimenten met biologische verzuring uitgevoerd. Een reeks flessen is elke dag gevoed met slib met 1/6 of 1/12 van het volume. De eerste reeks met 12 variaties zijn afgerond en daarna is verder gegaan met 4 geselecteerde flessen en hetzelfde ontsloten materiaal volgens het 'oude ontsluitingsrecept' (24 h met 25 mmol NaOH/200 mL bij 20°C). Daarnaast zijn drie flessen opgestart met beter/anders ontsloten slib volgens het 'nieuwe ontsluitingsrecept' (168 h met 13 mmol/200 mL bij 85°C). Resultaten van de metingen aan organische stof en VFA zijn te vinden in Tabel A-7 en Tabel A-8 (Annex A).

Voor het proces van ontsluiting en verzuring is nagegaan of organische stof is verdwenen uit het slib (zie ook Tabel A-9). Na alle verdunningen wordt 18,6 g OS/L verwacht. In de flessen bevindt zich minder OS. Dat zou kunnen betekenen dat de ontbrekende fractie is omgezet in CH₄, H₂ en CO₂. Bij pH 9-10 is veel organische stof verdwenen en minder VFA opgehoopt: waarschijnlijk is dat door acetoclastische methanogenen omgezet. Dit gebeurt pas na twee maanden, wellicht na het ontwikkelen van een flora met acetoclastische methanogenen. Overleg met Mathijs Oosterhuis van het STOWA-project *Verzuring van Zeefgoed* laat parallellen zien. Hoewel in dat project wordt verzuurd bij lage pH duurt het even voordat een ongewenste methanogene activiteit wordt ontwikkeld waardoor tenslotte veel VFA in biogas worden omgezet.

Biologische verzuring bij pH 11 met het nieuwe ontsluitingsrecept (168 h met 13 mmol NaOH/200 mL bij 85°C) is voorlopig het beste. Vervolgens hebben we het effect van een hogere loogdosering apart bestudeerd (meer alkalisch geweld). We hebben een vergelijking gemaakt tussen slib dat is ontsloten met 13 versus 35 mmol NaOH/200 mL, maar beide bij 168 uur en 85°C. De meetresultaten zijn samengevat in Tabel A-10 en Tabel A-11. Meer alkalische geweld in de ontsluiting helpt niet. De bottleneck zit ergens anders. Een zwaardere ontsluiting geeft wel meer opgeloste organische stof, echter slechts een kwart daarvan is VFA. De hoge pH (11) van de biologie voorkomt weliswaar de ontwikkeling van ongewenste methanogene activiteit, maar de conversie van opgeloste organische stof naar VFA is er niet beter op geworden. Met biologische verzuring bij pH 9 is eerder wel een VFA/OS ratio van 51% gehaald (voordat de VFA productie volledig verdween). Bij pH 9 kan een rijkere flora ontstaan die meer kan omzetten. Voorgesteld wordt om weer terug te keren naar pH 9 en later een lagere slibleeftijd te verkennen (dat voorkomt ook de ingroei van acetoclastische methanogenen).

Tot nu toe hebben we gewerkt met verdund slib in de biologische verzuring. Getest is of het mogelijk is deze verdunning te schrappen, dus om met onverdund slib te werken. In een nieuwe reeks zijn alle flessen gevoed met ontsloten slib (168 uur met 35 mmol NaOH/200 mL bij 85°C) zonder dit tweemaal te verdunnen en zijn bij 35°C geïncubeerd. De meetresultaten zijn samengevat in Tabel A-12. De flessen zijn als volgt behandeld (waarbij flessen 6 en 7 voortzettingen zijn van proeven met lopende flesreactoren en flessen 8 t/m 10 nieuw zijn ingezet):

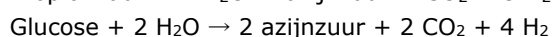
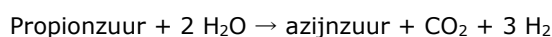
- Fles 6 (oud): voedingssnelheid 1/6, pH 11
- Fles 7 (oud): voedingssnelheid 1/12, pH 11
- Fles 8: afsplitsing van fles 7 in septumfles (t.b.v. gasanalyse)
- Fles 9: enten met fles 6, bij pH 9 (voedingssnelheid 1/12), plus nieuw entmateriaal erbij
- Fles 10: enten met fles 6, bij pH 11 (voedingssnelheid 1/12), plus nieuw entmateriaal erbij

De flessen waren op 19 februari en 5 maart nog in transitie naar een nieuwe steady state (moet 3 maal de verblijftijd zijn), maar er tekent zich al een trend af: een dubbele concentratie influent geeft een dubbele concentratie opgeloste OS op 5 maart (vergeleken met data in Tabel A-11), maar op 19 februari in fles 6, 7 en 8 is er nog niet helemaal een verdubbelde VFA-concentratie (vergeleken met Tabel A-10) omdat de reactoren nog in transitie zijn. Een pH van 9 plus een nieuwe ent geeft een duidelijke verbetering van de VFA-productie (fles 9); een pH van 11 geeft minder VFA.

Na eerste positieve resultaten met biologische verzuring bij pH 9 is getest of een meer standvastige verzuring (zonder ingehaald te worden door de ontwikkeling van een acetoclastische methanogene flora) mogelijk was bij lagere sibleeftijden (reeks in flessen 11, 12 en 13). Die lagere sibleeftijden zouden namelijk wel eens nodig kunnen zijn om de ontwikkeling van de methanogene flora tegen te gaan. Na overleg met de experts die het STOWA-project *Verzuring van zeefgoed* uitvoeren/begeleiden is ook pH 5,8 geprobeerd in de biologische verzuringsreactor, in een poging een betere conversie te krijgen van organische stof naar VFA, terwijl de methaanvorming wordt geremd (fles 14). Omdat het lastig was om met alkalisch ontsloten slib pH 5,8 te halen is hier slib gebruikt dat ontsloten was met 13 mmol NaOH/200 mL gedurende 168 uur bij 85°C. Ook is een test gestart met een biologische verzuring in een fles met slib dat met KOH is ontsloten i.p.v. NaOH. Dit kan interessant zijn in een latere toepassing: kalium is als reststroom beter in te zetten (als kunstmest) dan natrium. Dit experiment is uitgevoerd in fles 15.

De meetresultaten van bovenbeschreven experimenten zijn samengevat in Tabel A-13 en Tabel A-14. Er was niet veel melkzuur en geen ethanol, propanol en butanol aanwezig (niet weergegeven); deze zijn mogelijk al omgezet in VFA. Melkzuur en alcoholen zijn in deze proef incidenteel meegenomen om iets te weten te komen over de aard van de opgeloste organische stof. Fles 8 was ingericht op gasanalyse van de head space om daarmee een indruk te krijgen van de productie van methaan en waterstofgas door hydrogenotrofe methanogenen. De head space van deze fles is elke dag geflushed met N₂. Gasmonsters zijn genomen 24 uur na flushen en geanalyseerd met een GC. De head space bevatte 61 ppm CH₄ en 400 ppm H₂. De head space maakte ongeveer 50% uit van het hele flesvolume, de rest was de slibvloeistof. Berekend kan worden dat de concentraties van deze gassen beide zeer laag waren en dat een zeer beperkt deel (< 0.3%) van de organische stof is omgezet in methaan en waterstof.⁴

Er was ook geen opbouw van gasdruk binnen 24 uur. Dat duidt erop dat er nauwelijks hydrogenotrofe of acetoclastische methaanproductie was bij een beperkte waterstofproductie. Deze waarnemingen staan op gespannen voet met de eerdere waarneming dat er onder alle condities organische stof verdwijnt. Verdwijnen van organische stof als CO₂, zonder dat ook H₂ vrijkomt (waaruit eventueel methaan gevormd kan worden), is moeilijk in te passen in een reactieschema waarin acetaat worden geproduceerd:



Nu bevat organische stof ook zwavel en dat kan zijn ontsnapt als H₂S-gas; echter slib organische stof bevat hoogstens 2% zwavel dat in een anaeroob proces vrijkomt als sulfide. Dit sulfide zal bij pH 11 (trouwens ook bij pH 9) grotendeels als sulfidezout in de oplossing blijven. Dat geeft geen vermindering van de CZV. In eerdere proeven hebben we ook natriumsulfide toegevoegd in het verdunningswater, maar dat zijn zeer kleine hoeveelheden.

Flessen 11 t/m 13 laten zien dat nu ongeveer de helft van de opgeloste organische stof in vluchtige vetzuren wordt omgezet. Dat is beter dan de 20% waarop we recentelijk zaten (bij pH 11), maar ook de flessen bij pH 11 hebben in de loop van de tijd een betere conversie gekregen. Voorgesteld wordt om toch door te gaan met pH 9 omdat hiermee een rijkere flora en meer activiteit wordt verwacht.

⁴ Fles 8 bevatte 100 mL vloeistof en 100 mL head space. Elke dag werd 1/12 deel van de vloeistof vervangen, dus 8,3 mL met ongeveer 30 g slib OS/L (249 mg slib OS per dag). Theoretisch komt een gram slib OS neer op 1,42 g CZV, dus de dagelijkse toevoeging van CZV was 354 mg. Elke dag werd de head space geflushed met stikstofgas wat betekent dat de ophoping van methaan en waterstof een dagopbrengst betrof. Bij 35°C bevat een liter gas 50 mmol gasmoleculen (50.000 ppm). 61 ppm CH₄ en 400 ppm H₂ in 100 mL betekent 0,0061 mmol CH₄ en 0,04 mmol H₂. Een mol CH₄ en mol H₂ komen overeen met respectievelijk 64 en 16 gram CZV. De gevonden dagproductie komt dus neer op 0,39 mg CZV aan CH₄ en 0,64 mg CZV aan H₂. Dat is een zeer kleine fractie (in de orde van promillen) van de toegevoegde CZV.

Verder is het positief dat een goede conversie ook wordt verkregen bij een slibleeftijd van drie dagen. Deze drie dagen zijn waarschijnlijk nodig om de ophoping van acetoclastische methanogenen tegen te gaan. Ook zal het zorgen voor een kleinere biologische reactor als onderdeel van een toekomstige fabriek. Verwacht wordt dat de combinatie van pH 9 en een slibleeftijd van 6 dagen zal leiden tot het verdwijnen van VFA (zoals eerder waargenomen) omdat er ook acetoclastische methanogenen actief gaan worden. De zuurophoping bij pH 9 in combinatie met een slibleeftijd van drie (en misschien ook vier) dagen zal blijven functioneren of zelfs beter gaan verlopen, want acetoclastische methanogenen groeien te langzaam om die vlote verversing van 3-4 dagen bij te houden.

In fles 14 (pH 5,8) was op 1 april bijna alle organische stof VFA, echter met een lagere concentratie. Dat kan komen doordat een deel is omgezet in methaangas of doordat de ontsluiting met 13 mmol NaOH/200 mL minder effectief was. De teruglopende vetzuurconcentratie in april doet het eerste vermoeden. De pH was hier ook niet constant 5,8 maar pendelde tussen 5,8 en 6,5. Gemiddeld te hoog dus. Er is een nieuwe poging uitgevoerd met een pH buffer en een traject bij een iets lagere pH.

Op basis van de verkregen resultaten is een organische stof balans opgemaakt (weergegeven in Tabel 3-1). In onze bioreactoren wordt een deel van de organische stof weer omgezet in vaste organische stof als nieuwe bacteriecellen. Geschat is dat deze conversie 5% bedraagt. In een volledige installatie op grote schaal zal het residu na te zijn afgescheiden door een decantercentrifuge voor bijvoorbeeld 2/3 weer worden gerecirculeerd naar de alkalische ontsluiting. Het resterende deel (1/3) komt vrij als spuislibstroom. Dus van die 30% vaste organische stof zal een deel alsnog solubiliseren. Dat geldt niet alleen voor het aandeel nieuwe cellen, maar ook andere bestanddelen die aan de ontsluiting zijn ontsnapt krijgen dan een tweede of zelfs derde kans om alsnog te vervloeien. Die 30% kan daardoor worden teruggebracht tot misschien 22%.

Tabel 3-1 *Massabalans organische stof van het proces met alkalische ontsluiting en biologische verzuring (uitgangsmateriaal 100%).*

Fles	Verdeling organische stof		
	vast	opgelost	als gas
Fles 6 (maart) (pH 11, slibleeftijd 6 dagen)	28%	60% (11% VFA) (49% rest)	12%
Fles 9 (maart) (pH 9, slibleeftijd 12 dagen)	34%	53% (19% VFA) (34% rest)	13%
Fles 13 (30 april) (pH 9, slibleeftijd 3 dagen)	30% (5% nieuwe cellen) (25% oorspronkelijk)	55% (26% VFA) (29% rest)	15%
Ons doel	15%	65% (56% VFA) (9% rest)	20%

3.3.3 Microscopisch onderzoek

Microscopisch onderzoek is uitgevoerd op verschillende slibmonsters van het uitgangsmateriaal, na ontsluiting en na biologische verzuring:

- Uitgangsslib: vlokken van 400 µm, draadvormers en cellen van 1 µm;
- Met loog ontsloten slib: kleinere vlokken, draadvormers zijn verdwenen of in fragmenten opgeknipt;
- Na biologische omzetting: verdere dispersie van deeltjes, cellen van 1 µm, grote intacte plantencellen nog zichtbaar.

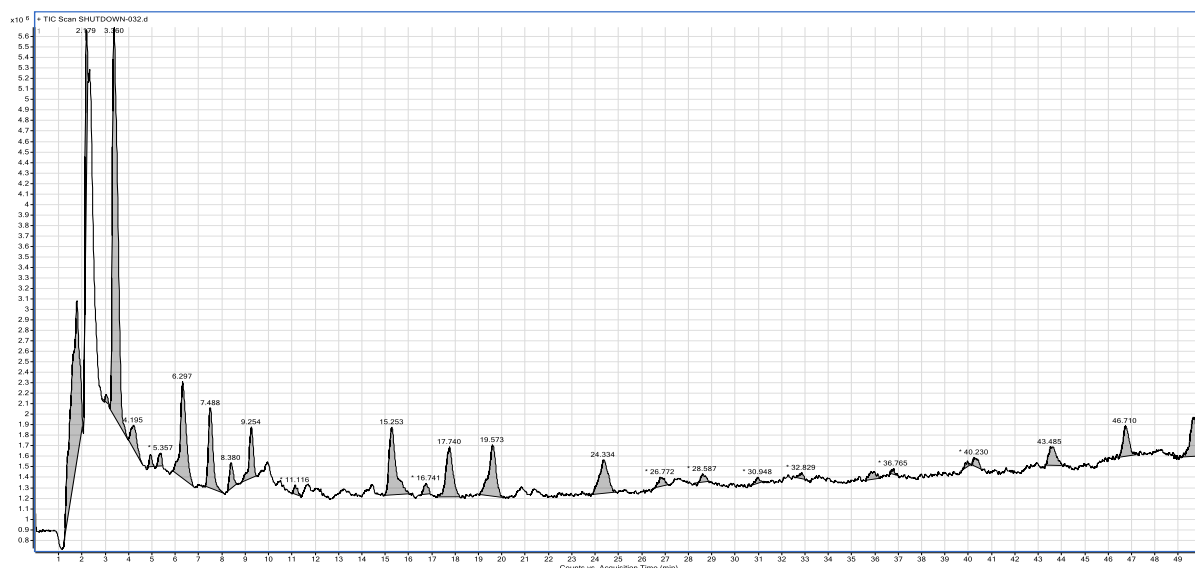
Het vaste residu bestaat dus in ieder geval uit intacte cellen van bacteriën en planten die meestal niet meer onderdeel zijn van een vlok, maar zal daarnaast ook celwandfragmenten bevatten.

3.3.4 Simulatie decanter

Als onderdeel van het procesontwerp is het plan opgevat het verzuurde slib in een decantercentrifuge te scheiden in een vaste fractie van residu slib en een helder supernatant met daarin de opgeloste vetzuurzouten. Om een indruk te krijgen van de haalbaarheid van deze scheiding op grote schaal is een proef gedaan waarin de g-krachten van een decanter zijn gesimuleerd met een labcentrifuge. Proeven met centrifugatie (Sorvall LYNX 6000 met F14-15x50CY rotor) bij 4.000 g gedurende 10 min leverde een stevig pellet en een bijna helder supernatant. In het supernatant bevond zich een lichte troebeling. De schatting van zwevende stof daarin is enkele tientallen mg/L. Microscopische studie liet zien dat de deeltjes in het supernatant een afmeting hadden niet groter dan 1 μm en er waren bacteriecellen te zien. Centrifugatie lijkt dus een geschikte methode om slib en vloeistof te scheiden.

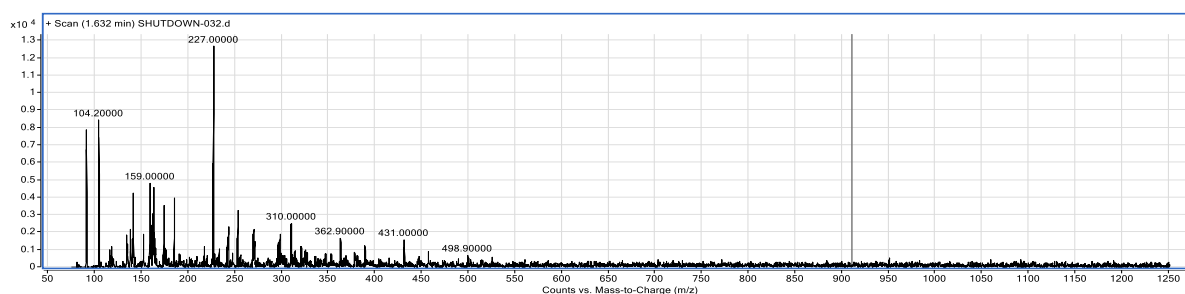
3.3.5 Massaspectrometrie

Aan het einde van de biologische verzuring is nog veel opgeloste organische stof aanwezig die niet in VFA is omgezet. Wetenschap over de aard van dit materiaal kan een idee opleveren om die omzetting te verbeteren. Een monster supernatant (begin maart, fles 7) is onderworpen aan een LC-MS analyse. Het LC chromatogram is weergegeven in Figuur 3-6.



Figuur 3-6 LC-chromatogram van verzuurd slib.

Vervolgens is van 31 pieken het massaspectrum geanalyseerd middels massaspectrometrie (MS). Een voorbeeld van een massaspectrum (daar zijn er dus 31 van) is in Figuur 3-7 opgenomen.



Figuur 3-7 Massaspectrum van een piek uit het LC-chromatogram van verzuurd slib.

Uit de LC-MS analyse komt naar voren dat de opgeloste organische stof vooral bestaat uit polaire organische stoffen en dat de meeste massa verbindingen zijn met een molecuulgewicht tussen 100 en 300 Da (meetbereik was 75-1250 Da). Binnen die range ligt veel in de buurt van 250 Da. Dat is dus zwaarder dan alle aminozuren, monosachariden, vluchtige vetzuren en alle componenten van de citroenzuurcyclus. Mogelijk zijn dit hogere vetzuren, gefosforyleerde suikers (fragment van celwandcomponent teichoïnezuur), peptiden, desoxyribonucleosiden (base en suiker) of PHB oligomeer (3 units).

Kortom, allemaal componenten die in principe anaeroob biologisch afbreekbaar zijn mits de goede micro-organismen aanwezig zijn bij de juiste procescondities. Het is niet uit te sluiten dat er verderop nog meer massa is (> 1250 Da), zoals bijvoorbeeld de humuszuren. In ieder geval zit het probleem bij grotere moleculen waarvan vele nog gehydrolyseerd moeten worden. Het probleem is dus niet een simpele monomeer die zich ophoopt omdat deze niet goed wordt omgezet in een VFA.

3.3.6 Onderzoek Waternet/Opure naar vergisting van met loog ontsloten slib

Waternet heeft onderzoek laten uitvoeren door Opure [Duine, 2020] naar verbetering van de slibgisting door het slib eerst te ontsluiten met loog. De ontsluiting is getest bij verschillende temperaturen, pH en incubatietijden met drie soorten slib (primair, secundair en uitgegist slib). De vergisting is overigens getest in sterk verdund slib. Hier kwam uit dat hoe zwaarder de ontsluiting was hoe beter de vergisting van secundair slib. De zwaarste ontsluiting was die bij 70°C , 240 mM NaOH en bij 4 of 24 uur. Er was geen verschil waarneembaar tussen 4 en 24 uur ontsluiten: 65% van de slib CZV kwam in oplossing na ontsluiting met loog. Deze redelijk goede ontsluiting vond dus plaats met een hogere concentratie NaOH en een kortere tijd t.o.v. het onderzoek bij WFBR. Het heeft het projectteam geïnspireerd om kortere verblijftijden te verkennen. Een temperatuur van 85°C in het WFBR onderzoek is misschien overdreven hoog, maar meer dan 70°C is wel aan te bevelen.

In het rapport van Opure [Duine, 2020] staat ook hoeveel biogas er wordt geproduceerd uit onbehandeld actief slib uit Amsterdam (zelfde bron als in ons onderzoek). Per ton ingedikt actief slib werd $19,1$ Nm³ biogas geproduceerd met daarin 61,9% methaan. Dat is 526 mol methaan, ofwel 33,7 kg CZV. In die oorspronkelijk ton slib bevond zich 53 kg OS, wat volgens de auteur overeenkomt met 87,5 kg CZV. Er is dus 39% van dat slib CZV omgezet in methaan. Dat zal grofweg overeenkomen met een slib organische stof vermindering van 39%.

3.3.7 Voorzetting exploratie slibleeftijden en test met andere grondstoffen

In een volgende serie experimenten is slib ontsloten bij 80°C en hebben we een verkenning gedaan naar de ontsluiting van secundair slib in een kortere tijd (24 uur i.p.v. 168 uur). Het afgelopen jaar is voor de ontsluiting met loog steeds een week uitgetrokken, wat resulteert in grote reactoren en daardoor hoge investeringskosten. Het gebruik van een week is gebaseerd op een voorstudie en vloeit ook voort uit de behoefte vooral niet tekort te schieten wat betreft reactietijd. De studie van Waternet en Opure [Duine, 2020] laat zien dat kortere reactietijden bij ontsluiting met loog toch goede resultaten kunnen leveren (bij de biogasopbrengst uit slib). In dat stadium van het onderzoek is besloten om nog eens te bepalen of een kortere incubatie ook mogelijk is, om te beginnen met 24 uur.

De resultaten (productie van VFA, het lot van organische stof en droge stof, en eiwitgehalte) van deze serie experimenten zijn samengevat in Tabel A-15 t/m Tabel A-19 in Annex A. De flessen zijn als volgt behandeld:

- Fles 11 t/m 15: voortzettingen van experimenten aangaande de slibverblijftijd;
- Fles 16: nieuwe test met biologische verzuring bij pH 5,8, maar nu in aanwezigheid van een fosfaatbuffer;
- Fles 17: 24 uur ontsluiting, moet worden vergeleken met fles 12 (een week ontsluiting);
- Fles 18 t/m 24: testen van door ons ontwikkelde ontsluiting en biologische verzuring op primair slib, uitgegist slib en bermgrassap. Omdat we verwachten dat uitgegist slib recalcitrant kan zijn, is ook een ontsluiting getest bij een hogere temperatuur (95°C) en loogconcentratie (10 g NaOH/L). Voor bermgrassap is ook een test ingezet zonder ontsluiting met loog omdat bermgrassap waarschijnlijk goed omzetbaar is.

Slibleeftijd

In flessen 11, 12 en 13 is de benodigde slibverblijftijd getest: 6, 4 en 3 dagen. Hierbij is gelet op hoge gehalten aan opgeloste organische stof en VFA, want deze zijn gunstig. Er zijn geen significante verschillen te bespeuren te midden van de flinke concentratiefluctuaties die in de tijd worden waargenomen. De dipjes in organische stof en VFA zijn tijdelijk, lijken toevallig en worden steeds weer hersteld. Er is wel een goede correlatie tussen de azijnzuur- en VFA-concentratie. Op 12 augustus bestaat 67% van de VFA uit azijnzuur en het azijnzuurpercentage wordt niet sterk beïnvloed door de slibleeftijd.

Iets minder dan de helft van de opgeloste organische stof is VFA, dus een flink deel van die organische stof is nog niet verder omgezet in VFA, CO₂ en H₂ en kan worden beschouwd als relatief recalcitrant materiaal. De slibleeftijd kan dus worden verkort tot 3 dagen, wat gunstig is voor de economie van het proces.

De VFA-productie bij 3 dagen slibleeftijd (fles 13) ontwikkelt zich omhoog (deels door enzymdosering vanaf 12 augustus), terwijl de VFA-productie bij een slibleeftijd van 4 dagen (fles 12 en 17) achterblijft. Het slib in de flessen 12 en 13 is 168 uur ontsloten; voor fles 17 is dit 24 uur. Vanaf 16 september is een nieuwe batch ontsloten actief slib gebruikt met een iets hoger organische stof gehalte (33,1 g/L na verdunning met een factor 0,6 door het toevoegen van loog); de op 10 december gevonden opgeloste OS concentratie (22,9 g/L) komt dus voort uit 33,1 g OS/L slib-loogmengsel. Zoals al eerder geconcludeerd kan de slibleeftijd worden beperkt tot 3 dagen; een slibleeftijd van vier dagen lijkt niet optimaal.

Ontsluiten met KOH i.p.v. NaOH

Als actief slib met KOH wordt ontsloten i.p.v. NaOH dan worden in de daarop volgende biologische verzuring vergelijkbare resultaten gevonden (vergelijk fles 11 en 15). Dit is belangrijk indien we de kationen uit het slib zelf willen gebruiken in dit proces, of als we het gewonnen loogwater (na elektrochemische scheiding) willen afzetten als meststof.

Biologische verzuring bij pH 5,8

In fles 16 (biologische verzuringsreactor met fosfaatbuffer) is meerdere malen per week de pH op 5,8 gesteld met HCl. Tijdens de reactie loopt de pH op naar 6,0 tot 6,2. Blijkbaar worden er niet alleen zuren geproduceerd en/of komt vertraagd nog alkaliniteit vrij uit het met loog ontsloten slib. Het slib is ook ontsloten met minder loog (2,6 g NaOH/L) dan de standaard. In een voorstudie is gebleken dat dit mogelijk moet zijn, hoewel met iets minder vervloeiing tijdens ontsluiten. Deze lagere looghoeveelheid was nodig om de zoutconcentratie na neutraliseren niet te hoog te laten worden. Vergeleken met fles 11 hoopt minder opgeloste organische stof op tijdens de verzuring en gemiddeld over de tijd ook iets minder VFA, hoewel misschien niet significant. In ieder geval levert het werken met een lagere pH niet de doorbraak die we nodig hebben: betere omzetting van slib naar VFA. Het 'lage pH' spoor wordt dus voorlopig verlaten.

Verkorte ontsluitingsduur

Bij een vergelijking tussen de 24 uur ontsluiting (fles 17) en een week ontsluiting (fles 12) zijn geen significante verschillen zichtbaar in de productie van opgeloste organische stof en VFA, hoewel dat ook wordt veroorzaakt door de flinke willekeurige fluctuaties van de gevonden concentraties van deze componenten in de tijd. In de periode juni – oktober 2021 produceerde fles 12 gemiddeld 6,3 g VFA/L en fles 17 5,9 g VFA/L. Ontsluiting gedurende 24 uur is waarschijnlijk gewoon mogelijk. Fles 17 laat een hoge uitbijter en een lage uitbijter zien in opgeloste organische stof (in het supernatant). We denken dat dit veroorzaakt wordt door een probleem met de meting en dat dit niets te maken heeft met een echt effect in deze reactorfles.

Opbrengst van de beste procedures

Een incubatie van 24 uur van actief slib met 4% droge stof en 7 g NaOH/L bij pH 12-12,5 en een temperatuur van 80°C, maar nog zonder homogenisatie, gevolgd door biologische verzuring bij pH 8,5-9 en 35°C met een slibleeftijd van 3 dagen (fles 13), levert uit actief slib met 33,1 g OS/L (batch vanaf medio september 2021) in de laatste proefmaand gemiddeld 23,4 g opgeloste organische stof met 16,6 g VFA per liter. Deze opbrengsten kunnen waarschijnlijk worden verhoogd door een voorbehandeling met een homogenisator en door het residu slib (met nieuw gevormde verzurende bacteriën) terug te voeren naar de ontsluiting.

Primair slib en uitgestist slib

Primair en uitgestist slib zijn beide ontsloten met 7 g NaOH/L gedurende 168 uur bij 80°C. Daarna is biologisch verzuurd bij pH 9, 35°C en een slibleeftijd van 4 dagen. Fles 18 (primair slib) en flessen 19 en 20 (uitgestist slib) moeten worden vergeleken met fles 12 (secundair slib). We vergelijken dan hoeveel organische stof in oplossing is gegaan en hoeveel azijnzuur en VFA er wordt geproduceerd. Bij die vergelijking moet wel rekening worden gehouden met de lagere hoeveelheid organische stof in primair slib en uitgestist slib: ongeveer de helft van die van actief slib.

Zo vonden we op 12 augustus 2021 bij actief slib (fles 12) 54% van de oorspronkelijke organische stof terug als opgeloste organische stof na biologische verzuring. Bedenk dat de vervloeiing groter is geweest: een deel is in CO₂ omgezet en wellicht ook in H₂ en CH₄, daarnaast is een deel in nieuwe bacteriecellen omgezet (acidogene en acetogene flora).

Op 12 augustus vonden we 79% organische stof uit primair slib (fles 18) in de opgeloste fractie na biologische verzuring: dat is veel hoger dan bij actief slib, dus dit materiaal is gemakkelijk te vervloeien. Echter, slechts 24% van die opgeloste organische stof bestond uit VFA, wat weinig is. Dat is een maand zo gebleven waarna de ophoping van VFA sterk afnam, mogelijk door een opkomende methanogene (azijnzuurconsumerende) flora.

Op 12 augustus werd voor uitgegist slib (fles 19) 69% organische stof gevonden in de opgeloste fractie na biologische verzuring: dat is verrassend goed, gezien het feit dat uitgegist slib de meer recalcitrante fractie vertegenwoordigt van slib. Hiervan is ook weer 24% VFA. Omdat we dachten dat uitgegist slib recalcitranter zou zijn dan actief slib is fles 20 gevoed met uitgegist slib dat is ontsloten met een extra zwaar recept (een week met 10 g NaOH/L bij 95°C). Dat blijkt niet te helpen: vervloeiing en VFA-productie was niet beter dan na een week ontsluiten met 7 g NaOH/L bij 80°C. De ophoping van VFA in verzuurd uitgegist slib nam na augustus sterk af, waarschijnlijk ook weer door een opkomende methanogene flora.

De procedures die ontwikkeld zijn voor ontsluiting en verzuring van actief slib zijn dus niet zomaar over te zetten op primair en uitgegist slib. Echter, de goede vervloeiing van primair en uitgegist slib is belangrijk en veelbelovend. De omzetting naar VFA en vooral het tegengaan van consumptie/verdwijning van deze VFA moet nog verder worden verbeterd, wellicht door nog lagere slibleeftijden te gebruiken.

Bermgrassap

Fles 23 is gevuld met ontsloten bermgrassap (loog; zonder verdunning) en fles 24 met bermgrassap zoals aangeleverd. Op 12 augustus werd 62% (fles 23) en 59% (fles 24) van de oorspronkelijke organische stof gevonden als opgeloste organische stof na biologische verzuring. In het oorspronkelijke bermgrassap was 89% van de organische stof opgelost. De daling kan komen doordat een deel van de opgeloste organische stof wordt omgezet in vast slib (verzurende bacteriën) en in gassen. Maar liefst 78% (fles 23) en 79% (fles 24) van die opgeloste organische stof is VFA. Dat is veel beter dan wat we vinden met actief slib. In de periode juni – november 2021 (10 metingen) wordt zonder ontsluiting zelfs iets meer VFA geproduceerd: 18 g VFA/L uit bermgrassap met 38,5 g OS/L. Ontsluiting met loog is niet nodig (geeft geen extra opbrengst); wel wordt loog nog gedoseerd als titrant in de biologische verzuring.

Voor bermgrassap kan een organische stof balans worden opgesteld (monster 12 augustus 2021):

- Bermgrassap zoals aangeleverd bevat 38,5 g OS/L
- Na biologische verzuring: 22,6 g OS/L in opgeloste fractie en 11,6 g OS/L in vast materiaal
- De organische stof in de opgeloste fractie bevat per liter 17,9 g VFA (waarvan 10,7 g bestaat uit azijnzuur) en enkele grammen opgelost eiwit
- Verdwenen organische stof: 4,3 g/L (bijvoorbeeld als gas)

Eiwit

In actief slib bevindt zich weinig eiwit buiten de vlokken. Veel eiwit komt vrij na ontsluiting met loog. Tijdens de ontsluiting vindt zeer beperkt de-aminering plaats. In de biologische reactoren wordt ongeveer de helft van het eiwit afgebroken en gedeamineerd.

De gevonden 6,10 BCA eiwit/L in supernatant van fles 13 ligt dichtbij de gevonden 5,95 g BCA-eiwit/L door ChainCraft in een opgeschaalde proef lijkend op fles 13. Na biologische verzuring bevat het supernatant nog zo'n 10 g/L opgeloste organische stof die niet in VFA is omgezet; hiervan bestaat zo'n 60% uit eiwit. Een gesprek met Hardy Temmink van de vakgroep Milieutechnologie van de WUR bevestigde dat dit eerder is waargenomen bij korte verblijftijd in biologische verzuring. Er lijkt dan te weinig tijd te zijn om het eiwit te hydrolyseren. We zouden die eiwitafbraak dus moeten helpen, bijvoorbeeld door toevoeging van het enzym alkalisch protease. Dit is gedaan in fles 13 vanaf 12 augustus: 2 mg Alcalase (Novozymes) per fles (100 mL) per dag. Dat heeft direct effect: er wordt substantieel meer VFA geproduceerd, waarschijnlijk uit aminozuren die uit de gehydrolyseerde eiwitten en/of peptide zijn vrijgekomen.

Het meeste eiwit in bermgrassap is opgelost (81%). Bermgrassap supernatant bevat 34,1 g organische stof per liter waarvan 13-42% bestaat uit eiwit (de BCA meting verschilt nogal van de Nkj meting). Hiervan wordt de helft tot 2/3 afgebroken tijdens een biologische verzuring.

Samenstelling van de VFA in verzuurd slib

In fles 13 bestaat gemiddeld 66% van de VFA uit azijnzuur in de periode juni t/m september 2021; voor de periode oktober t/m november is dat 57%. Naast azijnzuur worden ook andere zuren gevormd. In fles 13 was op 29 oktober, 12 november en 26 november de samenstelling van VFA gemiddeld 56% azijnzuur, 35% propionzuur, 7% boterzuur en 2% valerianzuur.

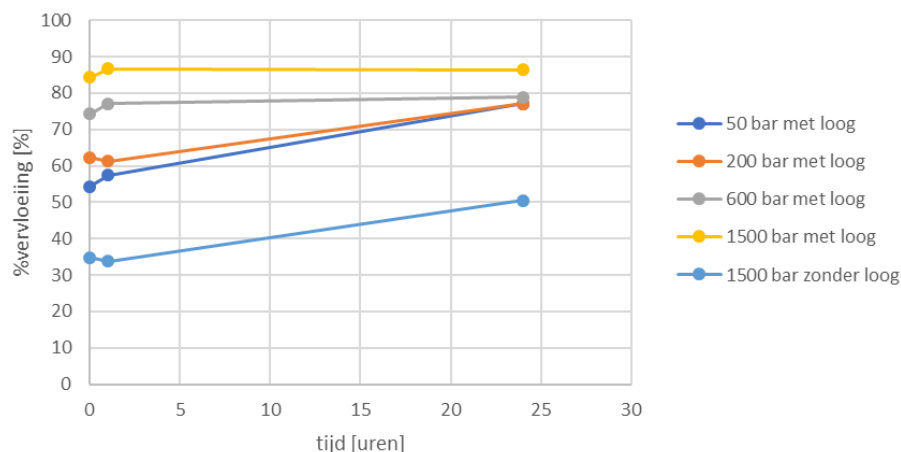
3.3.8 Grote batch verzuurd actief slib getest door ChainCraft

Tien liter azijnzuurrijke vloeistof is geproduceerd uit actief slib. Eerst is het actief slib met loog ontsloten (7 g NaOH/L, 168 uur, 80°C), een factor 1,7 verdund (6 delen slib en 4 delen water) en daarna in een biologische reactor gedurende 9 dagen verzuurd. Vervolgens is het mengsel gecentrifugeerd. Het supernatant bevatte vooral natrium-vetzuurzouten. Proeven bij ChainCraft lieten zien dat dit materiaal goed kan dienen om middellange vetzuren te maken. Er werd geen remming ondervonden door stoffen die in het slibsupernatant zaten [ChainCraft, 2021].

3.3.9 Slibhomogenisatie

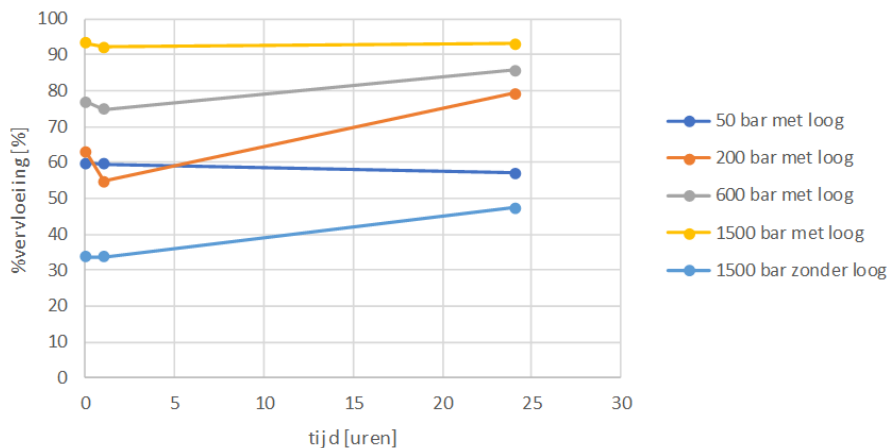
Effect van homogenisatie en incubatie met loog

Het gebruikte actief slib van RWZI Amsterdam West bevatte 6,93% droge stof en 5,51% organische stof. Het supernatant bevatte 0,21% droge stof en 0,13% organische stof, dus het meeste materiaal zat in de onopgeloste fractie. Omgerekend bevat het actief slib (na verdunning met loog) 47.0 g CZV/L en 4.1 g Nkj/L.⁵ Vlak na het homogeniseren bevatte het slib de gehalten zoals weergegeven in Tabel A-20 van Annex A. Het homogeniseren van slib zonder loog bij 1500 bar is na één passage gestaakt wegens uitval van het apparaat. Het slib dat met loog driemaal de homogenisator heeft gepasseerd is daarna 24 uur geïncubeerd bij 80°C, om te zien of de vervloeiing hierdoor nog werd voortgezet, met tussentijdse bemonstering na 1 uur incubatie. De resultaten zijn weergegeven in Tabel A-21 (annex A) en in Figuur 3-8, Figuur 3-9 en Figuur 3-10.

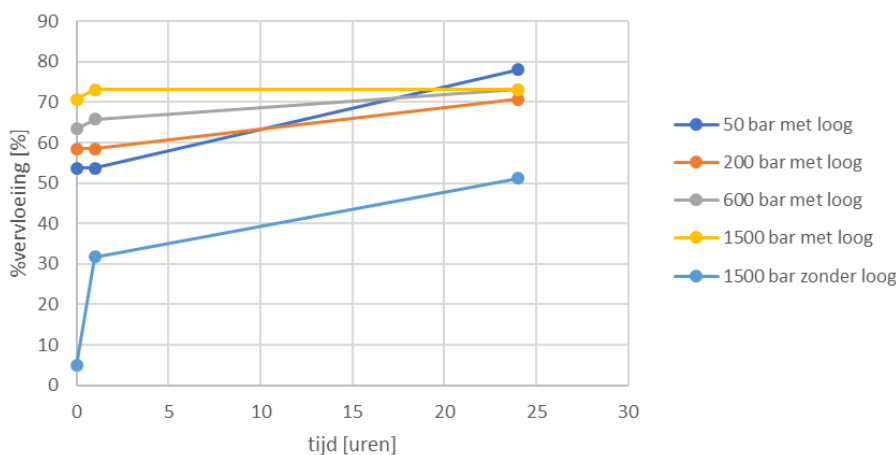


Figuur 3-8 Vervloeiing van organische stof na homogenisatie van actief slib bij verschillende drukken met en zonder loog.

⁵ Na verdunning (60%) bevatte het slib rekenkundig 33,1 g organische stof per liter. Uitgaande van de algemene formule voor slib van $C_5H_7NO_2$, zit er 1.42 g CZV/g VSS en 14/113 g N/g VSS in het slib. Hiermee komen de uitgangswaarden op 47.0 g CZV/L en 4.1 g Nkj/L.



Figuur 3-9 Vervloeiing van CZV na homogenisatie van actief slib bij verschillende drukken met en zonder loog.



Figuur 3-10 Vervloeiing van Nkj na homogenisatie van actief slib bij verschillende drukken met en zonder loog.

Homogenisatie werkt stimulerend op het in oplossing gaan van organische stof en CZV. Hoe hoger de druk hoe meer organische stof en CZV in oplossing gaat. Het effect op CZV is zelfs nog sterker dan dat op organische stof (vooral bij hogere druk, ≥ 600 bar), alsof de laatste resten organische stof die nog in oplossing gaan een meer gereduceerd karakter hebben (bijvoorbeeld hogere vetzuren) en dus een relatief hoge CZV. Van de aanwezige 33,1 g organische stof in het slib gaat na homogenisatie 54-85% organische stof in oplossing.

Het effect op het vrijkomen van Nkj is al groot bij 50 bar (vergelijk 50 bar met het gebruik van slib met loog maar zonder homogenisatie). Verdere drukverhoging werkt daarna nog een beetje stimulerend. Dat is een teken dat er bij 50 bar al veel cellen opengaan waardoor de eiwitrijke inhoud vrijkomt. Het aantal passages lijkt niet veel uit te maken (resultaten niet weergegeven); bij het ontwerp van een praktijkinstallatie zal daarom worden uitgegaan van een enkele passage. Slib zonder loog wordt ook beter ontsloten door homogenisatie, maar de gecombineerde werking van homogenisatie en loog werkt het beste. Loog kan dus niet worden weggelaten. Na het homogeniseren blijkt het incuberen met loog vooral effectief als er bij lagere druk (50 tot 200 bar) is gehomogeniseerd. Hierbij is een 24 uren incubatie beslist beter dan 1 uur incuberen. De hoogste concentratie organische stof (28,7 g OS/L) na homogenisatie bij 1500 bar komt overeen met 87% vervloeiing: beter dan onze projectdoelstelling van 85%.

Samenvattend:

- Omzetting van organische stof en CZV is sterk afhankelijk van de druk; bij 1500 bar met loog bedraagt deze respectievelijk 87% en 93%.
- Omzetting van Nkj is minder druk-afhankelijk.

Effect van homogenisatie op biologische verzuring

Na homogenisatie bij verschillende drukken en incubatie werden de vijf slibmonsters gemengd met entmateriaal uit lopende biologische verzuringsproeven en werd de verzuring 31 dagen gevolgd in een fed batch systeem. De batch gehomogeniseerd slib (1500 bar) zonder loog was reeds uitgeput bij dag 24 (de voorraad slib was op). In Tabel A-22 en Tabel A-23 (in Annex A) is de vloeistofsamenstelling weergegeven wat betreft organische zuren, organische stof en droge stof. Het oorspronkelijke slib bevatte per liter 33,1 g organische stof en 41,6 g droge stof (bijna geheel als vast/zwevend materiaal).

Met de data in Tabel A-23 kan dan de reductie van die hoeveelheid vaste stof worden berekend; het resultaten is opgenomen in Tabel A-24. Deze data kunnen worden vergeleken met reactor 13 (3 dagen slibleeftijd, actief slib één week geïncubeerd met loog) en reactor 17 (4 dagen slibleeftijd, actief slib één week geïncubeerd met loog) bij wijze van referentie⁶:

- Fles 13 (12 augustus): 65% vaste organische stof en 59% vaste droge stof verdwenen; 52% van de opgeloste organische stof bestond uit VFA.
- Fles 17 (12 augustus): 62% vaste organische stof en 56% vaste droge stof verdwenen; 35% van de opgeloste organische stof bestond uit VFA.

Hierbij moet vermeld worden dat de concentraties in flessen 13 en 17 van week tot week behoorlijk konden verschillen. Dus waardes zijn niet exact en kunnen meerdere procenten verschillen van week tot week. Door homogenisatie kan 71% reductie van de vaste organische stof worden bereikt, dus ruim boven de 62% en 65% gevonden in proeven zonder de homogenisator.

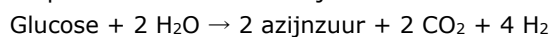
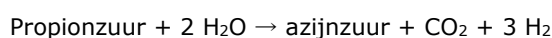
Uit de data van de gehomogeniseerde en biologisch verzuurde slibbatches kan worden opgemaakt dat voor een goede VFA-productie loog onontbeerlijk is. Er is niet veel verschil in het traject van 200 tot 1500 bar als het gaat om VFA-productie; 50 bar lijkt tenslotte (dag 31) iets lagere zuurconcentraties te laten zien. Het percentage VFA van de opgeloste organische stof is bij 200 bar met 48% het hoogst. Niet echt een doorbraak als het gaat om meer VFA productie dus.

Na homogenisatie (traject 50-1500 bar) en 24 uur incubatie met loog bedroeg de hoeveelheid opgeloste organische stof 26 tot 29 g/L. Na 31 dagen biologische verzuring is dit gehalte afgenomen tot 17-19 g/L. Door de biologische omzetting wordt een deel van opgeloste organische stof in gassen omgezet en een deel wordt omgezet in bacteriën (en dat is nieuw vast materiaal). Een dergelijk effect treedt ook op met slib dat zonder loog bij 1500 bar is gehomogeniseerd, maar dan op een lager niveau. Er is wel een lichte toename van opgeloste organische stof met een hogere druk zoals ook is waargenomen voorafgaand aan de verzuring.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat de combinatie van loog en homogenisatie helpt het vaste residu te reduceren waarbij het effect duidelijk optreedt ergens tussen 200 en 600 bar. Het effect op droge stof is zelfs groter dan op organische stof. Alleen homogenisatie is hiervoor niet voldoende; er moet ook loog worden toegevoegd.

3.3.10 Hogere verhouding acetaat/VFA

Voor sommige toepassingen is het belangrijk een groter aandeel azijnzuur te verkrijgen binnen de VFA en dus zo min mogelijk propionzuur, boterzuur en valeriaanzuur. Vooral boterzuur kan geurhinder veroorzaken. Onderzoek van Bouzas *et al.* [2007] met biologische verzuring van primair slib heeft aangetoond dat een laag gehalte droge stof in de reactor een lage H₂ concentratie geeft en daardoor een hogere azijnzuur/VFA verhouding. Dat komt neer op het verlagen van één van de eindproducten en daarmee eindproductremming volgens onderstaande reacties:



⁶ Deze flessen zijn gevoed met een andere slibbatch van RWZI Amsterdam West met een iets lager droge stofgehalte.

Eenzelfde redenering zou ook kunnen gelden voor azijnzuur, maar Bouzas en co-auteurs kennen waterstof een sleutelrol toe, niet azijnzuur. Bij een verdunning van 18 g OS/L werd 95% acetaat/VFA bereikt. Boven 23 g OS/L werd de verhouding steeds lager. We hebben getest of dit principe bij ons ook werkt. Proeven zijn uitgevoerd bij ongeveer 3 g OS/L met 10 maal verdund slib (met ruim 30 g OS/L). Er is slib gebruikt dat ontsloten was door het 24 uur te incuberen met 175 mM NaOH bij 80°C. In de biologische verzuring (flessen) is verdund met demiwater waaraan een kleine hoeveelheid Na₂S is toegevoegd om het anaeroob te houden. De biologische verzuring is uitgevoerd bij pH 9 en 35°C met een slibleeftijd van 3 dagen. De resultaten zijn opgenomen in Tabel A-25 (Annex A).

Ondanks de verdunning blijft de verhouding acetaat/VFA ongeveer 2/3. Het mechanisme dat Bouzas *et al.* [2007] hebben waargenomen lijkt hier niet te werken. We zijn dus voorlopig niet in staat om azijnzuur een dominantere positie te laten innemen binnen de VFA. Ook is aan het licht gekomen dat de productie van VFA veel meer dan 10 maal lager is dan in onverdund materiaal (zie fles 13 in april-juli 2021) en dat de VFA-productie tenslotte lijkt te verdwijnen. Het lijkt erop dat verdunning ongunstig is voor VFA-productie, mogelijk doordat acetoclastische methanogenen kans hebben gehad om zich te ontwikkelen (wegvallen van remmende concentraties?). Als dat laatste waar is dan is dat ook weer ongunstig voor de acetaat/VFA verhouding. Het is niet goed mogelijk gebleken om de fractie verdwenen organische stof (als gas) te kwantificeren; bepaling van organisch stofgehalte in (sterk) verdunde monsters is onvoldoende nauwkeurig.

3.3.11 VFA-productie met niet-ontsloten actief slib

Om nog eens goed aan te tonen dat ontsluiting met loog bevorderlijk voor de productie van VFA uit actief slib is actief slib biologisch verzuurd zonder ontsluiting (alleen 60% verdund met water). Hierbij is dezelfde werkwijze aangehouden als die van fles 13 in april-juli 2021 (dus zonder toevoeging van protease). Experimentele resultaten zijn opgenomen in Tabel A-26 (Annex A). Vergeleken met fles 13 (april-juli 2021) wordt minder dan de helft oplosbare organische stof gevonden in het supernatant van verzuurd slib; de hoeveelheid geproduceerde VFA is ongeveer de helft indien actief slib niet is ontsloten met loog.

4 Opwerking

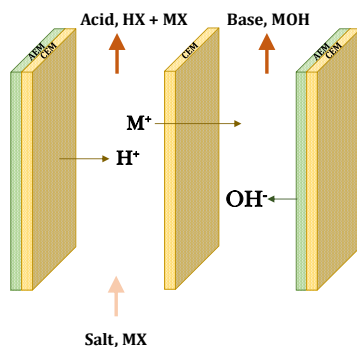
4.1 Introductie

Supernatant van verzuurd bermgrassap en van verzuurd actief slib is opgewerkt middels filtratie, omgekeerde osmose, elektrolyse en EDBM. Voordat deze opwerking werd gedaan zijn verkennende experimenten uitgevoerd.

4.2 Materiaal en methoden

4.2.1 EDBM met twee compartimenten

Er zijn eerst tests gedaan met elektrolyse met biopolaire membranen (EDBM) met twee compartimenten (Figuur 4-1). De opstelling bestond uit Neosepta membranen in een configuratie van BPM – CEM – BPM in vijf zich herhalende eenheden. De voeding bestond uit 0,6 N natriumacetaat en de stroomdichtheid (current density) was 390 A/m².



Figuur 4-1 EDBM met twee compartimenten.

4.2.2 Screening NF-membranen

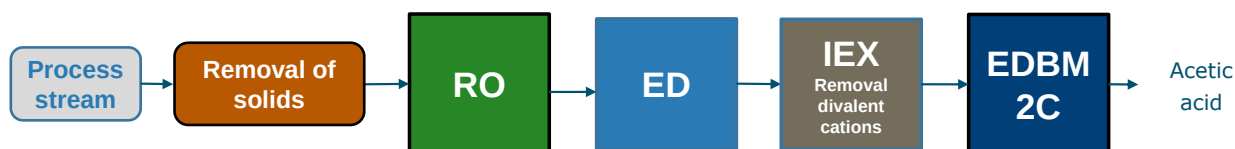
Na de EDBM met twee compartimenten bevindt zich nog steeds een kleine hoeveelheid kationen in de oplossing. Verdere zuivering kan in principe worden uitgevoerd met nanofiltratie (NF). Vier verschillende membranen die vaak gebruikt worden bij omgekeerde osmose en nanofiltratie zijn getest om te bepalen in hoeverre deze azijnzuur en acetaat kunnen tegenhouden. Hierbij zijn oplossingen gebruikt van 32 g azijnzuur plus 5 g natriumacetaat per liter.

4.2.3 Opwerking van supernatant van verzuurd bermgrassap

Om de complete downstream processing te testen en om voldoende monster te produceren voor Nobian is 55 liter supernatant van biologisch verzuurd bermgrassap opgewerkt met de volgende unit operations in aangegeven sequentie (Figuur 4-2):

- Filtratie: verwijdering van de laatste restjes zwevend materiaal;
- Omgekeerde osmose (RO, reverse osmosis): concentrering van de stroom door water selectief te verwijderen;
- Elektrolyse (ED): scheiding tussen neutrale componenten en ionen en verdere verhoging van de ionconcentraties;
- Ionenwisseling IEX): verwijdering van twee- en driewaardige kationen (vooral calcium en magnesium), ter voorkoming van neerslag op de membranen van de EDBM;
- EDBM: scheiding tussen de zuren en het loog. Deze was zo afgesteld dat er in de zurenoplossing nog een beetje natrium-vetzuurzouten zouden zijn. Dat heeft te maken met de economie van dit proces. Verdere

scheiding kan in principe worden bewerkstelligd met een nageschakelde nanofiltratie, maar in overleg met Nobian was dat nu niet nodig.



Figuur 4-2 Downstream processing van verzuurd bermgrassap supernatant.

Filtratie

De filtratie is uitgevoerd met een nylon gaas met een poriegrootte van 102 µm.

Reverse osmosis (RO)

De omgekeerde osmose is uitgevoerd in een LabStak M20 (Alfa Laval) bij een druk van 60 bar over het membraan. Het proces werd uitgevoerd met ESPA-membranen met een totaal membraanoppervlak van 0,36 m².

Elektrodialyse (ED)

De ED-experimenten zijn uitgevoerd met behulp van een ED-stack (ED 64004, PCCell GmbH, Duitsland) bestaande uit twee elektrodecompartimenten, één met een met Pt/Ir gecoate titanianode en de andere met een roestvrijstalen kathode. De ED-stack werd geassembleerd met ionenuitwisselingsmembranen (IEM; kation- en anionenuitwisselingstype 2) van Fujifilm, met in totaal twintig celparen. De IEM's (64 cm² actief gebied) werden gescheiden door een siliconen/polypropyleen spacer (dikte 450 µm). De proeven zijn uitgevoerd in batch met een constante stroomsterkte. De langsstroomsnelheid was 5 cm/s. De volumeverhouding van diluaat over concentraat was 5.

Ionenwisseling (IEX)

Ionenwisseling is uitgevoerd met een kolom met IEX resin DOWEX MARATHON C. Het tegenion was kalium, de kolomdiameter was 2,6 cm, de bedhoogte 21,8 cm en het bedvolume 116 mL. De hoeveelheid vloeistof die moest worden onthard was 6,51 L en per run is 0,97 L behandeld. Het IEX-proces (cyclus) bestaat uit een aantal opeenvolgende stappen: adsorption - displacement rinse - regeneration - rinse. Deze stappen zijn gedurende 7 cycli uitgevoerd waarmee 6.5 L voeding in kleinere batches is verwerkt. Onderstaand is voor alle stappen het debiet, stroomsnelheid, tijdsduur en vloeistofvolume aangegeven (Tabel 4-1).

Tabel 4-1 Karakteristieken van het ionenwisselingsproces.

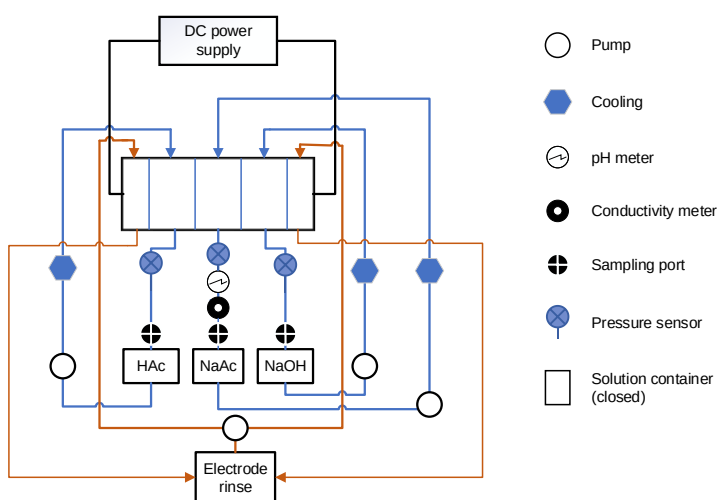
Processtap	Debiet [mL/min]	Snelheid [m/uur]	Tijd [min]	Volume [mL]	
Adsorption	44,2	5	22,0	971	Voeding ontharding (oplossing na ED)
Displacement rinse	8,8	1	19,8	174	Milli-Q water is gebruikt voor het spoelen
Regeneration	22,1	2,5	16,5	365	Tegenstroom met 1,7 M KCl als regenerant
Rinse	44,2	5	13,1	580	Tegenstroom spoelen met Milli-Q water
Totale cyclustijd			71,4		

EDBM

Elektrodialyse met bipolaire membranen is uitgevoerd met een ED-stack (dezelfde als die gebruikt voor het ED-proces) die samengesteld was uit 10 zich herhalende membraaneenheden, waarbij elke eenheid bestond uit een kationenuitwisselingsmembraan en een bipolair membraan (Neosepta CMB en BP-1). De opstelling is weergegeven in Figuur 4-3 en Figuur 4-4.



Figuur 4-3 Opstelling gebruikt voor ED en EDBM (links) en in meer detail (rechts) de elektrolyse unit en in- en uitgaande vloeistoffen.



Figuur 4-4 Multifunctionele ED/EDBM opstelling.

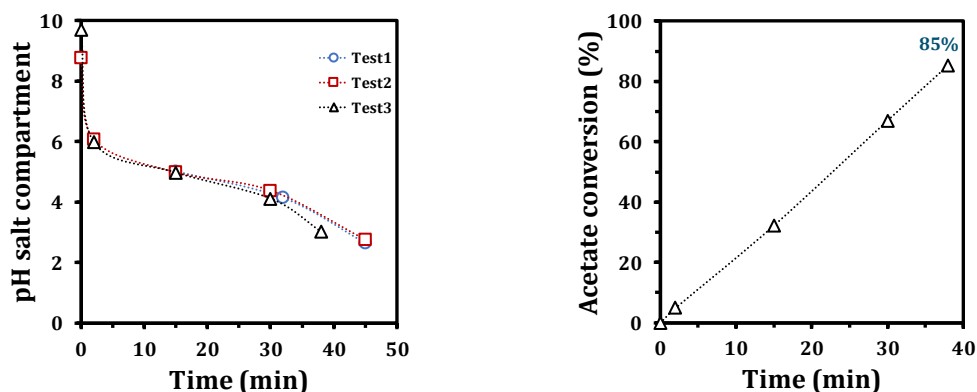
4.2.4 Opwerking van verzuurd actief slib

Tijdens het onderzoek naar de verzuring van actief slib zijn gedurende een aantal maanden de fracties die uit de flesreactoren zijn verwijderd, opgespaard en bewaard bij 4°C. Dit leverde 450 mL oplossing waarvan na centrifugeren 300 mL resteerde als supernatant. Wegens de kleine hoeveelheid zijn alleen de belangrijkste unit operations getest: ED en EDBM.

4.3 Resultaten en discussie

4.3.1 EDBM met twee compartimenten

De pH in het linker compartiment daalde: het vrije zuur hoopte hierin op, terwijl natrium het middelste membraan passeerde naar het rechter compartiment. In het linker compartiment werd acetaat omgezet in azijnzuur met de protonen die vrijkwamen door de splitsing van water aan het bipolaire membraan. In Figuur 4-5 wordt deze omzetting weergegeven. Na 38 minuten is deze 85%. De stroom-efficiëntie (current efficiency) is hierbij 75%, wat leidt tot een energieverbruik van 1,6 kWh/kg geproduceerde azijnzuur. Per cel was het voltage 2,7 V. Met deze opstelling kan dus in principe zuur en loog worden gescheiden.



Figuur 4-5 Dalende pH in linker compartiment (grafiek links) en omzetting van acetaat naar azijnzuur in linker compartiment (grafiek rechts).

4.3.2 Screening NF-membranen

In het EDBM-proces met modeloplossingen konden we 90% van het acetaat omzetten in azijnzuur. Deze 90% hadden we ook bewust als setpoint ingesteld omdat dat ook wordt gebruikt in de literatuur en in de informatie die we van Suez hebben gekregen. Een hogere omzettingsgraad is mogelijk, maar dat zal, bij de gebruikte lage geleidbaarheid in het zoutcompartiment, tot een hoog energieverbruik leiden. Een alternatieve methode om het restant acetaat om te zetten in azijnzuur is het gebruik van omgekeerde osmose (RO) en/of nanofiltratie (NF). Onze eerste aanname was dat natriumacetaat in het retentaat zou blijven en dat het azijnzuur de membranen zou passeren. We hebben één RO-membraan en drie NF-membranen getest waarin we het scheidend principe ook inderdaad hebben aangetoond (data niet weergegeven). We hebben echter besloten om de nageschakelde nanofiltratie voorlopig weg te laten en te accepteren dat er een beperkte hoeveelheid kationen aanwezig is in de zure productstroom.

4.3.3 Opwerking van supernatant van verzuurd bermgrassap

Reverse osmosis (RO)

Na filtratie van het supernatant van verzuurd bermgrassap is RO toegepast om deze stroom verder te concentreren. Hierbij is acetaat geconcentreerd met een factor 2,1. De resultaten van de omgekeerde osmose zijn samengevat in Tabel 4-2.

Tabel 4-2 Karakteristieken van in- en uitgaande stromen bij RO van biologische verzuurd bermgrassap.

Parameter	Voeding	Retentaat	Permeaat
pH [-]	7,9	7,9	8,9
Geleidbaarheid [mS/cm]	30,6	49,7	1,4
Vetzuren [g/L]			
- Acetaat	12	25	Niet gemeten
- Propionaat	3	6	Niet gemeten
- Butyraat	4	10	Niet gemeten

Elektrodialyse (ED)

De elektrodialyse leverde een verdere concentratie van de vetzuren op (Tabel 4-3). Bovendien bevatte het diluaat andere stoffen, veelal elektrisch neutrale componenten (deze zijn niet nader geanalyseerd op aard en concentratie). In de ED werd het acetaat nog eens 1,5 maal geconcentreerd. Het stroomverbruik in deze proef was 1,6 kWh per kg azijnzuur in het concentraat. Dit energieverbruik is hoger dan verwacht en is mogelijk veroorzaakt door het precipitaat, wat tot een hogere elektrische weerstand kan hebben geleid. Na visuele inspectie werden precipitaten gevonden op de membranen. Het door TAUW aangeleverde rapport over ED van bermgrassap meldt ook precipitaten op de membranen [Zwijnenberg, 2019]. Deze bestaan vooral uit kalium- en calciumsulfaat. In het onderzoek van TAUW/EMI is een voeding (bermgrassap) gebruikt met per liter ongeveer 3000 mg Na, 170 mg K, 6000 mg K, 100 mg Mg, 200 mg Ca, 2000 mg Cl, 2000 mg SO₄ en 62 mg HPO₄.

In het rapport wordt aanbevolen de precipitaten te voorkomen door er voor te zorgen dat het concentraat een lage pH heeft (3, te bereiken met toegevoegd zoutzuur) en/of het van te voren verwijderen van tweewaardige ionen. In ons geval is aanzuren lastig vanwege de gebruikte hoge pH. In het vervolg moet dus de verwijdering van twee/drie waardige ionen reeds voor de ED worden uitgevoerd en niet alleen voor de EDBM.

In deze proefopstelling zijn ook vluchtige vetzuren verloren gegaan via het diluaat van de ED. Dit was het gevolg van de afname van de stroomsterkte door vervuiling van de membranen. Dientengevolge nam de acetaatflux door het membraan ook af. Hierdoor was het niet mogelijk om binnen de gestelde tijd meer dan 90% van het acetaat te verwijderen. Dit kan voorkomen worden door membraanvervuiling te minimaliseren.

Tabel 4-3 Karakteristieken van in- en uitgaande stromen bij ED van biologische verzuurd bermgrassap.

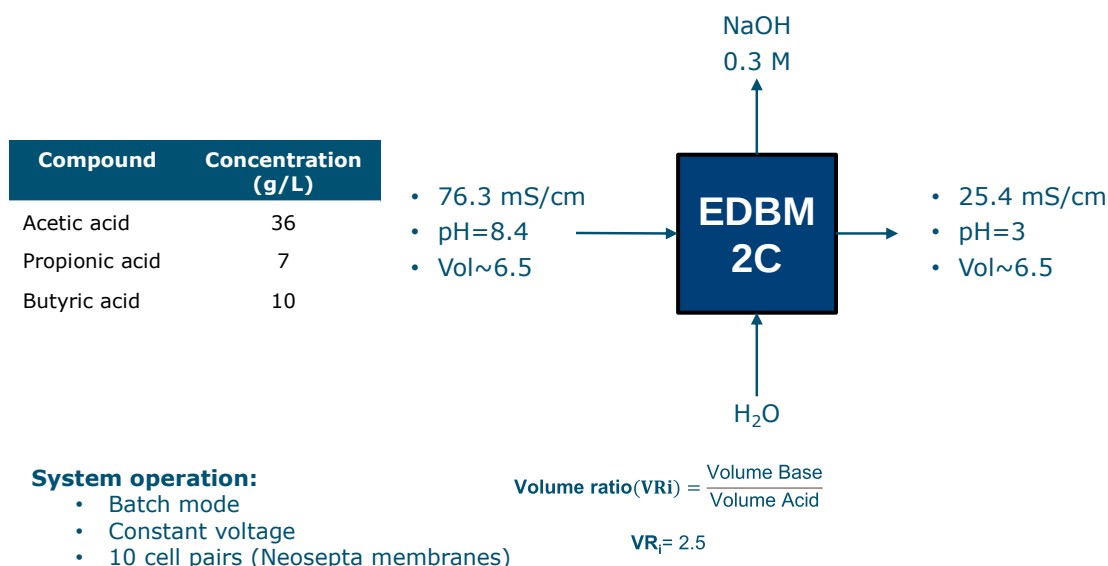
Parameter	Voeding	Concentraat	Diluaat
Volume [L]	20,5	6,5	14
pH [-]	7,9	8,2	7,9
Geleidbaarheid [mS/cm]	49,7	72	33
Vetzuren [g/L]			
- Azijnzuur en acetaat	24	37	Niet gemeten
- Propionzuur en propionaat	6	8	Niet gemeten
- Boterzuur en butyraat	10	11	Niet gemeten

Ionenwisseling (IEX)

Het concentraat uit de ED werd behandeld in een ionenwisselingskolom (IEX). De resultaten daarvan worden verderop besproken in een integrale verhandeling over het lot van kationen.

EDBM

De vloeistof na IEX is verder opgewerkt middels EDBM. Resultaten zijn gepresenteerd in Figuur 4-6. Van de 55 L bermgrassap hebben we 6,5 L overgehouden aan zuurconcentraat en 16,25 L loogoplossing (0,3 M NaOH). De samenstelling van het zuurconcentraat is in Tabel 4-4 weergegeven. Het eindproduct bevatte in totaal 55,1 g VFA/L. In hoofdstuk 5 wordt een methode gepresenteerd die een veel hoger eindconcentratie VFA zal opleveren.



Figuur 4-6 Samenstelling van voeding (ingand, links), concentraat (uitgaand, rechts) en diluaat (uitgaand, boven) in EDBM.

Tabel 4-4 Vluchtige vetzuren (g/L) in het EDBM product (zoals geanalyseerd door Nobian).

Monster	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5
Na ED (bemonsterd 3 januari 2022)	40,38	7,84	1,03	10,72	0,88	0,90
Na ED (bemonsterd 13 januari 2022)	39,81	7,82	0,92	10,83	0,99	0,93
Product na EDBM	35,55	7,06	0,92	10,01	0,80	0,83

Gedrag van kationen en ortho-fosfaat

Metingen van de concentraties kationen (weergegeven in Tabel 4-5) laten zien dat met omgekeerde osmose alle vijf kationen kunnen worden geconcentreerd. Vervolgens kan met ED kalium, natrium en ammonium verder worden geconcentreerd. Calcium en magnesium worden hier niet geconcentreerd. Deze concentraties nemen zelfs af, omdat deze divalente ionen met het diluaat worden afgevoerd en (helaas) ook precipiteren in de ED-stack (gemeten, hier niet weergegeven). De ionenwisseling verwijdert kleine hoeveelheden calcium en nauwelijks magnesium. Dit is zeer waarschijnlijk veroorzaakt door de hoge natriumconcentratie: de adsorptie van natrium heeft teveel geconcentreerd met die van calcium en magnesium. Hierbij is natrium gedeeltelijk uitgewisseld tegen kalium dat is gebruikt als tegenion op het IEX-resin. In het proces zou een andere hars moeten worden gebruikt, of een andere techniek zoals precipitatie bij hoge pH. EDBM zorgt ervoor dat de concentratie kationen in de productstroom (concentraat) laag wordt. Slechts 8% van de aangevoerde ammonium (1070 mg/L in 43 L) komt terecht in het eindproduct (600 mg/L in 6,1 L). Het overgrote deel wordt afgevoerd met het diluaat van de EDBM (niet gemeten).

Orthofosfaat wordt ook geconcentreerd door omgekeerde osmose, maar verdwijnt grotendeels door precipitatie in de ED-stack. De concentraties divalente kationen zijn te hoog om precipitatie in het ED- en EDBM-proces te voorkomen. Het proces moet dus anders worden ingericht; eerst moeten de divalente ionen en fosfaat worden verwijderd (divalente ionen tot < 5 mg/L).

Tabel 4-5 Concentratie (mg/L) van kationen en orthofosfaat in diverse processtromen (opwerking verzuurd bermgrassap).

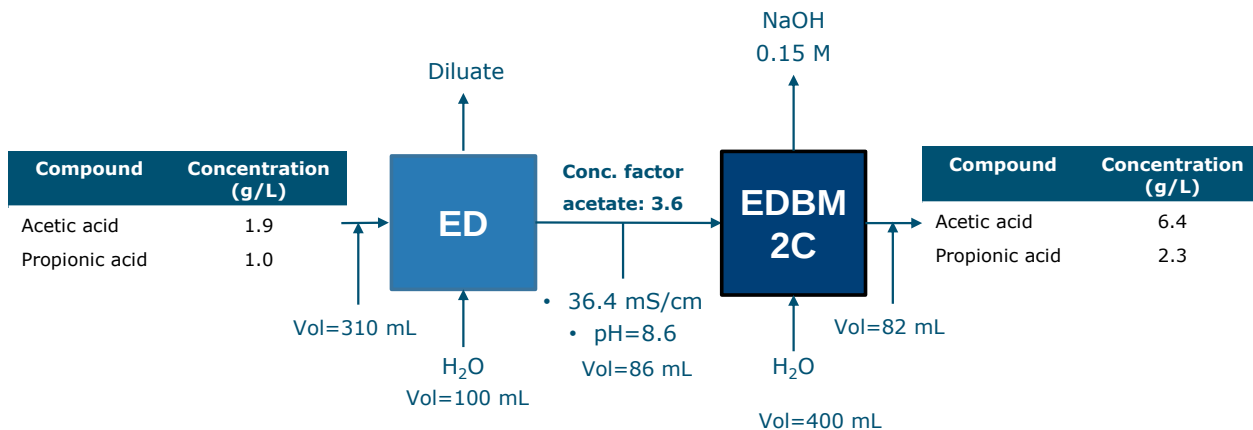
Processtroom	Ca	K	Mg	Na	NH ₄ -N	PO ₄ -P
Supernatant (voeding RO)	417	4544	110	6072	1070	63,1
Retentaat (na RO)	810	8777	211	11878	2230	122
Concentraat (na ED)	58,2	14554	187	18113	3430	5,0
Concentraat (na IEX)	43,5	19656	181	13949		
Concentraat (na EDBM)	5,95	2208	103	4156	600	6,1

4.3.4 Opwerking van verzuurd actief slib

Bij de opwerking van verzuurd actief slib zijn alleen de belangrijkste unit operations getest: ED en EDBM. Experimentele resultaten van beide testen zijn weergegeven in Figuur 4-7. De vrijgekomen processtromen zijn geanalyseerd op vetzuren waarvan de resultaten zijn samengevat in Tabel 4-6. Er is geen boterzuur en valeriaanzuur aangetroffen in de monsters. De ED bevatte een selectief membraan voor eenwaardige ionen (zoals natrium en acetaat), waardoor geen calcium, magnesium en fosfaat (want pH 8,5-9) kon worden overgedragen. De overgedragen ionen kwamen in een compartiment waarin ze ook werden geconcentreerd. Alle achtergebleven componenten werden afgevoerd met het diluaat. In Figuur 4-7 zijn ook vloeistofvolumes gegeven.

In de uitvoering van deze testen zijn drie grote problemen opgetreden. De VFA-concentraties (zie ook Tabel 4-6) zijn veel lager dan we hadden verwacht. Waarschijnlijk is dat VFA grotendeels is omgezet tijdens het bewaren. We hadden de monsters beter eerst kunnen centrifugeren en bewaren, in plaats van andersom. De concentraties zijn na centrifugeren lager, wat niet goed te verklaren is. De beschikbare hoeveelheid voeding was te klein voor de testapparatuur met als gevolg een tegenvallende concentratiefactor na ED (factor 3,6 voor acetaat). Ook omgekeerde osmose was daardoor niet mogelijk. Het principe van concentratie in ED en scheiding tussen loog en zuur in EDBM is wel gedemonstreerd.

Het zuur-eindproduct is door LEAF in Wageningen getest op toepasbaarheid als energie- en koolstofbron in een nitrificatieproces. Het mengsel bleek inderdaad geschikt voor denitrificatie.



Figuur 4-7 Testen van ED en EDBM met supernatant van verzuurd actief slib.

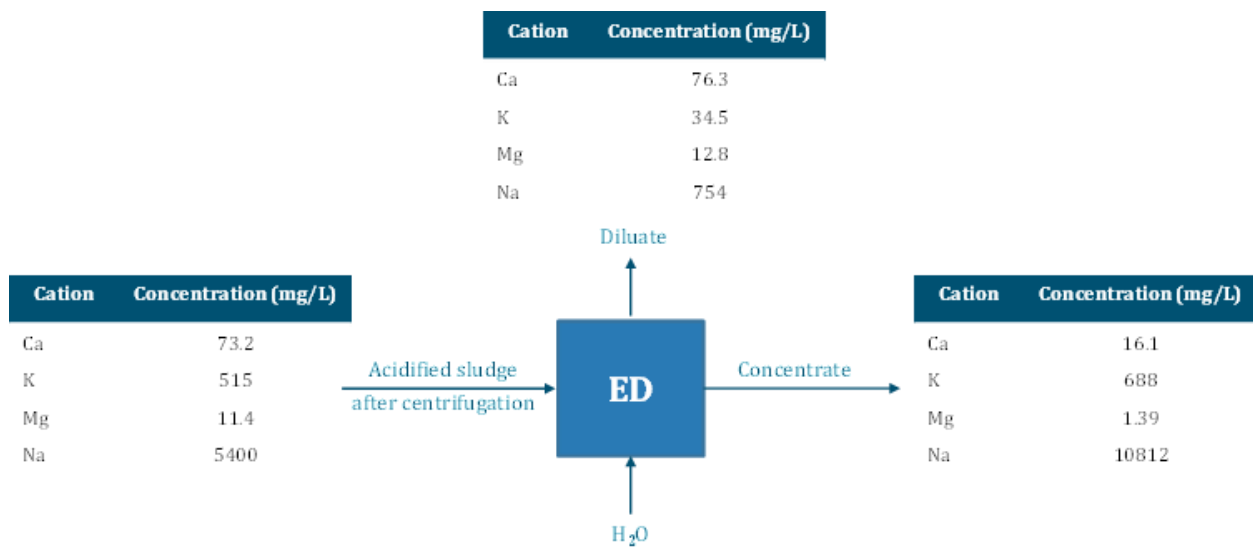
Tabel 4-6 Concentratie (g/L) azijnzuur en propionzuur tijdens testen van ED en EDBM met verzuurd actief slib.

Processtroom	Azijnzuur en acetaat	Propionzuur en propionaat
Verzuurd actief slib voor centrifugeren	3,8	1,5
Verzuurd actief slib na centrifugeren	1,9	0,9
Product na ED	7,1	2,5
Product na EDBM	6,4	2,3

Het gehalte aan kationen en orthofosfaat is bepaald voor de verschillende processtromen, waarvan de resultaten zijn samengevat in Tabel 4-7 en Figuur 4-8. Interessant is dat door te centrifugeren een zeer groot deel van het magnesium en calcium kan worden verwijderd (als precipitaten met waarschijnlijk fosfaat en carbonaat als tegenion). Dat is een principe dat nog beter uitgebuit kan worden in een volgend procesontwerp. ED zorgt voor een concentratie van natrium, kalium en ammonium terwijl calcium en magnesium grotendeels met het diluaat worden afgevoerd. Een precipitatie van calcium en magnesium op de membranen kan hier niet worden uitgesloten. Fosfaat wordt in de ED grotendeels met het diluaat afgevoerd, maar er blijft ook nog veel in oplossing (eenwaardig fosfaat). Vervolgens zorgt EDBM ervoor dat een concentraat (productstroom) wordt gevormd met lagere concentraties kationen. Interessant is dat de productstroom nog maar weinig ammonium bevat. Ook hier geldt dat de opwerkingsprocedure dient te beginnen met het verwijderen van de divalente ionen en fosfaat.

Tabel 4-7 Concentratie (mg/L) van kationen en orthofosfaat in diverse processtromen (opwerking verzuurd actief slib).

Processtroom	Ca	K	Mg	Na	NH ₄ -N	PO ₄ -P
Verzuurd slib voor centrifugeren	585	608	291	5986	1570	1490
Verzuurd slib na centrifugeren	73,1	515	11,4	5400		
Concentraat (na ED)	16,1	688	1,39	10812	1450	1250
Concentraat (na EDBM)	1,03	71,1	0,27	1748	70	1100



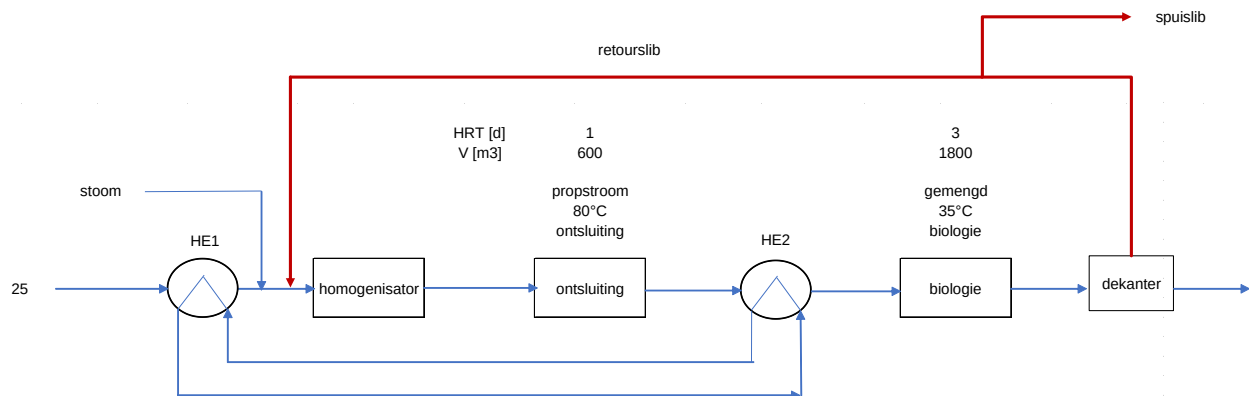
Figuur 4-8 Kationensamenstelling van processtromen ED (opwerking verzuurd actief slib).

5 Ontwerp en economische evaluatie

5.1 Ontsluiting en biologische verzuring van actief slib

5.1.1 Procesontwerp

Voor de ontsluiting en biologische verzuring van actief slib is een procesontwerp gemaakt waarvan de flowsheet is weergegeven in Figuur 5-1. Meer informatie is opgenomen in de rapportage van het ontwerpteam [Last, 2022].



Figuur 5-1 Flowsheet van proces voor ontsluiting en biologische verzuring van actief slib.

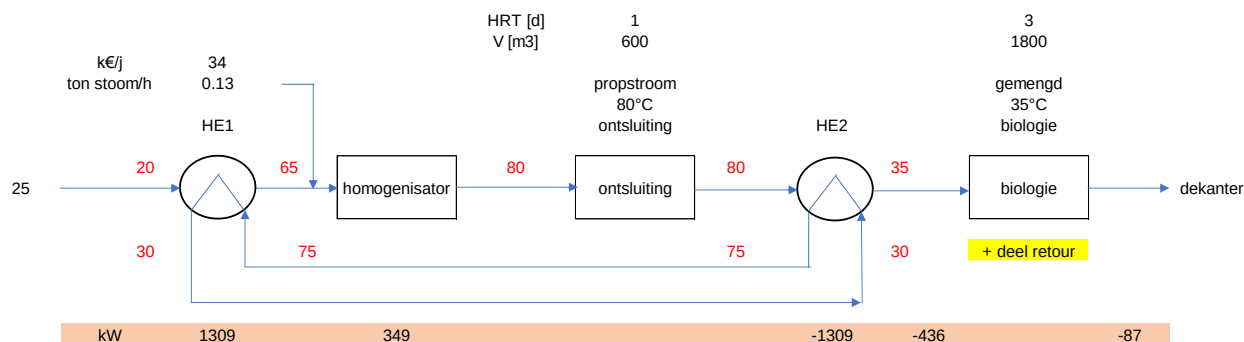
In de flowsheet bevinden zich achtereenvolgens:

- Warmtewisselaar
- Stoominjectie om de passerende slib-slurry op te warmen
- Injectie retourslib (met een menger)
- Homogenisator (enkele passage)
- Ontsluiting met loog (propstroom, verblijftijd van 24 uur bij 80°C)
- Warmtewisselaar
- Biologische reactor (verblijftijd 3 dagen bij 35°C) met dosering van loog en enzymen
- Dosering polyelektrolyet en menger, gevolgd door decantercentrifuge

De decantercentrifuge produceert een helder supernatant en een ingedikte massa van overgebleven slibdeeltjes. Het verwachte droge stofgehalte van dat ingedikte slib is 22%. Omdat er in de biologische reactor weer nieuw slib ontstaat (de verzurende bacteriën) is er een retourslibstroom opgenomen in het ontwerp: de verzuurders krijgen dan een kans om ook te worden ontsloten in de homogenisator en ontsluitingsreactor. Ook het gedeelte slib dat aan de ontsluiting en verzuring is ontsnapt, krijgt nog eens kans om te worden omgezet.

Het ontwerp is gemaakt voor ruim 26 ton slib-slurry per uur met daarin 4,8% droge stof. Hoewel veel proeven bij 4% droge stof zijn uitgevoerd, heeft het ontwerpteam besloten dat een dergelijke verdunning met loog niet nodig en wenselijk is.

In Figuur 5-2 is te zien hoe de warmtehuishouding van het systeem eruit ziet. Dankzij de inzet van warmtewisselaars is het gebruik van warmte van buiten (stoom) gering, slechts 0,13 ton stoom per uur. In een aangepaste variant is het stoomverbruik 0,4 ton per uur. Dat stoomverbruik is hoger geworden door het introduceren van een retourstroom en het gebruiken van een lagere druk in de homogenisator (daardoor ook minder warmte via de homogenisator). Deze laatste variant met een retourstroom is verder uitgewerkt t.a.v. massabalansen en kostenschatting.



Figuur 5-2 Warmtehuishouding van proces voor ontsluiting en biologische verzuring (rode cijfers zijn temperaturen in °C; links wordt 25 m³ slibslurry per uur ingevoerd).

Er is ook nog een loogstroom die niet is weergegeven in de flowsheet (retour uit de opwerking, zie ook paragraaf 5.2.1). Deze wordt toegevoegd aan het verse slib geheel links in de flowsheet. In een vroeg stadium is afgewogen of een homogenisator economisch voordeel heeft. Door de homogenisator wordt weliswaar meer slib vervloeid (dus lagere slibafvoerkosten), maar het apparaat vergt een investering en consumeert ook energie. Met hulp van medewerkers van GEA is bepaald dat de toevoeging van een homogenisator (één passage) die werkt bij 200 of 400 bar ongeveer kostenneutraal is, dus de kosten en baten vallen tegen elkaar weg. Voor nu hebben we de homogenisator willen behouden om straks in een pilot plant de voor- en nadelen te kunnen bestuderen.

In het verdienmodel van dit proces is de vermindering van af te voeren slib het belangrijkste. De reductie van de zwevende stof (suspended solids: SS) en de organische zwevende stof (volatile organic solids: VSS) hangt af van diverse rendementen:

- Het percentage van het slib VSS dat vervloeit (wordt afgebroken) na ontsluiting met de homogenisator en incubatie met loog. Experimenteel is een waarde van 75-80% vastgesteld.
- Het percentage van de VSS in verzurende bacteriën die zijn ontstaan in de biologische reactor (en wordt geretourneerd) dat vervloeit na ontsluiting met de homogenisator en incubatie met loog. Aangenomen is dat dit redelijk goed gaat (80%).
- Het percentage van de VSS in residu slib uit de decanter (niet de verzurende bacteriën) dat, na te zijn geretourneerd, vervloeit na ontsluiting met de homogenisator en incubatie met loog. Aangenomen is dat dit redelijk slecht gaat (20%).
- Vervolgens hangt de aangroei van verzurende bacteriën (plus anaerobe bacteriën met een andere activiteit) af van de fractie van de opgeloste organische stof die deze consumeren (aannee is 80% gebaseerd op indruk uit ons onderzoek) maal de opbrengstfactor Y_v (aannee 0,10 g SS/g organische stof).

De vervloeiing van organische stof hangt ook af van de retourfactor. De retourfactor moet met beleid worden gekozen. Een hoge retourfactor leidt weliswaar tot minder residu slib en dus lage afvoerkosten, echter voor elke passage in de decanter moet polyelektrolyet worden toegevoegd en dat brengt kosten met zich mee. In een optimalisatieberekening is gevonden dat de kosten het laagst zijn bij een retourfactor van 0,56, dus als 56% wordt geretourneerd en 44% wordt gespuid. In Tabel 5-1 wordt gevarieerd met enkele aannames bij wijze van gevoeligheidsanalyse. Deze oefening hangt ook nog eens af van de benodigde hoeveelheid polyelektrolyet (PE) per ton slib droge stof. We zijn uitgegaan van 10 kg actieve PE (= 23 kg handels PE) per ton slib droge stof, maar dat kan ook meer of minder zijn. Dat heeft een groot effect op de economie van het proces en moet zeker worden vastgesteld in een continu draaiende pilot plant.

Er is gerekend met vers actief slib met 85% organische stof in de droge stof. Na de verzuring zijn metingen gedaan aan het slib. De droge stof van dat residu slib bevatte 70% organische stof. Het totale systeem kan 79-82% van de VSS reduceren en 74-78% van de SS (onder de drie beste condities van Tabel 5-1, dus modellen 12d1, 12d3 en 12d5). Doordat de decanter een spuistroom met 22% SS produceert is de slibvolumereductie 93-95%.

Ter illustratie is voor model 12d7 de massabalans uitgewerkt in Figuur 5-3.

Tabel 5-1 Mate van slibafbraak in afhankelijkheid van diverse omzettingsrendementen.

Model	12d1	12d2	12d3	12d4	12d5	12d6	12d7	12d8
VSS-afbraak van vers slib in ontsluiting [%]	80	75	80	75	80	75	80	80
VSS-afbraak van verzurende bacteriën bij retour in ontsluiting [%]	80	80	80	80	80	80	80	80
VSS-afbraak van residu slib bij retour in ontsluiting [%]	20	20	20	20	20	20	0	20
Opgeloste organische stof door verzurende bacteriën geconsumeerd [%]	80	80	80	80	80	80	80	80
Retourslib factor [%]	66,7	66,7	80	80	56	56	80	1
Yv	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
VSS-afbraak [%]	80,0	75,8	81,5	77,4	78,8	74,6	78,4	73,7
SS-afbraak [%]	75,7	70,6	77,6	72,6	74,3	69,1	73,7	68,0
Reductie natte slibmassa [%]	94	93	95	94	94	93	94	93

5.1.2 Kostenschatting

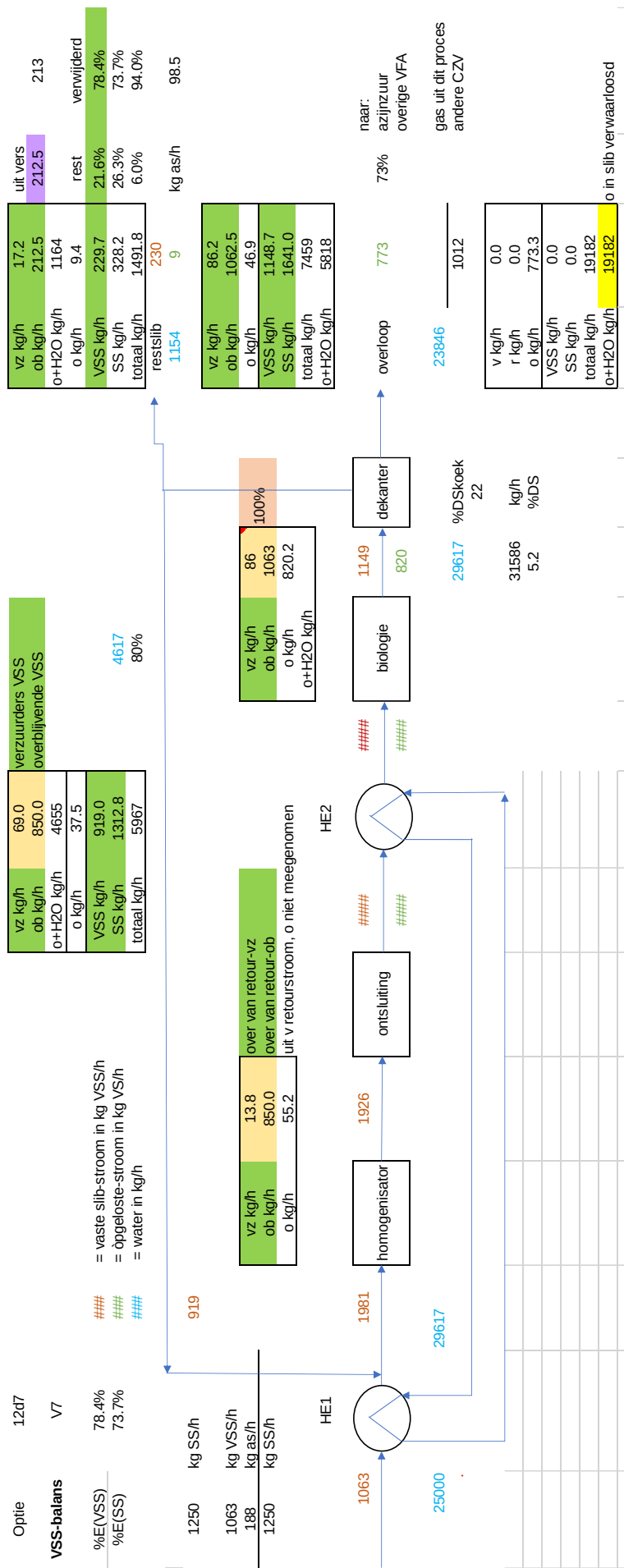
Uitgangspunten

Voor de kostenschatting van de ontsluiting en biologische verzuring zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd:

- Kosten stoom: € 32/ton
- Kosten elektriciteit: € 0,13/kWh
- Kosten polyelektrolyet: € 2,50 /kg PE (met 45% actief materiaal)
- 8400 bedrijfsuren per jaar
- Verwerkingscapaciteit: 10.500 ton slib droge stof per jaar
- Flowsheet model 12d7, maar met 0,56 slibretourfactor
- Stoomverbruik: 0,4 ton/h
- Elektrisch vermogen homogenisator (200 bar): 153 kW
- Elektrisch vermogen overige unit operations: 100 kW
- Input decanter: 720 kg SS per uur
- Dosering polyelektrolyet: 23 kg ruw (handels) PE per ton SS
- Totale slibreductie: 74,3% SS (model 12d7 met 0,56 slibretourfactor)
- Lang-factor: 4
- Afschrijvingen en rente: 12% van de CAPEX per jaar
- Onderhoud, belastingen en verzekeringen: 6% van de CAPEX per jaar

Investerings

Een schatting van de investeringen voor apparatuur, reactoren en een gebouw is samengevat in Tabel 5-2.



Figuur 5-3 Massabalans voor model 12d7 (vz: verzuurs, ob: overblijvende VSS, o: opgeloste VS).

Tabel 5-2 Investerings voor proces van ontsluiting en biologische verzuring.

Unit	Afmeting	Prijs [k€]	Lang factor	CAPEX [k€]	Opmerking
Homogenisator	200 bar	180	4	720	Via GEA
Slibkoek toevoer menger	3,6 ton 25 m ³	50	4	200	Via R. Kras
Statische menger voor loog		10	4	40	
Stoominjectie		20	4	80	
Warmtewisselaar 1	432 m ²	170	4	680	DACE boekje
Warmtewisselaar 2	592 m ²	240	4	960	DACE boekje
Ontsluitingsreactor	672 m ³	170	4	680	DACE en gezamenlijke schatting ontwerpteam
Verzuringreactor	2016 m ³	400	4	1.600	DACE en gezamenlijke schatting ontwerpteam
Decanter	30 m ³ /h 700 kg SS/h	200	4	800	R. Kras voor 33 m ³ /h en 2.2% DS ingang
PE-aanmaak, dosering en opslag		100	4	400	
Gebouw	20 x 10 m 1 verd	200	1	200	
TOTAAL				6.360	

Jaarlijkse kosten

De totale jaarlijkse kosten voor het proces van ontsluiting en biologische verzuring zijn weergegeven in Tabel 5-3.

Tabel 5-3 Jaarlijkse kosten voor proces van ontsluiting en biologische verzuring.

Kostenpost	Jaarkosten [k€]
Stoom	108
Elektriciteit	276
Polyelektrolyet	341
Enzymkosten	158
Afschrijvingen en rente	763
Onderhoud, belastingen, verzekeringen	382
TOTAAL	2.028

De arbeidskosten worden later in dit rapport toegevoegd. De enzymkosten kunnen worden geschat: er is nu 2 mg enzym (alkalisch protease) gebruikt per dag per flesje met 4 g DS, bij een verblijftijd van 3 dagen. Dus voor 10.500 ton slib DS per jaar is 15.750 kg enzym nodig. In een ander project is correspondentie met Novozymes en andere enzymleveranciers geweest over prijzen van koolhydraathydrolyserende enzymen (helaas niet eiwithydrolyserende enzymen) en die prijzen varieerde van 7 tot 30 euro per kg enzym. Echter, we hebben nog geen proeven gedaan in het teken van doseringsminimalisatie. Het voorstel is 10 euro per kg te nemen. De jaarlijkse enzymkosten worden dan k€ 158.

Besparing op slibafvoer

De uitgangssituatie is de afvoer en verwerking van 10.500 ton slib droge stof per jaar. Voor waterschappen bedragen de kosten € 480/ton slib droge stof⁷ (info Robert Kras, Chris Reijken en Alexander Hendriks).

⁷ Afvoerkosten naar SNB: transport en verbranding is nu in orde grootte van € 84/ton. Met 22% DS kom je dan op € 380 per ton DS. De interne slibverwerking (centrifuge, PE, elektriciteit, verpompen, opslag, etc.) is € 100 per ton als reële schatting.

Voor sommige bedrijven zijn deze kosten € 1.000 per ton slib droge stof. Voor de waterschappen is de jaarlijkse besparing op de slibafvoer geschat op k€ 3.430.⁸ Voor bedrijven met hoge slibverwerkingskosten is een besparing opgegeven van k€ 8.890 per jaar.

Baten VFA

In de ontwikkeling van de ontsluiting en verzuring is gevonden dat in een geoptimaliseerde verzuring 50% van de oorspronkelijke slib organische stof in VFA wordt omgezet. In deze experimenten bleef nog 30% vaste slib OS over. Echter dat was zonder het gebruik van een homogenisator en zonder een slibretour. In ontwerp 12d7 (variant 0,56 retour) is er wel een homogenisator en een slibretour en blijft slechts 21,2 % vaste organische stof over. De VFA productie zal dan proportioneel hoger zijn, dus 57% VFA opbrengst op ingevoerde organische stof.

De jaarlijkse aanvoer van slib organische stof is 8.929 ton. De verwachte VFA productie is dan 5.090 ton. De waarde van VFA hangt af van de toepassing: € 271 per ton voor vergisting, € 100-300 per ton voor PHA productie en enkele honderden euro's per ton voor capronzuurproductie [Bovée, 2022]. Uitgaande van € 271 per ton VFA bedragen de jaarlijkse baten de VFA afzet k€ 1.379.

5.2 Opwerking van verzuurd actief slib en bermgrassap

5.2.1 Procesontwerp

In het experimenteel werk hebben we geleerd dat met elektrolyse processtromen kunnen worden geconcentreerd, waarbij niet alleen water maar ook neutrale componenten kunnen worden afgevoerd. Hierdoor is omgekeerde osmose niet nodig. Met EDBM is vervolgens een scheiding te maken tussen zuren en loog. Deze scheiding is niet volledig, maar dat hoeft ook niet. We hebben ook gezien dat precipitaten kunnen ontstaan op de membranen en dat met ionenwisseling de concentraties van calcium en magnesium kunnen worden teruggebracht, maar dat in onze opzet die daling niet voldoende was om de EDBM membranen langdurig te beschermen. Dat betekent dat er meer nodig is om divalente en trivalente ionen te verwijderen, bijvoorbeeld aanvullende/complementaire technieken als coagulatie en precipitatie bij hoge pH.

Dit alles heeft geleid tot het volgende procesontwerp:

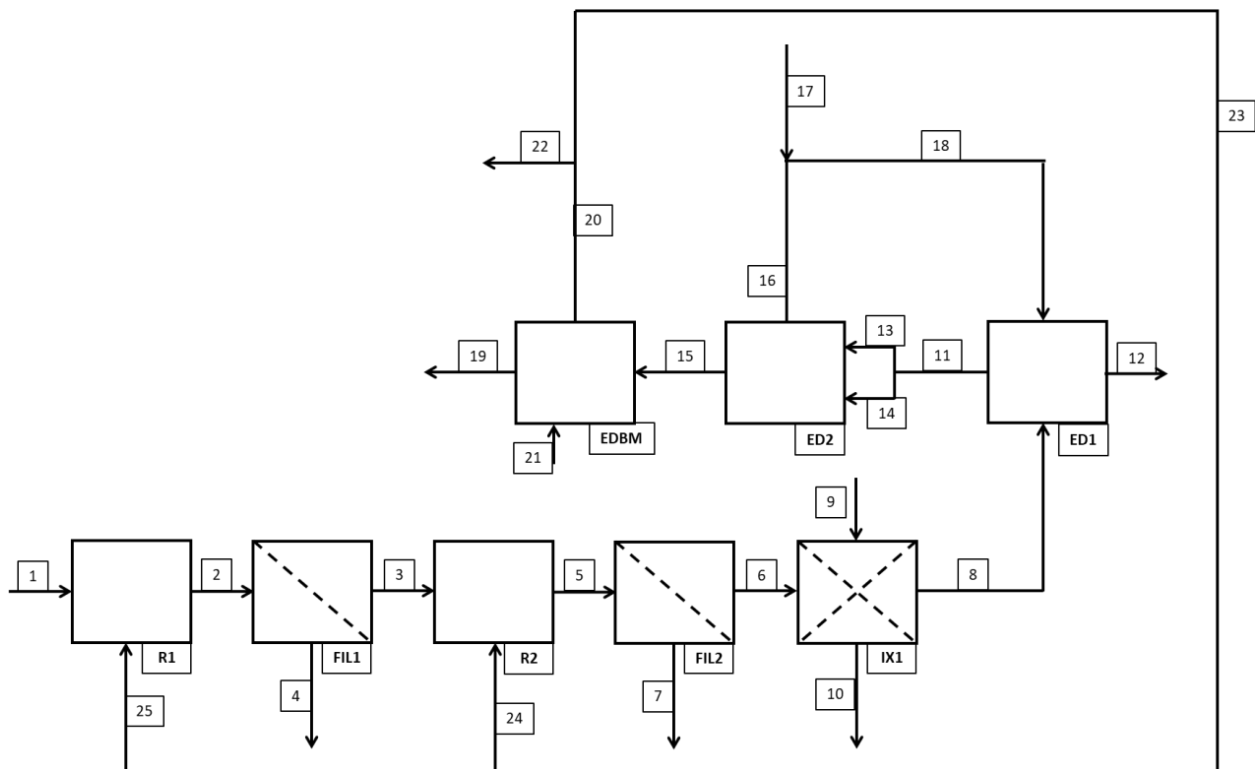
- Een **precipitatie bij pH 9**. Dat kan in een apart geroerd mengvat worden uitgevoerd, maar kan ook worden gecombineerd met de eerder beschreven polyelektrolyt dosering en de decantercentrifuge. Een beperkte hoeveelheid teruggewonnen loog is nodig om de pH op 9 te brengen; de biologische verzuring vindt immers plaats bij pH 9.
- Een **filtratie** om de precipitaten van divalente en trivalente ionen te verwijderen. Dit zou ook vervangen kunnen worden door reeds geplande decantercentrifuge.
- Een tweede **precipitatie bij pH 11** in een mengvat waarin met teruggewonnen loog de pH wordt verhoogd en waarbij meer precipitaat ontstaat van divalente en trivalente ionen.⁹ Deze tweetraps precipitatie is ingevoerd vanwege het amphotere karakter van o.a. aluminium. Er is nog geen optimalisatie doorgerekend v.w.b. de ideale pH waardes.
- Een **filtratie** om de precipitaten te verwijderen.
- Een **polishing** om de laatste resten divalente en trivalente kationen te verwijderen met ionenwisseling met een hars, vergelijkbaar met drinkwaterontharding. De kolom moet worden gegenereerd met ingekochte loog of zelf teruggewonnen loog.
- Een **eerste elektrolyse (ED1)** waarin een concentraat ontstaat met kationen en anionen (dus de zouten van de VFAs) en een diluaat met veel water en neutrale componenten (zoals suikers).

⁸ Jaarlijkse slibkosten in de oude situatie: $10.500 \times € 480 = € 5.040.000$. Jaarlijkse slibkosten in de nieuwe situatie: $10.500 \times 0,257 \times € 480 = € 1.295.280$. Daarnaast een gedeelte van de kosten voor interne slibverwerking, want het slib moet nog worden ingedikt voordat het ons proces ingaat (de volledige vers slib stroom) en met de handling van het residu slib zijn ook enige kosten gemoeid (maar wel met een kwart van het oorspronkelijke slib). Aangenomen is 30% van de oude interne slibverwerkingskosten: € 315.000.

⁹ Een groot deel van de zuren (VFA) is al voorzien van tegenion, dus het gaat hier om beperkte hoeveelheden loog die nog nodig zijn om pH 11 te bereiken.

- Het concentraat gaat naar een **tweede elektrodialyse (ED2)** waarin een nog sterker concentraat ontstaat met de zouten van vluchtige vetzuren. Er ontstaat ook een diluaat met vooral water en nog een beetje VFA wat wordt teruggevoerd naar ED1. Hierbij is voor dit moment aangenomen dat de verwijdering en concentratie van VFA's niet mogelijk is met één ED-unit, dus dat daarvoor twee ED-units noodzakelijk zijn. Uiteraard heeft één ED-unit de voorkeur gezien de kleinere benodigde investering en lager energieverbruik.
- Het tweede concentraat wordt behandeld in een **EDBM** waarin zuur en loog wordt gesplitst. Hieruit ontstaat een VFA concentraat van pH 4,15 met 143 g VFA/L en 1 g Na/L. De tweede stroom bestaat uit loog met 23 g Na/L. Deze stroom wordt gedeeltelijk hergebruikt in deze procesroute en gedeeltelijk teruggevoerd naar de ontsluitingsreactor/homogenisator.

Een flowsheet van het hier beschreven procesontwerp is weergegeven in Figuur 5-4. In het EXCEL-bestand 'Procesontwerp Downstream' is voor alle stromen (met nummers) de samenstelling aangegeven. Enkele belangrijke stromen zijn samengevat in Tabel 5-4. Er is een automatisch flowsheet rekenmodel gebruikt. In dit model is aangenomen dat natrium het belangrijkste tegenion is. In werkelijkheid zullen de tegenionen komen uit het slib zelf en dat zal een mengsel zijn van kalium, natrium en ammonium. In het EXCEL-bestand is gedetailleerde informatie te vinden over het ontwerp van de unit operations, de procescondities in de unit operations en chemische evenwichten, met o.a. stroomdichtheden, voltages, stroomverbruik en membraanoppervlaktes.



Figuur 5-4 Flowsheet van proces voor opwerking van verzuurd actief slib of bermgrassap (met R1 en R2 als precipitatiereactoren, FIL1 en FIL2 als filtratiestappen, IX1 als ionenwisseling, ED1 en ED2 als elektrodialyse en EDBM als elektrodialyse met bipolaire membranen).

Tabel 5-4 Samenstelling belangrijkste processtromen (codering volgens flowsheet).

Stream		1	6	8	11	12	15	19	20
pH		7,21	11,00	11,01	10,58	11,02	10,60	3,15	14,00
Acetaat	[g/l]	15	14,08	14,08	16,85	0,80	68,42	2,37	0,00
Aziijnzuur	[g/l]	0,003	0,000008	0,000008	0,00002	0,000006	0,000015	92,62	0,00
Propionaat	[g/l]	2,5	2,35	2,35	2,81	0,13	11,40	0,019	0,00
Propionzuur	[g/l]	0,011	0,000002	0,000002	0,000006	0,00	0,000021	15,81	0,00
Butyraat	[g/l]	5	4,69	4,69	5,62	0,27	22,81	0,69	0,00
Boterzuur	[g/l]	0,020	0,000003	0,000003	0,000010	0,00	0,000037	30,97	0,00
VFA totaal	[g/l]	22,5	21,1	21,1	25,3	1,2	102,6	142,5	0
NH ₄ -N	[g/l]	1,06	1,00	1,00	0,13	1,11	0,08	0,10	0,00
Eiwit	[g/l]	4	3,76	3,76	0,00	4,25	0,00	0,00	0,00
Suikers	[g/l]	3	2,82	2,82	0,00	3,18	0,00	0,00	0,00
K	[g/l]	0,08	0,09	0,09	0,11	0,01	0,45	0,01	0,29
Na	[g/l]	6,2	7,22	7,29	8,72	0,41	35,42	0,98	22,82
Mg	[g/l]	0,026	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	[g/l]	0,07	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	[g/l]	2,035	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	[g/l]	0,918	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PO ₄ -P	[g/l]	1,239	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Debiet	[m ³ /h]	23,8	25,35	25,35	22,12	22,42	4,96	3,57	7,54
Precipitaten?		JA	NEE	NEE	NEE	NEE	NEE	NEE	JA

Aansluitend op het upstream proces is gerekend met een invoer van 23,8 m³/h supernatant uit de decanter (stroom 1). De uiteindelijke productstroom met de 14% VFA heeft een debiet van 3,57 m³/h (stroom 19). Dat komt neer op 4.374 ton VFA/jaar. Later is duidelijk geworden dat het upstream proces hogere concentraties van VFA zal aanleveren, waardoor er 5.536 ton VFA/jaar geproduceerd zal worden. Dat zal dan niet leiden tot een hogere productconcentratie (14%) maar in een iets groter productdebiet.

Het fosfaat verlaat het systeem in stroom 4 als een precipitaat van vooral ijzer- en aluminiumfosfaat. In het begin van het project hadden we gedacht dat fosfaat als fosforzuur terecht zou komen in de VFA productstroom, waardoor er ook nog een scheiding tussen fosforzuur en VFA nodig zou zijn. Dat is niet mogelijk omdat we hebben gekozen voor een downstream processing bij hoge pH, en dan is fosfaatverwijdering nodig om te voorkomen dat het neerslaat op de membranen. In Nederland lopen er andere projecten die de winning van fosfaat uit complexe minerale reststromen (verbrandingsas) bestuderen. Wellicht kan deze fosfaatstroom te zijner tijd worden gevaloriseerd.

Omdat ammonium bij hoge pH voornamelijk aanwezig is als ammoniak verlaat dit het ED systeem met stroom 12. Het verlaat de vloeistof niet als gas, omdat er weinig contact is met lucht of ander langstromend gas. Stroom 12 lijkt op slibvergistingsretourwater van traditionele rioolwaterzuiveringsinstallaties, maar dan zonder fosfaat, maar wel met ammonium.

Volledige terugwinning van natrium en kalium is niet mogelijk gebleken; in elke ronde (precipitatie, ionenwisseling, ED en EDBM) gaat 7,4% verloren (vergelijk natriumstromen 1 en 22). Daarnaast verliezen we een paar procent via het slibspui. Dat kan gedeeltelijk worden opgevangen door de continue aanvoer van inheemse (uit het slib zelf) natrium en kalium (goed voor 3%). In principe ook door ammonium, echter met een precipitatiestap bij pH 11 blijft er niet veel positief geladen ammonium over (pK_z NH₄⁺ is 9,25); dat is namelijk omgezet in het ongeladen ammoniak. Mocht uit een optimalisatie studie blijken dat de precipitatie bij een iets lagere pH uitgevoerd zou kunnen worden, dan heeft dat een positief resultaat aangezien dan een beperkte hoeveelheid loog ingekocht hoeft worden.

5.2.2 Kostenschatting

Het flowsheet model is ook gebruikt om de belangrijkste kosten te berekenen. Voor deze kostenschatting zijn de volgende aannames gehanteerd:

- Kosten elektriciteit: € 0,13/kWh
- Kosten CEM/AEM membranen: € 50/m²
- Kosten bipolaire membranen: € 350/m²
- Kosten stack: € 250/m²
- Lang-factor: 4
- Levensduur apparatuur: 5 jaar
- Afschrijving en rente: 22% van de CAPEX per jaar
- Onderhoud, belastingen en verzekeringen: 8% van de CAPEX per jaar
- 8752 bedrijfsuren per jaar (wijkt onbedoeld af van het upstream proces)

Investerings

Een schatting van de investeringen op basis van vermogen en membraanoppervlak is samengevat in Tabel 5-5. De totale investering voor ED en EDBM is berekend op k€ 3.100. Hierbij is voorlopig uitgegaan van twee ED-stappen in het proces. Mocht echter een enkele ED-stap mogelijk zijn dan heeft dat een positief effect op het energieverbruik (~14% lager) en wordt de investering significant gereduceerd (~25% lager).

Voor het totale downstream proces, inclusief filtratie-units¹⁰ en ionenwisselaar¹¹, is de investering geschat op k€ 3.668.

Tabel 5-5 Vermogen, energieverbruik, membraanoppervlak en kosten voor ED en EDBM.

Unit operation		ED1	ED2	EDBM	Totaal
Vermogen	[kW]	239	174	817	1.230
Energieverbruik	[MWh/jaar]	2.092	1.521	7.161	10.773
Membraanoppervlak	[m ²]	814	552	457	1.823
Investering incl. Lang factor	[€]	1.140.000	773.000	1.188.000	3.100.000
Elektriciteitskosten	[€/jaar]	272.000	198.000	931.000	1.400.000

Jaarlijkse kosten

De totale jaarlijkse kosten voor het downstream proces zijn weergegeven in Tabel 5-6.

Tabel 5-6 Jaarlijkse kosten voor downstream proces.

Kostenpost	Jaarkosten [k€]
Elektriciteit	1.401
Natronloog	150
Afschrijvingen en rente	807
Onderhoud, belastingen, verzekeringen	293
TOTAAL	2.651

De variabele productiekosten omvatten de kosten voor elektriciteit en natronloog; membraankosten (vervanging) zijn onderdeel van de afschrijvingen en rente. Elektriciteitskosten zijn nader gespecificeerd in Tabel 5-5. Voor de kosten van natronloog hebben we aangenomen dat 6% van het gebruikte loog moet worden ingekocht aangezien de recycling niet 100% is.

¹⁰ De filters moeten nog in detail worden ontworpen; voor dit moment is voorgesteld om daar een half miljoen euro (inclusief Lang factor) voor te reserveren.

¹¹ De calciumconcentratie in de voeding van de ionenwisselaar is vergelijkbaar met die van hard drinkwater. Een waterontharder gebaseerd op ionenwisseling voor 35 ton per uur kost \$18.500 (ca €17.000) [dutch.alibaba.com], inclusief een Lang factor van 4 dus € 68.000.

Het vervangen van NaOH voor KOH heeft geen zin, omdat deze loogstroom niet afgetapt wordt en verkocht kan worden als kunstmest. De kationen komen als retourwater in de zuiveringsinstallatie terecht en vervolgens in het oppervlaktewater. Stroom 1 (in Tabel 5-4) vermeldt 6,2 g Na/L in een stroom van 23,8 m³/h, maar dat is een schatting die gebruikt is voor de modellering. Echter, op basis van de laatste ervaringen met de dosering van loog blijkt dat per kg VSS ongeveer 0,45 kg NaOH nodig is. Dit resulteert in jaarlijkse kosten voor loog van k€ 150¹².

Voor de afvoer van de vloeistofstroom bestaande uit een mengsel van opgeloste organische stof (geen VFA) en mineralen, worden geen kosten gerekend. Deze stroom keert terug naar de beluchtingstank en lijkt op het traditionele slibgistingsretourwater.

5.2.3 Gevoeligheidsanalyse van EDBM ontwerp

De EDBM is een grote verbruiker van energie. Dit energieverbruik kan worden verlaagd door de depolarisatie naar beneden bij te stellen waardoor de stroomdichtheid lager wordt. Om toch dezelfde scheidingsprestaties te verkrijgen is dan meer membraanoppervlak nodig, dus hogere investeringskosten. In Tabel 5-7 is een verkenning gemaakt rond de mate van depolarisatie. Negentig procent is de waarde die in ons ontwerp is gebruikt. Een halvering van het energieverbruik is goed mogelijk, maar met bijna 40% hogere jaarlijkse kosten. Een hogere reductie wordt te kostbaar.

Tabel 5-7 Effect van polarisatiegraad van EDBM op energieverbruik en investeringskosten.

Polarisatie EDBM	90%	50%	25%	1%
Energie [kW]	817	579	430	287
Energie [MWh/j]	7.161	5.074	3.770	2.518
Membraanoppervlak [m ²]	457	822	1.644	41.109
Investering incl. Lang factor [€]	1.188.000	2.138.000	4.275.000	107.000.000
Energiekosten [k€/j]	931	660	490	327
Afschrijving, rente, onderhoud, verzekering en belasting [k€/j]	356	641	1.283	32.000
Som van deze kosten [k€/j]	1.287	1.301	1.773	32.327

Het is ook mogelijk het energieverbruik te verlagen door meer kationen in het zure product achter te laten, dus genoeg te nemen met een slechtere scheiding tussen zuren en kationen. Hierdoor wordt de geleidbaarheid hoger en dientengevolge ook de stroomdichtheid. Echter, de stroomdichtheid kan dan hoger worden dan technisch mogelijk is. Dit kan verholpen worden door de polarisatiegraad te verlagen bij 90% en 95% kationenverwijdering. Met een lagere verwijdering van kationen wordt minder loog teruggewonnen. In ons ontwerp (paragraaf 5.2.2) verliezen we 2% loog in de EDBM en 4% elders. Die 2% wordt in deze gevoeligheidsanalyse hoger. Op deze manier lijkt een halvering van de energiekosten en ook een verlaging van de totaalkosten mogelijk (Tabel 5-8). De keuze (loogverbruik versus energieverbruik) hangt af van prioriteiten van de gebruiker en wordt niet in dit rapport gemaakt.

¹² In paragraaf 5.1.2 rekenen we op de aanvoer van 1.063 kg VSS per uur en 8.400 bedrijfsuren. Het jaarlijks loogverbruik is dan 1.063 x 0,45 x 8.400, ofwel 4.018 ton NaOH. Daarvan kunnen we 6% niet terugwinnen en moeten we inkopen (241 ton NaOH). De prijs van natronloog in maart 2022 was \$ 700/ton (www.echemi.com), wat toen ongeveer € 623/ton was. Dus de jaarlijkse kosten zijn dan k€ 150.

Tabel 5-8 Effect van verwijderingsgraad kationen EDBM op energieverbruik, investeringskosten en loogverbruik.

Verwijdering van kationen	98%	95%	90%	95%	90%
Polarisatie	90%	90%	90%	30%	30%
Energie [kW]	817	823	828	448	456
Energie [MWh/j]	7.161	7.210	7.254	3.929	3.997
Membraanoppervlak [m ²]	457	256	149	446	768
Investering incl. Lang factor [€]	1.188.000	666.000	387.000	1.161.000	1.997.000
Energiekosten [k€/j]	931	937	943	511	520
Afschrijving, rente, onderhoud, verzekering en belasting [k€/j]	356	281	116	348	599
Loogkosten [k€/j]	150	225	350	225	350
Som van deze kosten [k€/j]	1.437	1.443	1.409	1.084	1.469

5.3 Totale kosten en baten

5.3.1 Verwerking van actief slib

Het totaal aan kosten en baten is berekend voor het gehele proces voor de waterschappen (Tabel 5-9) en voor bedrijven met hoge slibverwerkingskosten (Tabel 5-10). De kosten voor het upstream en downstream proces zijn in respectievelijk paragraaf 5.1 en paragraaf 5.2 toegelicht.

De hele installatie, upstream en downstream staat waarschijnlijk op het terrein van een afvalwaterzuiveringsinstallatie. Extra personeel is nodig aangezien de nieuwe manier van slibverwerking bewerkelijker is geworden. Voorgesteld wordt om uit te gaan van een FTE extra per shift waarmee de extra jaarlijkse arbeidskosten uitkomen op k€ 250.¹³

De kosten voor de huidige slibverwerking, zoals opgegeven door de waterschappen en bedrijven bevatten geen kosten voor de slibvergisting (afschrijving en operationele kosten van de vergister en de biogasopwerking), maar ook niet de baten van de biogasopbrengst. We vergelijken dus een verwerking van actief slib via (1) ontwatering, afvoer en verbranding en (2) de methode zoals ontwikkeld in onze studie.

Tabel 5-9 Kosten en baten nieuwe proces voor waterschappen.

Kosten	k€/jaar	Baten	k€/jaar
Upstream proces	2.028	Verkoop VFA	1.500
Downstream proces	2.651	Bespaarde kosten slibafvoer/verwerking	5.040
Arbeid	250		
Nieuwe slibafvoerkosten	1.610		
TOTALE KOSTEN	6.539	TOTALE BATEN	6.540

Tabel 5-10 Kosten en baten nieuw proces voor bedrijven met hoge slibverwerkingskosten.

Kosten	k€/jaar	Baten	k€/jaar
Upstream proces	2.028	Verkoop VFA	1.500
Downstream proces	2.651	Bespaarde kosten slibafvoer/verwerking	10.500
Arbeid	250		
Nieuwe slibafvoerkosten	1.610		
TOTALE KOSTEN	6.539	TOTALE BATEN	11.500

¹³ Een FTE (k€ 50 per jaar) extra per shift resulteert met vijf shifts in extra arbeidskosten van 5 x k€ 50 = k€ 250.

Voor de waterschappen lijkt het nieuwe proces financieel haalbaar te zijn. De kosten zijn vergelijkbaar met de huidige methode. De motivatie voor de waterschappen om toch over te schakelen op het nieuwe proces is hun doelstelling om meer grondstoffen en energie uit afvalwater te halen. Daar voldoet het nieuwe proces aan. Een kostenreductie zou stimulerend kunnen werken bij de implementatie. Deze zou bereikt kunnen worden door retrofitting: bestaande apparatuur die nu wordt ingezet voor de huidige slibverwerking zou ook ingezet kunnen worden voor de nieuwe slibverwerking, bijvoorbeeld decantercentrifuges, apparatuur voor polyelektrolietdosering, gebouw en reactoren. Verdere procesontwikkeling en opschaling zou het proces nog kunnen verbeteren en efficiënter kunnen maken. Het ammonium is in principe vlot te winnen en dat zou ook nog iets kunnen opleveren in de orde van k€ 300 per jaar.¹⁴ De baten zullen afhangen van de te bereiken zuiverheid, concentratie en het gebruikte tegenion (anion).

Voor bedrijven met hoge slibverwerkingskosten lijken die kosten gehalveerd te kunnen worden met het nieuwe proces.

5.3.2 Verwerking van bermgrassap

Voor de verwerking van bermgrassap kunnen enkele kostenposten geschrapt worden: homogenisatie en ontsluiting met loog is niet nodig. Ook is er minder warmte nodig wat resulteert in een kleinere warmtewisselaar. Tevens kan het een optie zijn om helemaal niet te verwarmen. Het loog is nog wel nodig als titrant in de biologische verzuring en het downstream proces blijft bestaan. Verder blijft er minder residu slib over na het proces waarmee de categorie arbeid dan tevens lager wordt. De jaarlijkse kosten van het upstream proces kunnen mogelijk tot k€ 800 teruggebracht worden. Voor het downstream proces blijven de jaarlijkse kosten waarschijnlijk k€ 2.521 terwijl de arbeidskosten kunnen worden verlaagd (k€ 125). Het residu slib kan waarschijnlijk gecomposteerd worden. De kosten daarvan zijn laag. Echter de baten van dit proces (verkoop van VFA) zijn onvoldoende om de productiekosten te dekken. Dat lukt alleen als er verdere kostenreducties in het downstream proces kunnen worden behaald.

Kan het verzuurde materiaal niet meteen vergist worden (biogas)? Nee, want als natriumvetzuurzouten worden gevoed aan een vergister stijgt de pH van de vergister zeer snel tot waardes waarbij de vergisting wordt geremd. Immers de vetzuren worden omgezet en het kation blijft achter in de vorm van loog. Er kan dus niet worden ontkomen aan de splitsing van loog en vetzuur (middels de door ons ontwikkelde methode). Het loog moet dan worden hergebruikt want inkoop van loog is kostbaar en de lozing van loog (of kationen) is ook ongewenst.

Indien de VFA gebruikt gaat worden voor de productie van capronzuur dan is de aanvoer van natriumvetzuurzouten of aanverwante zouten aan het fermentatiebedrijf gewenst. Het kation komt tenslotte terecht in het residu-water van het fermentatiebedrijf en zou weer opgewerkt kunnen worden via de methode die door ons is ontwikkeld. Dat betekent wel dat het fermentatiebedrijf (de capronzuurproductie) op dezelfde locatie moet komen als het slibverwerkingsbedrijf, om transport van diverse oplossingen (VFA, loog, slib) te voorkomen.

¹⁴ We verwachten namelijk 420 ton NH₄-N per jaar, waaruit 1.500 ton ammoniumsulfaat gemaakt kan worden. Droge technische kwaliteit ammoniumsulfaat is \$ 350/ton waard (<https://www.chemanalyst.com>).

6 De markt voor vluchtige vetzuren

De tekst in dit hoofdstuk is integraal overgenomen uit de openbare samenvatting van het marktrapport van Martijn Bovée [Bovée, 2022].

AquaMinerals BV (AqM) is de organisatie die voor haar participanten, alle Nederlandse drinkwaterbedrijven en enkele waterschappen, de afzet doet van grondstoffen en bijproducten uit de (afval)waterbehandeling. AqM heeft voor het TKI-project "Productie van fosforzuur en organische zuren uit slib van afvalwaterzuiveringsinstallaties en uit bermgras (LWV19192)" een eerste verkennende inventarisatie uitgevoerd naar de marktpotentie van azijnzuur uit zuiveringsslib (en bermgrassap). De volgende onderzoeksvragen zijn hierin beantwoord:

- In welke belangrijkste markten kan het (met name) azijnzuur uit slib en bermgras ingezet worden?
- Wat zijn de prijsstelling en volumes en welke eisen worden aan de kwaliteit gesteld?

Het onderzoek is in 2021 en 2022 uitgevoerd in de vorm van een deskonderzoek en het interviewen van enkele stakeholders. Het onderzoek past qua scope bij een labonderzoek (TRL 4). Dit betekent dat de resultaten indicatief en beeldvormend zijn, omdat er nauwelijks samples getest zijn (behoudens voor de toepassing als koolstofbron).

De afzet van een 14% oplossing van azijnzuur uit slib (en bermgrassap) heeft goede kansen in een aantal relatief grote markten. Het prijsniveau kan oplopen tot € 70 per ton oplossing. In de meeste grondstoffenmarkten is de langjarige azijnzuurprijs (€ 500/t) leidend waarbij de spotprijzen aanzienlijk hoger liggen. In de energiemarkten zijn de prijsontwikkelingen in de aardgasmarkt (inclusief energiebelastingen voor de industrie, groencertificaten en overige CO₂ beprijzing) leidend. Beiden staan op dit moment op een hogere spotprijs en het is aannemelijk dat de prijzen van gas en de certificaten nog kunnen stijgen, door nieuw beleid. Het onderstaande overzicht in Tabel 6-1 geeft een beeld van mogelijke prijsniveaus en ook eventuele beperkingen in de afzet.

Tabel 6-1 *Mogelijke prijsniveaus en eventuele beperkingen in de afzet van een 14% VFA oplossing.*

Indicatieve opbrengst VFA (€)/t VFA (13% azijnzuur; 1% propionzuur)	(€)/t oplossing (14%)										Marktomschrijving NL (14% concentratie)
	00-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	80+	
excl transport											
NU OF BINNENKORT MOGELIJK											
Koolstofbron											10.000 - 100.000 ton
Groen gas											ongelimeerd
Biogas (ketel)											locatie afhankelijk
NA OPSCHALING											
Schoonmaakmiddel											5.000 - 25.000 ton+
Dooimiddel											115.000 ton
middel. vetzuren en/of bioplastics											20.000 - 200.000 ton +
Inkuilmiddel											groot, veel kleine afn.

Voor vervanging van azijnzuur is gerekend met de historische prijzen van EUR 500/t (puur). Huidige (2022) prijzen liggen substantieel hoger.

Voor biogas en groen gas is gerekend met de lange termijn gas prijzen, groen gas certificaten, energiebelastingen en ETS. Waarde is locatie afhankelijk.

Indien het azijnzuur 14% getransporteerd moet worden, kost dit ca. EUR 10-20/t extra, afhankelijk van de transportafstand.

Gezien de hogere toegevoegde maatschappelijke waarde bevelen wij aan **het azijnzuur primair af te zetten als grondstof en niet als energie** (biogas, groen gas). Dan vervangt het azijnzuur petrochemische grondstoffen (aardgas, aardolie) en heeft het tevens een hogere maatschappelijke waarde in de waardepiramide. Wij adviseren te beginnen met een **koolstofbron** te leveren aan die zuiveringen waar duur, synthetisch azijnzuur vervangen kan worden. Idealiter gebeurt dit op dezelfde zuivering als waar ook de productie van azijnzuur plaatsvindt mits vraag en aanbod voldoende aansluiten. Transport en afzet naar een andere zuivering is ook mogelijk mits de transportkosten beperkt kunnen worden. Een koolstofbron is technisch haalbaar (gezien de goede denitrificatietest), minder kritisch voor kwaliteit en concentratie en lijkt ook vanuit einde-afval eisen relatief eenvoudig haalbaar. De toepassing naar biogas (bijvoorbeeld een ketel) of groen gas is ook een mogelijkheid, maar dient te fungeren als (tijdelijke) achtervang. Het kan wel helpen om zekerheden in een project te realiseren en risico's op grondstoffenafzet te reduceren, eventueel in een hybride vorm.

Voor toepassing als schoonmaakmiddel en/of grondstof voor biociden is het van belang dat het kan voldoen aan de eisen omtrent de concentratie (> 20%), geur en samenstelling, en einde-afval criteria. Dit kan haalbaar zijn, maar is iets voor de langere termijn, nadat eerst de kwaliteit en leveringszekerheid bewezen wordt. Toepassing als grondstof voor CMA lijkt relatief weinig waarde te kunnen bieden voor azijnzuur. Voor toepassing in CMA geldt ook dat het azijnzuur geen geur mag bevatten. Tot slot: toepassing als inkuilmiddel lijkt vooralsnog niet realistisch. Er zijn strenge eisen, het azijnzuur komt in contact met voedsel en ook is de logistiek uitdagend omdat er veel kleine afnemers zullen zijn. Het gebruik van azijnzuur voor ingekuild veevoer is ook afwijkend van het meer gebruikelijke melkzuur, maar voor het conserveren van biomassa voor non-feed toepassingen zou het wel gebruikt kunnen worden.

Als de hoeveelheden vetzuren substantieel zouden gaan toenemen kunnen andere ketens, zoals de opwerking naar middellange vetzuren en bepaalde bioplastics, perspectief bieden mits deze voldoende zijn opgeschaald en gecommercialiseerd. Het geboden prijsniveau lijkt (nog) wel lager te liggen dan de marktprijs in de meeste andere grondstoffenmarkten, maar dit zal ook afhangen van de waarde van de eindproducten.

Het advies is om in een vervolgproject (pilot) met een aantal relevante marktspelers in de genoemde segmenten proefnemingen te doen om te onderzoeken of verdere opschaling technisch-economisch haalbaar is en er een intentie kan ontstaan tot afname tegen optimale prijscondities. Hierbij zal het bereiken van een constante kwaliteit, geur, en een voldoende concentratie sterk bepalend zijn voor het succes. Er is in deze fase nog geen CO₂ beprijzing toegepast; het is wel aan te raden om in een vervolgproject de CO₂ emissiereductie van elk van de ketens te onderzoeken en te beprijzen.

7 Duurzaamheid en maatschappelijke perceptie

De gangbare praktijk is dat slib als een 22% slibkoek wordt vervoerd en vervolgens wordt verbrand in een verbrandingsinstallatie. De minerale as die daarbij ontstaat is een moeilijk afzetbaar product. De functionaliteit van organische verbindingen wordt niet benut tijdens deze verbranding en de netto energieopbrengst is zeer laag.

In het nieuwe proces wordt VFA gemaakt uit slib waardoor een deel van de chemische functionaliteit en de energiewaarde van dat slib behouden blijft. VFA kan worden gebruikt om groen gas te maken dat fossiel aardgas kan vervangen of om een bioplastic te maken dat plastics gebaseerd op fossiele grondstoffen kan vervangen. Ook als VFA wordt gebruikt voor de productie van middellange vetzuren kan er, afhankelijk van de beoogde toepassing, fossiele grondstof worden vervangen. Het gebruik van VFA voor de productie van calciummagnesiumacetaat kan NaCl-pekkel vervangen als dooimiddel. Dat is vooral een stap voorwaarts ter bescherming van het milieu: het gaat verzilting van bermen en bodems tegen. In deze toepassing moet echter eerst een methode worden ontwikkeld om het boterzuur te verwijderen uit het VFA mengsel, wegens de onaangename geur.

Het nieuwe productieproces gebruikt met 15 miljoen kWh per jaar nog veel energie, vooral voor de EDBM (onderdeel van het downstream proces):

- Energie voor stoom (verwarming voor ontsluiting in het upstream proces): 2,1 miljoen kWh per jaar
- Elektriciteit voor het upstream proces: 2,1 miljoen kWh per jaar
- Elektriciteit voor het downstream proces: 10,8 miljoen kWh per jaar

Als 5.536 ton VFA wordt ingezet voor een groen gasproductie levert dit 1,9 miljoen Nm³ methaangas per jaar met een energiewaarde van 21 miljoen kWh. Dat is weliswaar meer dan de energie die het productieproces heeft geveegd, maar je zou wensen dat het verschil groter was. In een gevoeligheidsanalyse (paragraaf 5.2.3) is aangetoond dat dit ook gerealiseerd kan worden door de EDBM anders uit te voeren met iets hogere investeringskosten of iets meer verlies van natrium, maar met lagere energiekosten en gelijkblijvende totaalkosten. In de toekomst zal de elektriciteit overigens betrokken worden uit duurzame bronnen.

Ons proces maakt stikstof ook beter vrij dan het traditionele slibgistingsproces. Het komt vrij in een stroom met een hoge ammoniumconcentratie bij een pH van 11: dat is zeer geschikt om het ammonium te winnen met strippen, waarna het elders kan worden hergebruikt (bijvoorbeeld als vervanging van kunstmest).

Ideaal voor de duurzaamheid is dat de VFA-productie en de verwerking van VFA tot producten op dezelfde locatie plaatsvinden als de productie van slib, dus op de afvalwaterzuiveringsinstallatie. Hiermee worden transportbewegingen voorkomen.

De Nederlandse maatschappij, de overheid, de waterschappen en veel bedrijven streven naar een inzet van reststromen voor de productie van brandstof, chemicaliën en materialen die nu nog met fossiele bronnen worden geproduceerd. Ook een streven naar onafhankelijkheid van buitenlandse leveranciers wordt steeds sterker. Het door ons ontwikkelde proces sluit daar dus goed bij aan. Over de kosten van een dergelijke transitie lopen de meningen uiteen. Veel partijen vinden dat duurzaam ook iets duurder mag zijn, maar dat geldt niet voor iedereen. Ons nieuwe proces lijkt niet duurder te zijn dan de huidige praktijk van slibverwerking, eerder kosten-effectiever, en dat maakt de kans op acceptatie groot.

8 Conclusies en aanbevelingen

8.1 Conclusies

Ontsluiting

De voorlopig beste procedure voor de ontsluiting van actief slib met loog, ook rekening houdend met kostenaspecten, is een incubatie van 24 uur van actief slib met 4% droge stof en 7 g NaOH/L bij een pH van 12 tot 12,5 en een temperatuur van 80°C. De proeven zijn uitgevoerd met 4% droge stof, maar voorgesteld wordt om in daadwerkelijke toepassingen 5% droge stof te gebruiken. Bij het procesontwerp is ook met 5% droge stof gerekend. De hoge temperaturen (80-85°C) tijdens de ontsluiting zijn vooral belangrijk bij het oplossen van stikstofhoudende verbindingen (Nkj). Tijdens de incubatie van actief slib met loog daalt de pH (halve eenheid per dag).

Biologische verzuring van slib

De voorlopig beste procedure voor de biologische verzuring van ontsloten actief slib is een doorstroomsysteem met een slibverblijftijd (tevens hydraulische verblijftijd) van 3 dagen bij pH 8,5-9 en 35°C. Dit is gemeten in systemen met ruim 3% organische stof. Bewezen is dat deze procedure minstens 8 maanden lang tot productie en ophoping van vluchtige vetzuren leidt. Een hogere slibleeftijd dan 3 dagen kan op den duur leiden tot het verdwijnen van de VFA-ophoping, waarschijnlijk door het ontstaan van een azijnzuur-consumerende methanogene flora. Biologische verzuring van actief slib is zelfs mogelijk bij pH 11, maar dan is de VFA-productie lager.

In actief slib bevindt zich weinig eiwit buiten de vlokken. Veel eiwit komt vrij na ontsluiting met loog; tijdens de ontsluiting vindt zeer beperkt deaminering plaats. In de biologische reactoren wordt ongeveer de helft van het eiwit afgebroken en gedeamineerd. Zonder de dosering van enzymen (protease) blijft na ontsluiting en biologische verzuring bijna de helft van de opgeloste organische stof onbenut, dus niet verder omgezet tot vluchtige vetzuren. Volgens LC-MS onderzoek had deze fractie vooral een molecuulgewicht rond 250 Da. Dosering van 20 mg Alcalase (een protease van Novozymes) per liter slibsuspensie per dag heeft een effect op de VFA-opbrengst: er wordt ongeveer 30% meer VFA geproduceerd, waarschijnlijk uit aminozuren die uit de gehydrolyseerde eiwitten en/of peptiden zijn vrijgekomen.

Actief slib (33,1 g OS/L, batch medio september 2021) kan na ontsluiting met loog (4% droge stof, 7 g NaOH/L, pH 12-12,5, 80°C) gevolgd door biologische verzuring (slibverblijftijd 3 dagen, pH 8,5-9, 35°C, protease) worden omgezet in gemiddeld 23,4 g opgeloste organische stof (71% van oorspronkelijke OS) met 16,6 g VFA per liter. Dus 50% van de oorspronkelijke organische stof is omgezet in VFA. Het aandeel azijnzuur (acetaat) binnen de geproduceerde VFA is ongeveer 2/3. Een poging om dit aandeel te verhogen door het werken met sterk verdund slib, de methode van Bouzas *et al.* [2007] volgend, is niet gelukt.

Ontsluiten met KOH i.p.v. NaOH is ook mogelijk, wat betreft goede VFA-productie. Zonder ontsluiting met loog wordt de helft minder VFA geproduceerd uit slib.

Biologische verzuurd actief slib kan goed worden gecentrifugeerd. Een industriële decantercentrifuge is gesimuleerd bij 4.000 g (aan de bovenkant van de in de praktijk gebruikte g-krachten); zonder gebruik van polyelektrolyet leverde dat een stevig pellet en licht troebel supernatant.

De procedures die ontwikkeld zijn voor ontsluiting en verzuring van actief slib, zijn niet zomaar over te zetten op primair en uitgist slib. Echter, de goede vervloeiing van primair en uitgist slib (79% en 69% van oorspronkelijke vaste organische stof) is belangrijk en veelbelovend. De omzetting naar VFA en vooral het tegengaan van consumptie/verdwijning van deze VFA (waarschijnlijk door de opkomst van een acetoclastische methanogene flora) moet nog verder worden ontwikkeld, wellicht door nog lagere slibleeftijden te gebruiken.

Het effect van homogenisatie van slib

Homogenisatie kan actief slib beter ontsluiten, vooral in aanwezigheid en na incubatie met loog (pH 12,3). De combinatie loog en homogenisatie met één passage helpt het vaste residu te reduceren en het effect treedt met een sprong op ergens tussen 200 en 600 bar, waarbij dit effect op droge stof zelfs groter is dan op organische stof. Het effect op de navolgende VFA-productie is kleiner. In het bestudeerde traject van 50 tot 1500 bar maakt de druk niet veel uit bij de vervloeiing van Nkj; de verschillen zijn klein. De omzetting van organische stof en CZV is sterk afhankelijk van de druk: bij 1500 bar en incubatie met loog wordt 87% en 93% vervloeiing gevonden van organische stof en CZV. Bij economisch realistische drukken (50-600 bar) in combinatie met incubatie met loog kan 75-80% van de oorspronkelijke organische stof worden vervloeid.

Geschiktheid voor de productie van middellange vetzuren

Proeven bij ChainCraft lieten zien dat supernatant van biologisch verzuurd actief slib goed kan dienen om middellange vetzuren te maken. Er werd geen remming ondervonden door stoffen die in het supernatant aanwezig zijn.

Biologische verzuring van bermgrassap

Bermgrassap supernatant bevat per liter 34,1 g organische stof waarvan 13%-42% eiwit is. Hiervan wordt de helft tot 2/3 afgebroken tijdens een biologische verzuring. Deze biologische verzuring (hydraulische verblijftijd 3 dagen, pH 8,5-9 en 35°C) levert 18 g VFA/L uit bermgrassap met 38,5 g OS/L. De opbrengstfactor is dus 47% VFA uit oorspronkelijke organische stof. Ontsluiting met loog geeft geen extra opbrengst en is dus niet nodig. Wel wordt loog gedoseerd als titrant in de biologische verzuring.

Ontwerp ontsluiting en biologische verzuring (upstream proces)

De ontsluiting en biologische verzuring bestaat uit een warmtewisselaar, stoominjectie om de passerende slibslurry op te warmen, injectietourslib (met een menger), homogenisator (enkele passage), ontsluiting met loog (propstroom, verblijftijd 24 uur bij 80°C), warmtewisselaar, biologische reactor (verblijftijd 3 dagen bij 35°C), polyelektrolietdosering en menger en een decantercentrifuge. De decantercentrifuge produceert het heldere supernatant dat naar de opwerking gaat en een ingedikte slibstroom waarvan een deel wordt geretourneerd naar de ontsluiting.

Hoewel de ontsluiting en biologische verzuring een reductie van de vaste organische stof en droge stof kan bewerkstelligen van respectievelijk 82% en 78% bij een hoge slibretourfactor, is het economisch aantrekkelijker om een lagere slibretourfactor te kiezen. De slibreductierendementen liggen dan lager: het totale systeem kan 79-82% van de VSS reduceren en 74-78% van de SS. Doordat de decanter een spuistroom met 22% SS produceert, is de slibvolumereductie 93-95%. De droge stof van het residu slib bevat nog 70% organische stof. Dat is iets lager dan de 78-80% van het actief slib waarmee is gestart, maar is hoger dan uitgestig slib (62%) en dat betekent dat residu slib waarschijnlijk nog steeds goed verbrand kan worden.

De investeringskosten van het upstream gedeelte voor de verwerking van 10.500 ton actief slib droge stof per jaar worden geschat op 6,4 miljoen euro.

Opwerking van vetzuurzouten (downstream proces)

Met omgekeerde osmose kunnen de vetzuurzouten in verzuurd bermgrassap worden geconcentreerd. Met ED met twee compartimenten kan de stroom vetzuurzouten verder worden geconcentreerd. De vetzuren en eenwaardige kationen hopen zich op in het concentraat. Calcium en magnesium worden afgevoerd met het diluaat en in deze opzet helaas ook geprecipiteerd in de ED-stack. Een verwijdering van twee en driewaardige kationen en anionen voor de ED is dus noodzakelijk en moet in het vervolg gewaarborgd zijn. Verwacht wordt dat de ED dan betere prestaties zal laten zien. EDBM kan vetzuren en kationen grotendeels van elkaar scheiden. Er ontstaat een zure stroom (Tabel 8-1) en een alkalische stroom.

Een zeer groot gedeelte van calcium en magnesium in verzuurd slib kan voorafgaand aan ED worden verwijderd door centrifugatie. Fosfaat wordt gedeeltelijk afgevoerd met het ED-diluaat, gedeeltelijk geprecipiteerd in de ED-stack en een zeer klein gedeelte eindigt in de productstroom (concentraat EDBM). Slechts 8% van de aangevoerde ammonium komt terecht in het eindproduct. De rest belandt in het diluaat van de EDBM.

Tabel 8-1 Samenstelling verzuurd bermgrassap en productstroom na opwerking.

Component	Supernatant verzuurd bermgrassap	Productstroom na EDBM
Azijnzuur en acetaat [g/L]	12	36,6
Propionzuur en propionaat [g/L]	3	7,1
Isoboterzuur en isobutyraat [g/L]	?	0,9
Boterzuur en butyraat [g/L]	4	10,0
Isovaleriaanzuur en isovaleraat [g/L]	?	0,8
Valeriaanzuur en valeraat [g/L]	?	0,8
Ca [g/L]	0,42	0,006
K [g/L]	4,5	2,2
Mg [g/L]	0,11	0,18
Na [g/L]	6,1	4,2
NH ₄ -N [g/L]	1,07	0,60
PO ₄ -P [g/L]	0,063	0,006

Ontwerp downstream proces

Het voorgestelde downstream proces bestaat uit twee precipitatiestappen met filtratie, ionenwisseling, twee elektrodialysestappen (ED) en tenslotte elektrolyse met bipolaire membranen (EDBM). Op deze manier kan volgens berekeningen een VFA-verrijkte stroom worden verkregen van 14%. De productstroom zal nog een kleine hoeveelheid tegenion (kation) bevatten (ca. 1 g/L), maar weinig ammonium en fosfaat. We verlaten hiermee het idee dat we ook fosforzuur kunnen produceren via EDBM. Het fosfaat komt in het nieuwe ontwerp als precipitaat vrij. In de toekomst zou daaruit een bruikbare fosfaatvorm kunnen worden gewonnen. Het ammonium verlaat het systeem in een spuistroom (pH 11), waardoor dit ammonium gemakkelijk kan worden teruggewonnen door strippen en absorptie. De gebruikte loog kan grotendeels worden teruggewonnen; 6% moet worden ingekocht.

De investeringskosten van het downstream proces worden geschat op 2,5 miljoen euro.

Markt

Een vloeistof met 14% VFA kan op korte termijn worden gebruikt als grondstof voor de productie van groen gas en als hulpstof voor denitrificatie in afvalwaterzuiveringsinstallaties; op termijn ook als grondstof voor de capronzuurproductie en PHA-productie en als inkuilmiddel. Voor een toepassing als alternatief dooimiddel (calciummagnesium-acetaat) moet het slecht ruikende boterzuur nog verwijderd worden uit het VFA-mengsel. De waarde van het geproduceerde mengsel wordt geschat op €250-300 per ton VFA.

Een bijkomend voordeel is dat met dit proces VFA jaarrond kan worden geproduceerd in een redelijk constante kwaliteit; dit in tegenstelling tot andere VFA-bronnen met meer seizoensinvloeden (GFT-afval, groente- en fruitresten).

De afwezigheid van stikstofverbindingen en fosfaat in de VFA-productstroom maakt deze extra geschikt voor PHA-productieprocessen gebaseerd op *feast/famine* en voor gebruik als denitrificatiehulpstof in rioolwaterzuiveringsinstallaties. Ammonium komt in een aparte stroom vrij; dat kan worden gewonnen of juist weer worden geretourneerd naar de afvalwaterzuiveringsinstallatie als daar een tekort is aan stikstof (Avebe).

Economische analyse

De jaarlijkse kosten (afschrijving investeringen, operationele kosten van nieuwe slibverwerkingsinstallatie, afvoer residu slib) liggen voor de waterschappen dichtbij maar niet hoger dan de baten (besparing op (oude) slibafvoerkosten en opbrengst VFA). Voor bedrijven met hoge slibverwerkingskosten bedragen de nieuwe kosten (kosten minus revenuen uit verkoop VFA) de helft van de oude slibafvoerkosten.

Verdere kostenreductie zou bereikt kunnen worden door retrofitting: bestaande apparatuur die nu wordt ingezet voor de huidige slibverwerking zou ook gebruikt kunnen worden voor de nieuwe slibverwerking.

Verdere procesontwikkeling en opschaling kan het proces nog verbeteren en efficiënter maken. Het ammonium is in principe vlot te winnen en kan daarmee jaarlijks in de orde van k€ 300 opleveren.

Voor de verwerking van bermgrassap kunnen enkele kostenposten geschrapt worden: homogenisatie en ontsluiting met loog komen te vervallen evenals een wamtwisselaar vanwege de kleinere warmtevraag (een optie is om helemaal niet te verwarmen). Loog is nog wel nodig als titrant in de biologische verzuring. Ook blijft er minder residu slib over na het proces. Toch zal het moeilijk zijn om de kosten te compenseren via de verkoop van VFA. Dat lukt alleen als flinke kostenreducties in de opwerkingstrein kunnen worden behaald. Ook het winnen van ammonium kan een positieve bijdrage leveren, evenals het toevoegen van protease enzymen.

Milieu, energie en maatschappij

Het aanwenden van slib en bermgras voor het produceren van producten die nu met fossiele grondstoffen worden geproduceerd is positief. Ook het afscheiden van ammonium dat vlot kan worden teruggewonnen verhoogt de circulariteit. Echter, het door ons ontwikkelde proces gebruikt nog te veel energie: 15 miljoen kWh per jaar, terwijl een toepassing van VFA als groen gas een energiewaarde van 21 miljoen kWh per jaar vertegenwoordigt. Dat is weliswaar meer dan de energie die het productieproces heeft geleverd, maar je zou wensen dat het verschil groter was. In een gevoeligheidsanalyse is aangetoond dat dit gerealiseerd kan worden door de EDBM anders uit te voeren met iets meer investeringskosten of iets meer verlies van natrium, maar met lagere energiekosten en gelijkblijvende totaalkosten. In de toekomst zal de elektriciteit overigens betrokken worden uit duurzame bronnen.

De Nederlandse maatschappij, de overheid, de waterschappen en veel bedrijven streven naar een inzet van reststromen voor de productie van brandstof, chemicaliën en materialen die nu nog met fossiele bronnen worden geproduceerd. Ook een streven naar onafhankelijkheid van buitenlandse leveranciers wordt steeds sterker. Het door ons ontwikkelde proces sluit daar goed bij aan. Ons nieuwe proces lijkt niet duurder te zijn dan de huidige praktijk van slibverwerking, eerder meer kosteneffectief, en dat maakt de kans op acceptatie groot.

Hebben we de rendementen uit het projectvoorstel gehaald?

In het projectvoorstel waren de volgende streefwaarden gegeven:

- 85% vervloeiing van organische stof uit slib
We hebben 82% gehaald en gemeten met een homogenisator bij hoge druk maar nog zonder protease en slibretour, dus 85% ligt binnen handbereik. Echter, het is economisch aantrekkelijker om uit te gaan van een homogenisator bij lagere druk en ook een bescheiden slibretourfactor. We nemen dan genoegen met 79% vervloeiing van de organische stof, ten behoeve van kostenbeheersing.
- Productie van 560 g VFA per kg slib OS
We hebben gemeten 500 g VFA per kg OS, maar nog zonder homogenisator en slibretour. Als deze worden toegevoegd dan denken we 570 g VFA/kg OS te kunnen halen.
- 90% azijnzuur in de VFA
We hebben 67% gehaald.
- Productconcentratie (na opwerking) tussen 80-200 g/L
We hebben 56 g/L gehaald, maar we weten nu hoe we 140 g/L kunnen halen.

8.2 Aanbevelingen

De processen dienen nog verder ontwikkeld te worden waarbij de in de huidige studie gemaakte aannames moeten worden getoetst. Een verdere ontwikkeling moet ook ideeën opleveren voor reductie van de kosten en vergroting van de baten.

Belangrijke vraagstukken in het upstream gedeelte:

- Hoeveel meer brengt het retourneren van slib op?
- Ontwateringsprestaties en gebruik van polyelektrolyet
- Effect en dosering van enzym (protease)
- Effect van dosering celwandafbrekende enzymen

- Betere VFA-productie uit primair en uitgestig slib (door andere procescondities verzuring)
- Voor- en nadelen van slibhomogenisator
- Lot van eiwit.

Belangrijke vraagstukken in het downstream gedeelte:

- Verminderen van energieverbruik, vooral van de EDBM
- Testen van in het ontwerp voorgestelde opwerkingstrein (o.a. toevoeging van precipitatiestappen en IEX met betere hars)

Meer algemene vraagstukken:

- Duurtesten t.b.v. stabiliteit van het proces, vervuilingen en ophopingen
- Meer informatie over de diverse productstromen

Vraagstukken m.b.t. verwerking van bermgrassap:

- Hoe kan het proces worden versimpeld en welke kostenreducties kunnen worden gemaakt?
- Winnen van ammonium uit bermgrassap
- Kan met dosering van protease ook extra VFA worden geproduceerd?

Een deel van deze vraagstukken kan op laboratoriumschaal worden onderzocht, maar opschalen in een continu-draaiende pilot plant geeft meer informatie. Met een pilot plant kan het effect van opschalen worden bestudeerd. Daarnaast kunnen we een continu proces ontwikkelen waarin alle unit operations betrokken zijn en waarbij kan worden bestudeerd welke ophopingen plaatsvinden via de recirculatiestromen en welke vervuilingen optreden in de membraanprocessen. Ook is er ruimte voor optimalisatie en het wegwerken van onzekerheden die zijn overgebleven in het huidige project. Voorzien is een project met een jaar laboratoriumonderzoek, gevolgd door een klein jaar ontwikkeling en bouw van de pilot plant. Deze kan dan 2 jaar worden getest op locatie van een RWZI of AWZI. Wat betreft schaalgrootte wordt voor de pilot plant een capaciteit voorgesteld van 300 liter slib (5% DS) per dag, waarvoor de grootste reactor (biologische verzuring) een volume moet hebben van 1 m³.

Literatuur

Bakker, R.R., Maas, R.H.W., Kabel, M.A., Schols, H.A., Weusthuis, R.A. E. de Jong (2008) Hydrolysis and Fermentation of Lime-pretreated Biomass. Poster. Edepot.wur.nl/7731

Bisselink, R., Schepper, W. de, Trampé, J., Broek, W. van den, Pinel, I., Krutko, A. en N. Groot (2016) Mild desalination demo pilot: New normalization approach to effectively evaluate electrodialysis reversal technology. *Water Resources and Industry* 14:18–25

Bouzas, A., Ribes, J., Ferrer, J. en A. Seco (2007) Fermentation and elutriation of primary sludge: Effect of SRT on process performance. *Water Research* 41:747–756

Bovée M. (2022) Marktrapportage; AquaMinerals

ChainCraft (2021) Results fermentation of acidified sludge

Chauzy, J., Cretenot, D., Patria, L., Fernandez, P., Sauvegrain, P. and J.P. Levasseur (2003) Bio Thelys: a new sludge reduction process. *Biosolids 2003, wastewater sludge as a resource*, Trondheim, 23–25 June 2003, pp. 473–479

Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., en G. Gu (2007) Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water Research* 41:683–689

Chen, Y., Stevens, M.A., Zhu, Y., Holmes J. en H. Xu (2013) Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification. *Biotechnology for Biofuels* 6:8

Duine, A. (2021) Onderzoek mogelijkheden vermindering slibafvoer; Opure in opdracht van Waternet

<https://conferences.aquaenviro.co.uk/proceedings/ten-years-experience-of-full-scale-thermal-hydrolysis-projects/>

<https://dutch.alibaba.com/p-detail/35TPH-60509565502.html?spm=a2700.7724857.0.0.26536278HE0Q66>

[https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/ammonium-sulphate-64#:~:text=The%20rebound%20in%20AS%20\(Ammonium,first%20quarter%20ending%20March%202022.](https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/ammonium-sulphate-64#:~:text=The%20rebound%20in%20AS%20(Ammonium,first%20quarter%20ending%20March%202022.)

<https://www.dmt-et.com/products/turbotec/>

<https://www.echemi.com/pcp/caustic-soda-pearls-pd20150901041.html>

<http://www.limus.de/zellauf.htm>

https://www.mi-wea.org/docs/8A-Gable_Josh_Pondus_MWEA_Biosolids_Mar2018.pdf

<https://www.waterworld.com/home/article/16189789/sludge-disintegration-system-reduces-disposal-costs>

Huang, W., Wang, Z., Zhou, Y. en W. Jern Ng (2015) The role of hydrogenotrophic methanogens in an acidogenic reactor. *Chemosphere* 140:40–46

Khiewwijit, R., Temmink H., Labanda, A., Rijnaarts, H. en K. J. Keesman (2015) Production of volatile fatty acids from sewage organic matter by combined bioflocculation and alkaline fermentation. *Bioresource Technology* 197 (2015) 295–301

Kim, J., Yu, Y. en C. Lee (2013) Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperatures: Effects on sludge disintegration, methane production, and methanogen community structure. *Bioresource Technology* 144:194–201

Kopplow, O., Barjenbruch, M. and V. Heinz (2004) Sludge pre-treatment with pulsed electric fields. *Water Sci. Technol.* 49 (10):123–129

Last A. van der (2022) Ontwerp en kostenschatting ontsluiting t/m decanter

Lu, J. (2006). Optimization of anaerobic digestion of sewage sludge using thermophilic anaerobic pre-treatment. Lyngby: Technical University of Denmark

Ma, H., Chen, X., Liu, H., Liu, H. en B. Fua (2016) Improved volatile fatty acids anaerobic production from waste activated sludge by pH regulation: Alkaline or neutral pH? *Waste Management* 48:397–403

Maas R.H.W., Bakker R.R., Jansen M.L.A., Visser D., Jong E. de, Eggink G. en R. A. Weusthuis (2008) Lactic acid production from lime-treated wheat straw by *Bacillus coagulans*: neutralization of acid by fed-batch addition of alkaline substrate. *Appl Microbiol Biotechnol* 78:751–758

Mengmeng, C., Hong, C., Qingliang, Z., Ngai Shirley, S. en Ren Jie (2009) Optimal production of polyhydroxyalkanoates (PHA) in activated sludge fed by volatile fatty acids (VFAs) generated from alkaline excess sludge fermentation. *Bioresource Technology* 100:1399–1405

Nguyen, M.T., Mohd Yasin, N.H., Miyazaki, T. and T. Maeda (2014) Enhancement of sludge reduction and methane production by removing extracellular polymeric substances from waste activated sludge. *Chemosphere*, 117:552-558

Park, Y.C. en J.S. Kim (2012) Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass. *Energy* 47:31-35

Procesontwerp Downstream: EXCEL bestand gemaakt door Roel Bisselink, WFBR, april 2022.

STOWA (2008). Slibdesintegratie. Rapport 2008-10

Wawrzynczyk, J., Recktenwald, M., Norrlov, O. and E.S. Dey (2007) Solubilization of sludge by combined chemical and enzymatic treatment.; *Afr. J. Biotechnol.*, 6 (2007), pp. 1994-1999

Xu, J., Yuan, H., Lin, J. en W. Yuan (2014) Evaluation of thermal, thermal-alkaline, alkaline and electrochemical pretreatments on sludge to enhance anaerobic biogas production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45:2531–2536

Yang, X., Wan, C., Lee, D.-J., Du, M., Pan X. en F. Wan (2014) Continuous volatile fatty acid production from waste activated sludge hydrolyzed at pH 12. *Bioresource Technology* 168:173–179

Yoshino, H., Suenaga, T., Fujii, T., Hori, T., Terada, A. and M. Hosomi (2017) Efficacy of a high-pressure jet device for excess sludge reduction in a conventional activated sludge process: Pilot-scale demonstration. *Chem. Eng. J.* 326:78–86

Zwijnenberg, H, (2019) Grassap concentreren d.m.v. electrodialyse, EMI Twente in opdracht van TAUW; R001-EMI Tauw Grassap ED Fase I HZ V01

Annex A Tabellen ontsluiting en verzuring

In deze bijlage zijn in tabelvorm de meetdata opgenomen van de uitgevoerde ontsluitings- en verzuringstesten.

Tabel A-1 OS concentratie [gew%] in supernatant na ontsluiting en biologische verzuring; het oorspronkelijke slib (na alle verdunningsstappen) bevatte 1,45% OS (totaal) en 0,02% OS (opgelost).

pH biologie en verversingstempo (1/dag)	Dag 9	Dag 23	Dag 55	Dag 64
<i>Temperatuur: 20°C</i>				
pH 8,5 (1/6)	0,48%	0,51%	0,59%	0,81%
pH 9 (1/6)	0,64%	0,53%	0,58%	0,93%
pH 10 (1/6)	0,54%	0,31%	0,62%	0,84%
pH 10 (1/12)	0,72%	0,88%	0,64%	0,90%
pH 11 (1/6)	0,76%	0,61%	0,97%	0,66%
pH 11 (1/12)	0,79%	0,61%	0,76%	0,90%
<i>Temperatuur: 35°C</i>				
pH 8,5 (1/6)	0,39%	0,53%	?	0,48%
pH 9 (1/6)	0,40%	0,35%	0,35%	0,92%
pH 10 (1/6)	0,43%	0,40%	0,46%	0,62%
z pH 10 (1/12)	0,70%	0,53%	0,69%	1,09%
pH 11 (1/6)	0,44%	0,71%	0,88%	1,06%
pH 11 (1/12)	0,71%	0,75%	0,57%	1,07%

Tabel A-2 Beste flesreactoren (35°C) wat betreft vervloeiing van organische stof (OS).

Flesreactor	OS concentratie dag 64	% OS in oplossing
pH 10 (1/12)	1,09%	75%
pH 11 (1/6)	1,06%	73%
pH 11 (1/12)	1,07%	74%

Tabel A-3 Concentratie azijnzuur en VFA [g/L] in twaalf flessen met biologisch verzuurd slib (eerst ontsloten met loog) bij verschillende condities biologische verzuring.

Conditie	Dag 9		Dag 23		Dag 55		Dag 64	
	Azijnzuur	VFA	Azijnzuur	VFA	Azijnzuur	VFA	Azijnzuur	VFA
pH 8,5, 20°C, 1/6	1,33	2,07	1,82	2,31	2,05	2,62	2,39	3,07
pH 9, 20°C, 1/6	1,32	2,02	1,37	1,82	2,30	2,99	2,51	3,31
pH 10, 20°C, 1/6	1,60	2,14	1,88	2,44	1,64	2,28	1,83	2,78
pH 10, 20°C, 1/12	2,29	2,80	1,26	1,54	0,41	0,55	0,86	1,16
pH 11, 20°C, 1/6	-	0,00	1,16	1,68	1,78	2,51	1,84	2,88
pH 11, 20°C, 1/12	1,91	2,34	0,21	0,64	0,42	0,93	1,23	2,11
pH 8,5, 35°C, 1/6	1,68	2,64	2,16	2,72	3,01	4,06	0,26	0,30
pH 9,35°C, 1/6	-	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04	2,13	3,11
pH 10, 35°C, 1/6	0,06	0,06	0,07	0,07	0,02	0,02	0,03	0,10
pH 10, 35°C, 1/12	1,68	2,16	0,08	0,08	1,28	1,53	1,99	2,59
pH 11, 35°C, 1/6	0,07	0,07	1,95	2,35	2,31	3,03	2,37	3,33
pH 11, 35°C, 1/12	1,73	2,20	1,93	2,38	0,04	0,04	1,03	1,35
Ontsloten slib	0,91	1,55						
Ontsloten slib (50% verdund)	0,45	0,77						

Tabel A-4 Berekening van aandeel VFA in opgeloste organische stof in flessen met verschillende condities biologische verzuring.

Conditie	Dag 55			Dag 64		
	OS [gew%]	VFA [g/L]	VFA/OS [%]	OS [gew%]	VFA [g/L]	VFA/OS [%]
<i>Temperatuur: 20°C</i>						
pH 8,5 (1/6)	0,59	2.62	44	0,81	3.07	38
pH 9 (1/6)	0,58	2.99	51	0,93	3.31	36
pH 10 (1/6)	0,62	2.28	37	0,84	2.78	33
pH 10 (1/12)	0,64	0.55	9	0.90	1.16	12
pH 11 (1/6)	0,97	2.51	26	0,66	2.88	44
pH 11 (1/12)	0,76	0.93	12	0,90	2.11	23
<i>Temperatuur : 35°C</i>						
pH 8,5 (1/6)	?	4.06	hoog	0,48	0.30	6
pH 9 (1/6)	0,35	0.04	1	0,92	3.11	34
pH 10 (1/6)	0,46	0.02	0	0,62	0.10	16
pH 10 (1/12)	0,69	1.53	22	1,09	2.59	24
pH 11 (1/6)	0,88	3.03	34	1,06	3.33	31
pH 11 (1/12)	0,57	0.04	1	1,07	1.35	13

Tabel A-5 Aandeel opgeloste organische stof (OS) en Kjeldahl-stikstof (Nkj) in diverse slib-ontsluitingsproeven (incubatie slib met loog).

Conditie ontsluiting	Voorverkenning in kleine batches	Grote batch	
	OS (opgelost)	OS (opgelost)	Nkj (opgelost)
24 h, 25 mmol, 20°C (voor biologische proeven)	58%	53%	
168 h, 13 mmol, 85°C (voor biologische proeven)	73%	55%	81%
168 h, 35 mmol, 85°C	71%	67%	92%
168 h, 13 mmol, 40°C		25%	16%

Tabel A-6 Oplossen van Nkj tijdens ontsluiting van slib met loog onder verschillende condities.

Conditie	Nkj slib/loog mengsel [g/L]	Nkj (opgelost) [g/L]			Aandeel Nkj opgelost
		24 uur	48 uur	168 uur	168 uur
85°C, 13 mmol	2,26	1,46	1,72	1,83	81%
85°C, 35 mmol	2,73	2,24	2,46	2,52	92%
40°C, 13 mmol	2,45	0,36	0,30	0,39	16%

Tabel A-7 Concentratie acetaat en VFA na biologische verzuring onder verschillende condities en met verschillende soorten ontsloten slib (waarnemingen oktober en november 2020).

Conditie*	Acetaat [g/L]			VFA [g/L]	
	2 okt	16 okt	30 okt	13 nov	13 nov
pH 9, 20°C, 1/6, oud	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH 10, 35°, 1/12, oud	1,2	0,2	0,9	0,6	0,8
pH 11, 35°, 1/6, oud	1,6	1,3	1,4	1,8	2,3
pH 11, 35°, 1/12, oud	1,6	1,2	1,7	1,9	2,5
pH 10, 35°, 1/12, nieuw	2,0	0,5	0,9	0,8	1,2
pH 11, 35°, 1/6, nieuw	1,5	0,7	1,8	2,0	2,6
pH 11, 35°, 1/12, nieuw	1,5	1,8	1,7	2,4	3,0

* Conditie: pH, temperatuur, verversingstempo (1/dag), type ontsluitingsrecept

Tabel A-8 Concentratie opgeloste organische stof en het aandeel VFA na biologische verzuring onder verschillende condities en met verschillende soorten ontsloten slib (waarnemingen oktober en november 2020).

Conditie*	OS (opgelost) [g/L]		Aandeel OS van totaal OS	Aandeel VFA van OS opgelost
	30 okt	13 nov	13 nov	13 nov
pH 9, 20°C, 1/6, oud	3,5	3,7	38%	0%
pH 10, 35°, 1/12, oud	6,0	6,0	46%	17%
pH 11, 35°, 1/6, oud	8,7	8,3	58%	28%
pH 11, 35°, 1/12, oud	9,1	9,7	66%	26%
pH 10, 35°, 1/12, nieuw	7,5	7,6	62%	16%
pH 11, 35°, 1/6, nieuw	10,1	10,0	71%	26%
pH 11, 35°, 1/12, nieuw	10,1	11,1	70%	27%

* Conditie: pH, temperatuur, verversingstempo (1/dag), type ontsluitingsrecept

Tabel A-9 Totaal organische stof (opgelost en vast) na biologische verzuring (13 nov 2020).

Conditie*	OS (totaal) in gemengd slib [g/L]	Aandeel verdwenen OS
pH 9, 20°C, 1/6, oud	9,7	48%
pH 10, 35°, 1/12, oud	12,8	31%
pH 11, 35°, 1/6, oud	14,3	23%
pH 11, 35°, 1/12, oud	14,6	22%
pH 10, 35°, 1/12, nieuw	12,2	34%
pH 11, 35°, 1/6, nieuw	14,1	24%
pH 11, 35°, 1/12, nieuw	15,8	15%

* Conditie: pH, temperatuur, verversingstempo (1/dag), type ontsluitingsrecept

Tabel A-10 Concentratie acetaat en VFA na biologische verzuring onder verschillende condities en met verschillende soorten ontsloten slib (2020-2021).

Conditie*	Acetaat (VFA) [g/L]			
	11 dec	23 dec	8 jan	22 jan
pH 11, 35°C, 1/6, 13 mmol	1,5 (2,5)	1,8 (2,7)	1,4 (2,3)	1,3 (2,0)
pH 11, 35°C, 1/12, 13 mmol	2,2 (3,1)	2,1 (3,0)	1,8 (2,7)	1,8 (2,5)
pH 11, 35°C, 1/6, 35 mmol	1,6 (1,6)	1,3 (2,2)	1,7 (2,5)	1,7 (2,7)
pH 11, 35°C, 1/12, 35 mmol	1,9 (1,9)	1,7 (2,6)	1,6 (2,5)	1,6 (2,4)

* Conditie: pH, temperatuur, verversingstempo (1/dag), ontsluitingsrecept (mmol NaOH per 200 mL)

Tabel A-11 Concentratie opgeloste organische stof na biologische verzuring onder verschillende condities en met verschillende soorten ontsloten slib (2020-2021).

Conditie*	Opgeloste organische stof [g/L]				
	27 nov	11 dec	23 dec	8 jan	22 jan
pH 11, 35°C, 1/6, 13 mmol	9,2	9,7	9,7	11,7	9,5
pH 11, 35°C, 1/12, 13 mmol	8,8	10,6	10,6	10,6	10,5
pH 11, 35°C, 1/6, 35 mmol	11,0	12,8	12,8	10,2	12,4
pH 11, 35°C, 1/12, 35 mmol	12,7	13,0	13,0	12,7	11,9

* Conditie: pH, temperatuur, verversingstempo (1/dag), ontsluitingsrecept (mmol NaOH per 200 mL)

Tabel A-12 Concentratie acetaat, VFA en opgeloste organische stof na biologische verzuring bij verschillende condities (waarnemingen februari en maart 2021).

Fles	Conditie	19 feb				5 mrt
		Acetaat [g/L]	VFA [g/L]	OS (opgelost) [g/L]	VFA/OS (opgelost)	OS (opgelost) [g/L]
6	pH 11 (1/6)	2,14	3,86	20	19%	23
7	pH 11	2,35	3,87	22	18%	21
8	pH 11	2,18	3,76	20	19%	23
9	pH 9, nieuwe ent	4,45	6,38	18	35%	18
10	pH 11, nieuwe ent	3,13	4,76	21	23%	22

**Tabel A-13 Concentraties azijnzuur (AZ) en vluchtige vetzuren (VFA) [g/L]
(waarnemingen maart – april 2021).**

Fles	pH	Slibleeftijd [d]	5 mrt		18 mrt		1 apr		16 apr		30 apr	
			AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA
6	11	6	2,52	6,79	2,50	9,11						
7	11	12	2,55	9,56	2,88	8,62						
8	11	12	2,49	8,81	2,88	11,77						
9	9	12	6,37	8,91	5,12	7,23						
10	11	12	2,71	10,91	2,92	9,13						
11	9	6					6,26	9,53	5,32	7,57	5,12	7,75
12	9	4					6,61	10,20	4,99	7,29	4,35	6,64
13	9	3					6,38	9,76	5,06	7,74	5,49	8,60
14	5,8	6					3,18	8,50	2,75	5,79	1,52	3,8
15	9	6							3,19	5,37		

Tabel A-14 Concentratie opgeloste organische stof (waarnemingen maart – april 2021).

Fles	pH	Slibleeftijd [d]	OS (opgelost) [g/L]			
			18 mrt	1 apr	16 apr	30 apr
6	11	6	20,6			
7	11	12	20,6			
8	11	12	20,8			
9	9	12	15,0			
10	11	12	22,5			
11	9	6		20,2	18,5	17,7
12	9	4		19,6	19,7	14,3
13	9	3		20,8	19,1	18,7
14	5,8	6		9,9	9,7	9,8
15	9	6			21,7	9,2

Tabel A-15 Concentratie azijnzuur (AZ) en vluchtige vetzuren (VFA) [g/L] na biologische verzuring van verschillende slibsoorten. Ontsluiting 168 uur bij 80°C met 7 g NaOH/L (tenzij anders vermeld), biologische verzuring bij pH 9 (tenzij anders vermeld), slib verblijftijd zoals vermeld (waarnemingen juni – september 2021).

Fles	Conditie*	11 jun		25 jun		30 jul		12 aug		3 sep		16 sep	
		AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA
11	Actief slib, 6 d	4,76	6,63	3,75	5,59	4,70	6,95	2,16	3,38	1,8	2,3	2,6	3,3
12	Actief slib, 4 d	4,93	6,91	0,91	1,44	3,16	4,76	5,21	7,73	5,1	7,0	6,3	8,1
13 [#]	Actief slib, 3 d	4,69	6,80	3,54	5,73	4,22	6,33	5,37	8,04	5,3	8,3	7,2	10,8
15	Actief slib, 6 d, KOH	4,63	6,03	4,45	5,67								
16	Actief slib, 6 d, pH 5,8, ontsloten minder loog	2,40	4,35	3,30	6,08	1,55	3,71	2,63	5,98	0,3?	6,0		
17	Actief slib, 4 d, 24 h ontsloten	1,73	2,38	2,82	3,70	5,14	6,83	4,33	5,38	5,2	8,1	5,7	7,5
18	Primair slib, 4 d	1,47	1,92	0,00	0,00	1,06	1,66	2,33	3,08	2,3	3,5	2,2	3,5
19	Uitgegist slib, 4 d	0,15	0,15	0,00	0,00	0,58	0,75	1,98	2,47	0,9	1,0	1,3	1,6
20	Uitgegist slib, 4 d, ontsloten meer loog 95°C	1,58	1,77	0,00	0,00	0,26	0,31	1,37	1,60	0,6	0,7		
23	Ontsloten bermgrassap, 3 d			9,38	15,70	10,21	21,81	12,21	18,69	10,9	16,1	10,7	15,7
24	Bermgrassap, 3 d			8,08	14,29	10,92	17,75	10,73	17,92	8,8	14,0	10,4	15,8

* Conditie: materiaal, slibleeftijd [d], conditie ontsluiting

[#] Fles 13 vanaf 12 augustus protease toegevoegd

Tabel A-16 Concentratie azijnzuur (AZ) en vluchtige vetzuren (VFA) [g/L] na biologische verzuring van verschillende slibsoorten. Ontsluiting 168 uur bij 80° met 7 g NaOH/L (tenzij anders vermeld), biologische verzuring bij pH 9 (tenzij anders vermeld), slib verblijftijd zoals vermeld (waarnemingen oktober – november 2021).

Fles	Conditie*	1 okt		15 okt		29 okt		12 nov		26 nov	
		AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA	AZ	VFA
11	Actief slib, 6 d	4,8	6,4								
12	Actief slib, 4 d	5,7	8,1								
13 [#]	Actief slib, 3 d	6,5	9,6	8,1	14,2	11,3	17,4	8,5	17,0	7,8	15,5
17	Actief slib, 4 d, 24 h ontsloten	4,4	6,1	4,6	6,4	5,3	6,9				
18	Primair slib, 4 d	2,3	3,6	1,0	1,5	0,8	1,1				
19	Uitgegist slib, 4 d	0,16	0,16								
23	Ontsloten bermgrassap, 3 d	10,2	15,9	10,1	14,6	9,5	14,5	9,3	14,1	11,5	17,5
24	Bermgrassap, 3 d	11,4	17,9	9,3	14,6	11,0	16,3	13,5	24,9	13,6	26,7

* Conditie: materiaal, slibleeftijd [d], conditie ontsluiting

[#] Fles 13 vanaf 12 augustus protease toegevoegd

Tabel A-17 Droge stof (DS) en organische stof (OS) in het gebruikte slib en bermgrassap. Eerste batch actief slib tot en met 16 september 2021 gebruikt; na 16 september is een nieuwe batch actief slib gebruikt.

	Slib als aangeleverd		Slib 60% verdund met loog		DS [g/L]	OS [g/L]
	DS [g/L]	OS [g/L]	DS [g/L]	OS [g/L]		
Secundair (actief) slib	66,4	52,1	39,8	31,3		
Primair slib	44,4	38,5	26,6	16,0		
Uitgegist slib	41,6	25,9	25,0	15,0		
Bermgrassap					55,4	38,5
Bermgrassap supernatant					45,2	34,1

Tabel A-18 Organische stof in supernatant (waarnemingen juni – december 2021).

Fles	Conditie*	Organische stof [g/L]											
		11/6	25/6	30/7	12/8	3/9	16/9	1/10	15/10	29/10	12/11	26/11	10/12
11	Actief slib, 6 d	8,9	18,1	21,1	12,6	15,5							
12	Actief slib, 4 d	16,6	14,5	16,2	16,9	18,3							
13 [#]	Actief slib, 3 d	17,4	18,2	21,7	11,3 [#]	12,3	18,9	19,6	19,6	23,1	21,7	25,3	22,9
15	Actief slib, 6 d, KOH	14,6	18,5										
16	Actief slib, 6 d, pH 5,8, ontsloten minder loog	10,9	10,8	10,8	9,4	10,1							
17	Actief slib, 4 d, 24 h ontsloten	11,0	24,9	15,6	15,3	9,4							
18	Primair slib, 4 d	9,9	8,4	8,7	12,6	13,9							
19	Uitgegist slib, 4 d	8,7	6,9	8,1	10,4	8,5							
20	Uitgegist slib, 4 d, ontsloten meer loog, 95°C	9,4	12,2	8,6	9,8	9,3							
23	Ontsloten bermgrassap, 3 d		21,1	21,7	23,9	19,8							
24	Bermgrassap, 3 d		16,4	22,7	22,6	16,8							

* Conditie: materiaal, slijbleeftijd [d], condities ontsluiting

[#] Fles 13 vanaf 12 augustus protease toegevoegd

Tabel A-19 Eiwitgehalten in diverse monsters (juli 2021).

	Eiwit via BCA [g/L]	Eiwit via Nkj [*] [g/L]	NH ₄ -N [g/L]
Supernatant levend actief slib	1,02	0,96	0,61
Supernatant ontsloten actief slib (168 uur ontsloten met 7 g NaOH/L bij 80°C; 60% verdund actief slib)	10,22	12,74	0,63
Supernatant fles 13	6,10	4,11	1,6
Bermgrassap		5,45	0,28
Supernatant bermgrassap	14,47	4,39	0,19
Supernatant fles 24 (biologisch verzuurd bermgrassap, zonder loogontsluiting)	6,89	1,32	0,34

* Berekend als $6,25 \times [\text{NH}_4\text{-N}]$ (bepaald volgens Kjeldahl methode).

Tabel A-20 Concentratie organische stof, CZV en Nkj in supernatant van actief slib na homogenisatie.

Behandeling	Passage	Organische stof [g/L]	CZV [g/L]	Nkj [g/L]
50 bar met loog	1	21,6	28,5	2,2
	2	19,6	28,5	2,2
	3	18,0	28,1	2,2
200 bar met loog	1	22,3	28,5	2,2
	2	29,9 ?	29,7	2,2
	3	20,6	29,6	2,4
600 bar met loog	1	24,3	32,0	2,4
	2	26,2	36,7	2,6
	3	24,6	36,2	2,6
1500 bar met loog	1	26,2	41,7	2,6
	2	27,1	42,5	2,9
	3	27,9	43,8	2,9
1500 bar zonder loog	1	11,5	15,9	1,0
Niet gehomogeniseerd, met loog	-	20,2	25,8	0,2
Niet gehomogeniseerd, zonder loog	-	1,1	0,0	0,0

Tabel A-21 Organische stof, CZV en Nkj in supernatant van actief slib dat is gehomogeniseerd met loog (drie passages) en daarna een dag is geïncubeerd bij 80°C.

geen		33.1		47.0		4.1	
Behandeling	Incubatietijd (uur)	organische stof in supernatant (g/l)	opganische stof vervloeid (%)	CZV in supernatant (g/l)	CZV vervloeid (%)	NKj in supernatant (g/l)	NKj vervloeid (%)
50 bar met loog	0	18.0	54	28.1	60	2.2	54
	1	19.0	57	28.0	60	2.2	54
	24	25.5	77	26.8	57	3.2	78
200 bar met loog	0	20.6	62	29.6	63	2.4	59
	1	20.3	61	25.7	55	2.4	59
	24	25.5	77	37.2	79	2.9	71
600 bar met loog	0	24.6	74	36.2	77	2.6	63
	1	25.5	77	35.2	75	2.7	66
	24	26.1	79	40.3	86	3.0	73
1500 bar met loog	0	27.9	84	43.8	93	2.9	71
	1	28.7	87	43.3	92	3.0	73
	24	28.6	86	43.7	93	3.0	73
1500 bar zonder loog	0	11.5	35	15.9	34	0.2	5
	1	11.2	34	15.9	34	1.3	32
	24	16.7	50	22.3	47	2.1	51

Tabel A-22 Concentratie acetaat (Ac) en vluchtige vetzuren (VFA) [g/L] na biologische verzuring van gehomogeniseerd slib.

Conditie	Dag 2		Dag 17		Dag 24		Dag 31	
	Ac	VFA	Ac	VFA	Ac	VFA	Ac	VFA
50 bar met loog	5,0	6,4	5,7	7,8			5,1	7,0
200 bar met loog	5,1	6,4	5,7	7,8			5,9	8,0
600 bar met loog	5,2	6,8	5,6	7,6			5,9	7,9
1500 bar met loog	4,8	6,8	5,8	7,7			5,8	7,6
1500 bar zonder loog	3,8	6,9	2,7	3,7	4,5	6,4		

Tabel A-23 Opgeloste en vaste organische stof en vaste (zwevende) droge stof [g/L] na biologische verzuring van gehomogeniseerd slib.

Conditie	OS (opgelost)			Residu OS (vast zwevend)			Residu DS (vast zwevend)		
	Dag 17	Dag 24	Dag 31	Dag 17	Dag 24	Dag 31	Dag 17	Dag 24	Dag 31
50 bar met loog	20,5		16,6	5,6*		13,5	8,8*		19,1
200 bar met loog	19,1		16,7	11,1		13,6	16,5		19,5
600 bar met loog	18,9		17,0	10,6		9,8	15,4		14,2
1500 bar met loog	20,2		19,0	10,8		9,7	16,6		11,7
1500 bar zonder loog	11,8	11,6		15,5	16,0		21,4	21,2	

* Aan deze waarden wordt getwijfeld.

Tabel A-24 Reductie van zwevende stof na homogenisatie, loog-incubatie en biologische verzuring van actief slib.

Conditie	Reductie van vaste zwevende organische stof (vergeleken met uitgangsslib) na 24-31 dagen	Reductie van vaste zwevende droge stof (vergeleken met uitgangsslib) na 24-31 dagen
50 bar met loog	59%	54%
200 bar met loog	59%	53%
600 bar met loog	70%	66%
1500 bar met loog	71%	72%
1500 bar zonder loog	52%	51%

Tabel A-25 Concentratie acetaat, vluchtige vetzuren (VFA) en opgeloste organische stof [g/L] in een biologische verzuring (fill-and-draw systeem) van 10 maal verdund slib.

Duur proef [d]	Acetaat	VFA	OS (opgelost)
3	0,14	0,25	
6	0,10	0,16	
10	0,18	0,27	
13	0,12	0,19	
17	0,22	0,34	3,2
27	0,02	0,03	
31	0,02	0,03	5,0
34	0,02	0,03	
41	0,04	0,05	
45	0,06	0,07	3,8

Tabel A-26 Concentratie acetaat, vluchtige vetzuren (VFA) en opgeloste organische stof [g/L] in een biologische verzuring gevoed met actief slib dat niet was ontsloten met loog.

Duur proef [d]	Acetaat	VFA	OS (opgelost)
10	2,02	3,29	8,8
23	2,62	3,80	7,4
27	2,87	4,31	9,6
33	3,05	4,55	
38	2,62	3,80	

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen Food & Biobased Research
Bornse Weilanden 9
6708 WG Wageningen
E info.wfbr@wur.nl
wur.nl/wfbr

Rapport 2367
DOI 10.18174/583097

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.800 medewerkers (6.000 fte) en 12.900 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

