

De productie van vluchtige vetzuren uit actief slib

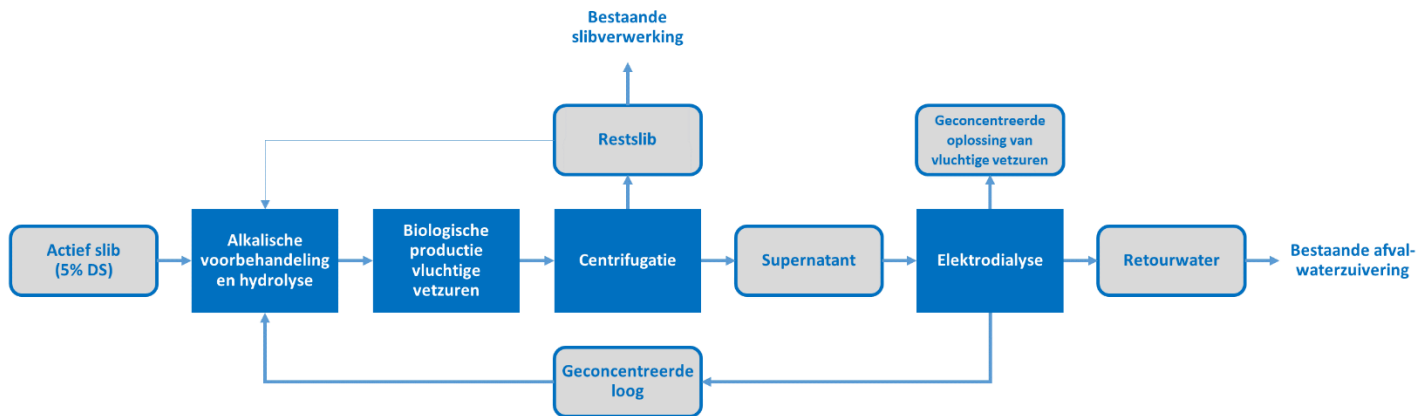
Johan van Groenestijn, Tania Mubita, Roel Bisselink en Willem Drost (Wageningen Food & Biobased Research)

Het slib van afvalwaterzuiveringsinstallaties wordt nu grotendeels afgevoerd naar verbrandingsovens. Een nieuw ontwikkeld alternatief is een conversie van actief slib naar vluchtige vetzuren die gebruikt kunnen worden voor diverse toepassingen, zoals de productie van middellange vetzuren en bioplastics. In dit proces wordt het slib ontsloten met loog en vervolgens biologisch omgezet in vluchtige vetzuren. Vervolgens wordt het loog door elektrochemische processen weer teruggewonnen voor hergebruik en wordt een geconcentreerde oplossing van vluchtige vetzuren geproduceerd. Meer dan 50 procent van de organische stof kan worden omgezet in deze vetzuren en het vastestofgehalte kan met 74 tot 78 procent worden verminderd.

Primair slib (direct uit rioolwater) en actief slib (overtollig slib en secundair slib), die 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. In 2020 werd 535 kiloton slib droge stof afgevoerd van rioolwaterzuiveringsinstallaties en de slibafvoer van bedrijven was nog eens een derde van deze hoeveelheid [1]. 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 te gebruiken voor hoogwaardigere toepassingen, bijvoorbeeld als grondstof voor de chemische industrie.

Oplossing: productie van waardevolle zuren

In een onderzoeksproject is een proces op laboratoriumschaal ontwikkeld, waarbij laagwaardig slib op een kostenefficiënte manier wordt omgezet in een mengsel van vluchtige vetzuren (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 middel om de geproduceerde organische zuren te neutraliseren. Na een vaste stof/vloeistof-scheiding werd de vloeistof verder behandeld om het loog terug te winnen en bovendien fosfaat, ammonium en vetzuren in aparte stromen te winnen. Door elektrodialyse werd een concentratie van de zouten van organische zuren (carboxylaten), met behoud van neutrale verbindingen, uitgevoerd. De daaropvolgende elektrodialyse met bipolaire membranen maakte de omzetting van de organische carboxylaten in de organische zuren en basen 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. Afbeelding 1 geeft een versimpelde weergave van het proces.



Afbeelding 1. Procesconcept voor productie van vluchtige vetzuren uit actief slib en bermgras

Ontsluiting en verzuring van slib: methoden

Actief slib uit de rioolwaterzuiveringsinstallatie Amsterdam-West werd gemengd met loog en gedurende verschillende tijden geïncubeerd bij verschillende temperaturen en loogconcentraties. Ook is het gebruik van een homogenisator (GEA Panda Plus 2000) vlak na het mengen en vlak voor het incuberen bestudeerd als een optie. Door deze bewerkingen kwam de celinhoud uit bacteriecellen vrij en werd ook ander organisch materiaal toegankelijker voor biologische afbraak. Het ontsloten slib werd vervolgens dagelijks toegevoegd aan semi-continue culturen (fed batch; fill & draw) in flessen met 100 milliliter vloeistof. Deze flessen zijn geënt met levend actief slib en werden in schudincubatoren met thermostaatbad gezet. Na openen van de flessen (dagelijks) werd de lucht in de ruimte bovenin de flessen steeds vervangen door stikstofgas om de inhoud anaeroob te houden. Op deze manier ontstond een bacteriële flora die het ontsloten slib kon omzetten in vluchtige vetzuren. In deze ontwikkeling was de uitdaging om de vorming van methaan uit azijnzuur te voorkomen. Dit kon worden bewerkstelligd door de ontwikkeling van de langzaamgroeiende en gevoelige methaanbacteriën tegen te gaan door een hoge pH en een lage slibleeftijd toe te passen in de fles-bioreactoren. De proeven zijn uitgevoerd bij verschillende temperaturen, slibverblijftijden, pH's en slibconcentraties. Sommige fles-bioreactoren zijn acht maanden bedreven om de standvastigheid van de productie van vluchtige vetzuren te bewijzen.

Resultaten ontsluiting en verzuring

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 kostenaspecten: 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 temperatuur tijdens de ontsluiting bleek vooral belangrijk te zijn bij het oplossen van stikstofhoudende verbindingen (Nkj). Door deze ontsluiting loste ongeveer 73% van de organische stof op.

De voorlopig beste procedure voor de biologische verzuring van ontsloten actief slib was een doorstroomsysteem met een slibverblijftijd (tevens hydraulische verblijftijd) van drie 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 acht maanden lang tot productie en ophoping van vluchtige vetzuren leidt. Een hogere slibleeftijd dan drie dagen kon op den duur leiden tot het verdwijnen van de ophoping van vluchtige

vetzuren, waarschijnlijk door het ontstaan van een azijnzuurconsumerende methanogene flora. Biologische verzuring van actief slib was zelfs mogelijk bij pH 11, maar dan was de productie van zuren 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 (afbraak van aminozuren) plaats. In de biologische reactoren werd ongeveer de helft van het eiwit afgebroken en gedeamineerd. Aanvankelijk bleef na ontsluiting en biologische verzuring bijna de helft van de opgeloste organische stof onbenut, en werd dus niet verder omgezet tot vluchtige vetzuren. Uit vloeistofchromatografie-massaspectrometrie (LC-MS)-onderzoek bleek dat deze fractie vooral een molecuulgewicht rond 250 Dalton (Da) had. Verder onderzoek wees op verbindingen met gebonden stikstof. Dat gaf het idee om een eiwitsplitsend enzym toe te voegen. Dosering van 20 mg Alcalase (een protease van Novozymes) per liter slib suspensie per dag had een positief effect op de opbrengst van vluchtige vetzuren: er werd dan ongeveer 30 procent meer geproduceerd, waarschijnlijk uit aminozuren die uit de gehydrolyseerde eiwitten en/of peptiden zijn vrijgekomen.

Actief slib (33,1 g organisch stof/L, batch medio september 2021) kon na ontsluiting met loog (4% droge stof, 7 g NaOH/L, pH 12-12,5, 80°C, 24 h) 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 organisch stof) met 16,6 g vluchtige vetzuren per liter. Dus 50% van de oorspronkelijke organische stof kon worden omgezet in vluchtige vetzuren. Het aandeel azijnzuur (acetaat) binnen de geproduceerde vetzuren was ongeveer 2/3. Zonder ontsluiting met loog werd de helft minder vluchtige vetzuren geproduceerd uit slib.

Homogenisatie

Door homogenisatie (onder hoge druk persen van slib door een nauw kanaal) kon actief slib beter worden ontsloten, vooral in aanwezigheid van loog (pH 12,3). De combinatie loog en homogenisatie hielp het vaste residu te reduceren en het effect trad met een sprong op ergens tussen 200 en 600 bar. De omzetting van organische stof was sterk afhankelijk van de druk: bij 1500 bar en incubatie met loog werd 87% vervloeiing gevonden van organische stof. 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 organische stof en met het aandeel van de organische stof dat zonder ontsluiting (loog/homogenisatie) omgezet kan worden in biogas (39%, door het projectteam gemeten met hetzelfde slib). De combinatie van homogenisatie en loog leidt dus tot een zeer hoge vervloeiing van slib.

Deze vervloeiingsrendementen kunnen ook worden vergeleken met soortgelijke processen elders. In de VS heeft 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 recentelijk 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 fluctueerde tussen 60% en 70% [2]. In het hier beschreven proces kan met hogere loogconcentraties worden gewerkt (het is immers nodig voor de neutralisatie en het wordt toch teruggewonnen), waardoor een hogere slibreductie kon worden bereikt.

Opwerking

Biologisch verzuurd actief slib kon goed worden gecentrifugeerd. Er is een industriële decantercentrifuge gesimuleerd bij 4.000 g (4.000 maal de gravitatiekracht). Zonder gebruik van polyelektroliet leverde dat een stevige pellet en licht troebel supernatant (vloeistof buiten de vaste pellet). Voor het ontwerp van het toekomstige proces is voor de zekerheid toch rekening gehouden met de noodzaak van polyelektrolietdosering voor een betere scheiding tussen vast en vloeistof. Door de hoge pH slaat hier ook de grootste hoeveelheid fosfaat neer. Er ontstaat dus een kleine hoeveel restslib met het fosfaat. Dat moet vooralsnog op gebruikelijke wijze worden afgevoerd (verbrandingsoven).

In het onderzoeksproject is naast actief slib ook gewerkt met biologisch verzuurd bermgrassap. De ontwikkeling van de opwerkingstrein is tot stand gekomen in proeven met verzuurd bermgrassap en proeven met verzuurd actief slib. Met omgekeerde osmose konden de vetzuurzouten in het bovengenoemd supernatant 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. Vervolgens kon EDBM (elektrolyse met bipolaire membranen) vetzuren en kationen grotendeels van elkaar scheiden. Er ontstonden een zure stroom en een alkalische stroom. Uitgaande van een supernatant waarin 19 gram vluchtige vetzuren per liter aanwezig was kon een concentraat van 56 g/L worden gemaakt. Deze proeven hebben ideeën opgeleverd hoe ook 140 g/L te bereiken zou kunnen zijn.

Ontwerp van het proces en kostenschatting

De huidige slibverwerking (ontwatering, transport en verbranding) kost € 500 - 1000 per ton droge stof (DS). Voor de waterschappen liggen deze kosten in de buurt van € 500/ton (slibindikking met decantercentrifuges) en voor sommige bedrijven kunnen deze kosten oplopen tot € 1.000/ton (in geval van slibindikking met bandfilters).

Voor een zuren-uit-slibinstallatie op grote schaal (10.500 ton droge stof per jaar) is een ontwerp gemaakt en de kosten en baten daarvan zijn geanalyseerd. In dat ontwerp bestaat de ontsluiting en biologische verzuring 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), nog een warmtewisselaar, biologische reactor (verblijftijd 3 dagen bij 35°C), polyelektrolietdosering, 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.

Hoewel de ontsluiting en biologische verzuring een berekende 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 dan waarschijnlijk 79-82% van de vaste organische stof reduceren en 74-78% van de zwevende stof. Doordat de decanter een spuistroom met 22% zwevende stof produceert, is de slibvolumereductie 93-95%. De droge stof van het residuslib bevat nog 70% organische stof. Dat is iets lager dan de 78-80% van het actieve slib waarmee is gestart, maar is hoger

dan uitgegiste slib (62%) en dat betekent dat het residuslib waarschijnlijk nog steeds goed verbrand kan worden.

Het voorgestelde downstream-proces bestaat uit twee precipitatiestappen met filtratie, ionenwisseling, twee elektrolysestappen en ten slotte elektrolyse met bipolaire membranen (EDBM). Dat is dus een uitgebreider systeem dan getest is. Op deze manier kan volgens berekeningen een met vluchtige vetzuren verrijkte stroom worden verkregen van 14% (140 g/L).

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 spuistroom, een soort slibgistingsretourwater, met een pH 11, waardoor dit ammonium gemakkelijk kan worden teruggewonnen door strippen en absorptie. Het gebruikte loog kan grotendeels worden teruggewonnen; 6% moet worden ingekocht. Slechts 8% van het aangevoerde ammonium komt terecht in het eindproduct (de vetzuurstroom).

Kosten en baten

De investeringskosten van het upstream-gedeelte (ontsluiting en biologische verzuring) voor de verwerking van 10.500 ton actief slib droge stof per jaar worden geschat op € 6,4 miljoen (met homogenisator). De investeringskosten van het downstream-gedeelte (scheidingsprocessen) worden geschat op € 2,5 miljoen. De jaarlijkse kosten en baten staan samengevat in tabel 1.

Tabel 1. Kosten en baten nieuwe proces voor waterschappen; voor de verwerking van 10.500 ton actief slib droge stof per jaar

Kosten	€/jaar *1.000	Baten	€/jaar *1.000
Upstream-proces	2.028	Verkoop vluchtige vetzuren	1.500
Downstream-proces	2.651	Bespaarde slibafvoer/verwerking	kosten 5.040
Arbeid	250		
Nieuwe slibafvoerkosten	1.610		
TOTALE KOSTEN	6.539	TOTALE BATEN	6.540

De jaarlijkse kosten (afschrijving investeringen, operationele kosten van nieuwe slibverwerkingsinstallatie, afvoer residuslib) liggen voor de waterschappen dicht bij maar niet hoger dan de baten (besparing op (oude) slibafvoerkosten en opbrengst vluchtige vetzuren). In het ontwerp voor de verwerking van 10.500 ton slib droge stof per jaar wordt jaarlijks 5.536 ton vluchtige vetzuren geproduceerd. De lagere afvoerkosten vertegenwoordigen het grootste deel (77%) van de besparing. Voor sommige bedrijven bedragen de nieuwe kosten (kosten minus opbrengsten uit verkoop vluchtige vetzuren) de helft van de oude slibafvoerkosten en levert dit proces een flinke kostenreductie. 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 ook nog iets opbrengen. Voor waterschappen is dit proces niet zo zeer interessant in het kader van kostenreductie maar vanwege het gebruik van slib als grondstof voor de circulaire economie.

De markt voor de producten

Aanvullend is een marktstudie uitgevoerd naar de afzet van een vloeistof met 14% vluchtige vetzuren. 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 kan het ook als grondstof dienen voor de productie van capronzuur en de bioplastic polyhydroxyalkanoaat (PHA) en als inkuilmiddel. Voor een toepassing als alternatief dooimiddel (calciummagnesium-acetaat) moet het slecht ruikende boterzuur nog verwijderd worden uit het zurenmengsel.

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.

Een bijkomend voordeel is dat met dit proces vluchtige vetzuren jaarrond kunnen worden geproduceerd in een redelijk constante kwaliteit; dit in tegenstelling tot andere bronnen van vluchtige vetzuren met meer seizoensinvloeden (GFT-afval, groente- en fruitresten). De afwezigheid van stikstofverbindingen en fosfaat in de vetzuren-productstroom maakt deze extra geschikt voor PHA-productieprocessen 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.

Conclusie

Er is een proces ontwikkeld voor de productie van vluchtige vetzuren uit actief slib, waarin minstens de helft van de organische stof kan worden omgezet in deze zuren. Deze hoge omzettingsrendementen worden bereikt door het gebruik van loog voor de ontsluiting van het slib en een biologische conversie (verzuring) bij lage slibleeftijd. De kosten van dit proces liggen voor waterschappen dicht bij maar niet hoger dan de huidige slibverwerkingskosten, maar kunnen voor bedrijven aanmerkelijk lager liggen. De vetzuren kunnen worden afgezet op diverse markten ter ondersteuning van de circulaire economie.

Dankwoord

Dit artikel is een resultaat van het TKI-project (LWV19192) 'Productie van fosforzuur en organische zuren uit slib van afvalwaterzuiveringsinstallaties 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. TKI en de consortiumleden worden bedankt voor hun financiële en inhoudelijke bijdrage. Dit project heeft ook een openbaar rapport opgeleverd waarin meer details staan [3].

Referenties

1. <https://opendata.cbs.nl/statline/#/CBS/nl/>, geraadpleegd 19 december 2022.
2. <https://www.mi-wea.org>, geraadpleegd juni 2019.
3. Groenestijn, J. van, Mubita, T. & Bisselink, R. (2022). *Productie van vluchtige vetzuren uit actief slib en bermgrassap*. WFBR-rapport 2367 via www.wur.nl/wfbr