

BIJLAGEN

Bijlage A: AHPD Proefinstallatie op het Energy Transition Center (EnTranCe)

Gefinancierd door de Gasunie, GasTerra en de Gemeente Groningen en gefaciliteerd door de Rijksuniversiteit Groningen en Hanzehogeschool is twee jaar geleden een proefinstallatie van Bareau opgezet op het experimenteerterrein van EnTranCe. (Zie Figuur 2). Daarnaast is het AHPD proces uitgebreid met waterstofdosering tot een Power-to-Gas technologie: het AH₂PD proces. Op basis van secundair zuiveringsslib is het hele systeem geoptimaliseerd om in één stap groengras van de kwaliteit van Slochteren en in water opgelost CO₂ te produceren. Verschillende onderdelen van het proces zijn internationaal gepatenteerd. Een wetenschappelijke commissie heeft de voortgang op EnTranCe begeleid. Tijdens het onderzoek op Entrance in de periode 2015-2017 zijn de volgende resultaten bereikt:

- Het AHPD proces is gestabiliseerd bij 52° C waardoor een optimale groen-gassamenstelling is bereikt bij een maximale gasproductie en slibreductie.
- Waterstof dosering gaat bij hoge druk efficiënter dan bij atmosferische omstandigheden; met dit AH₂PD proces wordt 100% H₂ omzetting en 98% methaanzuiverheid behaald.
- Met externe kooldioxide dosering in combinatie met waterstofdosering wordt de AH₂PD productiecapaciteit nog aanzienlijk opgevoerd.
- De autogeneratieve drukopbouw zorgt voor het efficiënt oplossen en mengen van gassen, met een lager energiegebruik tot gevolg. Dat is bij conventionele aerobe technologie een belangrijke kostenpost.
- Met de opgebouwde druk wordt digestaat (restslib) ontwaterd tot ruim 50% droge stof, voldoende voor autogene verbranding.
- In de nageschakelde waterzuivering worden zware metalen, zwavel, fosfaat en stikstof verwijderd en zo nodig teruggewonnen.
- De AHPD reactor, de ultrafiltratie en de automatisering zijn opgeschaald tot op “single stack” praktijkniveau.
- Een grootschalige AHPD installatie is in samenwerking met onze leveranciers uitgewerkt tot op voorontwerpniveau inclusief kostenraming met nauwkeurigheid +/- 10%.



Figuur 2: AHPD Proefinstallatie op EnTranCe en teruggewonnen fosfaat (vgl. struviet)

Bijlage B: Uitwerking van de onderzoeksresultaten

De AHPD-proefinstallatie van Bureau heeft een functionele natte inhoud van circa 800 liter, een hydraulische verblijftijd (HRT) van 8 dagen, een slibverblijftijd van meer dan 30 dagen en is gestabiliseerd in continubedrijf op 19 bar druk en 52° C. Het toegevoegde substraat wordt omgezet in methaan_(g) en kooldioxide_(aq), waarna de waterfase via ultrafiltratie als permeaat met opgeloste gasen en zouten uit het systeem wordt afgevoerd. Doordat substraatdeeltjes en bacteriën worden afgescheiden als in een anaerobe membraanbioreactor, ontstaat een slibverblijftijd die veel langer is dan de hydraulische verblijftijd van het systeem. Dat leidt tot een relatief kleine installatie met een hoog omzettingsrendement. De warmtevraag is minimaal door thermische isolatie en door gebruik te maken van o.a. de biologische warmte. Het AHPD-proces vindt geheel geautomatiseerd plaats in continubedrijf met bediening op afstand. De voeding is ruim 100 liter secundair slib (rwzi Zuidhorn) per dag, met een droge-stofgehalte van circa 2,0 - 2,6 g/l.

Er zijn zowel keramische (Atech) als kunststof (Pentair) ultrafiltratie membranen getest. De keramische membranen laten een betere verwijdering van opgeloste CZV zien: 98% verwijdering tot een permeaatconcentratie van 200 – 300 mg CZV/l, tegenover 90% CZV-verwijdering tot een permeaatconcentratie van 2.000 – 3.000 mg/l bij de kunststof membranen. Dit komt door de kleinere poriediameter van de keramische membranen. Bovendien zijn keramische membranen robuuster, gemakkelijker te back-washen en er kan een hoger droge stofgehalte in de AHPD-reactor worden toegepast (circa 4 om 2 g TDS/l). Afhankelijk van de druk, de temperatuur en de samenstelling van het toegevoegde substraat produceert de AHPD-installatie een gaskwaliteit van 85-95% methaan waarbij de eveneens geproduceerde kooldioxide, zwavelwaterstof, stikstof en fosfaat in de waterfase oplossen. Uitgegist slib wordt geautomatiseerd continu afgevoerd vanuit de installatie, waarna op basis van de opgebouwde druk wordt ontwaterd tot een droge-stofgehalte van 53%. De omzetting van de aangevoerde droge stof bedraagt 60-80%, afhankelijk van het substraat.

In de periode 2010-2017 zijn allerlei (combinaties van) substraten getest, zoals primair slib, secundair slib, keukenafval, glycerol uit een biodieselabriek en zwart water uit een vacuüm riolering. Uit deze proeven blijkt dat alle substraten die conventioneel vergistbaar zijn, ook met AHPD uitstekend kunnen worden behandeld.

Belangrijk inzicht is dat AHPD-bacteriepopulatie koolhydraten, eiwitten en vetten ‘gewoon’ omzet in kooldioxide en methaan volgens de bekende mechanismen¹, terwijl de chemie van het AHPD-systeem wordt beïnvloed door de gaswet en de gevolgen daarvan. De AHPD-technologie maakt daar op een praktische manier gebruik van. Een voorbeeld is de relatief hoge tijdelijke buffercapaciteit van het systeem, als gevolg van het onder druk in grote hoeveelheden opgeloste zwak zure kooldioxide en zwavelwaterstof. Opgeloste kooldioxide wordt onder druk gebonden aan o.a. zwavelwaterstof en ammonium², waardoor een betere gasscheiding ontstaat dan alleen op grond van de wet van Henry mag worden verwacht³. De pH van een AHPD-proces is mede daardoor relatief hoog en stabiel.

¹ Zie bijvoorbeeld: Anaerobic Digestion Model No 1.

² Hierbij ontstaat volgens het OLI model o.a. ammoniumcarbamaat en tijdelijk “thioxic acid”, een zwak zure combinatie van CO₂ en H₂S die alleen onder druk kan.

³ Volgens Henry’s Law maximaal circa 80% in de gasfase boven een demi-wateroplossing. In AHPD worden waarden tot 93% methaan gemeten zonder waterstofdosering, bij 18-20 bar en 34-52° C, met afvalwater en/of voedselresten als substraat.

Het ingenieursontwerp van de proefinstallatie is gemaakt en uitgevoerd door Bareau en voldoet aan alle vigerende veiligheidseisen, zoals PED-keuring en Atex-richtlijnen; de proefinstallatie is op alle onderdelen gecertificeerd door Lloyds. Op basis van het functionele ontwerp en de P&ID's van Bareau is in samenwerking met Terberg Control Systems de automatisering gebouwd en in bedrijf genomen.

Gedurende 6 maanden is een batch experiment uitgevoerd waarbij uit gasflessen externe waterstof aan de AHPD-reactor werd gedoseerd. Deze uitbreiding van het AHPD-proces met waterstof wordt AH₂PD genoemd. De opname en omzetting van waterstof en kooldioxide naar methaan blijkt afhankelijk van de concentratie opgeloste kooldioxide, hetgeen aantoont dat een AH₂PD proces deze omzetting sneller en dus efficiënter uitvoert dan bij atmosferische omstandigheden. De omzetting van waterstof is 100%, er is geen waterstof meer detecteerbaar in de gasfase, terwijl een methaangehalte van 98% in de gasfase is bereikt. Door gebrek aan tijd is nog geen waterstof gedoseerd door een electrolyzer in continubedrijf; om inzicht te krijgen in de invloed van verschillende productiesnelheden van waterstof als gevolg van de variatie in overtollige elektriciteit in relatie tot de dynamiek van het AHPD-proces is dat wel gewenst.

Na de membraanfiltratie wordt de druk van het permeaat gereduceerd tot atmosferische omstandigheden zodat de opgeloste zure gasen ontsnappen. De zwavelwaterstof in de ontsnappende gasflow wordt biologisch verwijderd door een conventionele biologische zwavelreactor. Doordat de pH na de reductie stijgt slaat fosfaat met tweewaardige metalen neer in de fosfaatreactor (gepakt bed). Deze spontane neerslag vindt dus plaats buiten de AHPD-reactor, waardoor het terugwinnen van grondstoffen wordt vergemakkelijkt (zie de foto rechts van figuur 2). De neerslag heeft een dichtheid van 2,1 a 2,4 (kg/l) en bevat circa 80% van de zware metalen (koper, lood, zink) uit de aangevoerde vracht alsmede 50% van de opgeloste fosfaatvracht. De neerslag is derhalve vergelijkbaar met de struviet (magnesium-ammonium-fosfaat) die in veel conventionele vergisters ontstaat in het uitgeste slib, vaak door lokale pH stijgingen als gevolg van drukdalingen in bijvoorbeeld de cavitatiezone van een slibpomp. Vérgaande P-verwijdering is mogelijk door extra tweewaardige metaalzouten te doseren, waarbij zowel de hoeveelheid (50% is al neergeslagen) als de kosten (geen hydroxide nodig om de pH te verhogen) fors worden verminderd. Als laatste stap zijn diverse manieren van stikstofverwijdering mogelijk, waarbij het Anammox proces de meest conventionele is; ook wordt gedacht aan elektrolyse van opgeloste ammonium tot stikstof en waterstof, waarna de waterstof kan worden hergebruikt in het AH₂PD-proces.

Bijlage C: Berekening van de uiteindelijke groengasproductie met AHPD en AH₂PD technologie

Uitgangspunt is dat in Nederland 38 miljoen inwonerequivalenten aan CZV wordt geproduceerd (bron: CBS 2016). De belasting op de Nederlandse communale zuiveringen is gemiddeld 150 gram CVZ/i.e. dag, wat neer komt op een zuurstofverbruik van 55 kg O₂ /i.e. jaar bij volledige aerobe afbraak. Uitgaande dat bij het anaerobe AHPD proces 50% van de koolstof wordt omgezet naar CH₄ kan maximaal $[(44/32)*55/2]*[16/44]= 13,7$ kg CH₄/i.e. jaar worden geproduceerd. Bij een concentratie van 90% CH₄ in het aardgas (de rest is kooldioxide vanwege het AHPD proces) is de maximale productie dus 23,6 Nm³ groen gas /i.e. jaar, uitgaande van de algemene gaswet bij 25° C (nRT=PV). Hierbij zijn de volgende parameters gebruikt:

- | | | |
|--|------|-------------------------|
| • Molecuulgewicht van kooldioxide: | 44 | gram/mol; |
| • Molecuulgewicht van zuurstof: | 32 | gram/mol; |
| • Molecuulgewicht van methaan: | 16 | gram/mol; |
| • Omzetting 50% van de CZV naar methaan: | 55/2 | kg zuurstof/i.e./ jaar. |

Stel dat in de business case “AHPD op DWA” gemiddeld 80% van de CZV beschikbaar komt voor AHPD waarin maximaal 70% anaeroob wordt afgebroken, dan kan er dus maximaal $23,6*0,8*0,7= 13,2$ Nm³ groen gas/i.e. jaar. worden geproduceerd. De maximale directe groen gasproductie te behalen bij ombouw van alle communale zuiveringen naar AHPD komt hiermee afgerond op circa 0,5 miljard Nm³ groen gas per jaar. Dat is ongeveer tienmaal meer dan de huidige -zwaar gesubsidieerde- groengasproductie uit zuiveringsslib. Dit potentiële productievolume kan verder worden verhoogd met de onderstaande plusfactoren:

- Als naast de CZV uit het afvalwater ook de CZV uit de reststroom huishoudelijk organisch keukenafval wordt toegevoegd voor anaerobe behandeling met AHPD, verdubbelt de opbrengst tot circa **1 miljard Nm³ groengas** per jaar.
- Indien het AHPD proces wordt uitgebreid tot AH₂PD en de resterende kooldioxide met waterstof wordt omgezet naar methaan, verdubbelt de opbrengst nogmaals tot **2 miljard Nm³** per jaar.
- Wanneer de beschikbare dierlijke mest met deze technologie zou worden behandeld, neemt het potentieel verder toe tot circa **3 miljard Nm³ groengas per jaar**.
- Indien extern geproduceerde kooldioxide (decentraal uit huishoudens, centraal uit conventionele energiecentrales of drooginstallaties en dergelijke) wordt toegevoegd kan de productie van methaan nog verder worden opgevoerd, mits voldoende waterstof wordt toegevoegd. In dat geval kan, in de tijd dat een gemiddelde rwzi niet actief is (vooral 's nachts van 23-5h, alsmede tussen de ochtend- en avondpieken van de conventionele afvalwateraanvoer (dagelijks rond 7:00 h en rond 19:00 h), de methaanproductie nog aanzienlijk worden vergroot. Omdat de methaanproductie uit waterstof en kooldioxide ongeveer tienmaal sneller gaat dan de methaanvorming uit biomassa, en we zeker 6 uur de tijd hebben voor waterstofdosering, kan het potentieel nogmaals met ten minste een factor $6/24*10= 2,5$ worden vergroot zonder extra investering in productiecapaciteit. Uiteraard gelden hierbij twee voorwaarden: dat voldoende kooldioxide beschikbaar is en ook goedkope elektriciteit. De totale potentiële groengasproductie wordt dan $3 + (2,5*3) =$ circa **10 miljard Nm³ groengas** op jaarbasis.

Een AHPD-installatie fungeert dan overdag als waterzuivering en afvalverwerking, en vooral 's middags en/of 's nachts als 'reststroomverwerker'. Voor de vereiste waterstofproductie is, rekening houdend met conventionele productierendementen, een hoeveelheid elektriciteit benodigd van dezelfde orde grootte als het totale Nederlandse stroomgebruik (bron: CBS, CE Delft). Met AHPD / AH₂PD technologie kan derhalve het gehele Nederlandse stroomgebruik seizoensgewijs worden gebufferd. AHPD kan tenslotte een efficiënte tussenstap zijn in de productie van bio-LNG. Alle genoemde processtappen zijn inmiddels door Bureau op EnTranCe in de AHPD-proeffabriek getest en bewezen.