

EVALUATIE EN VERIFICATIE TECHNISCHE EN ECONOMISCHE HAALBAARHEID

STRUVIETPRECIPITATIE IN COMBINATIE MET STIKSTOFWINNING EN OMZETTING **IN EEN BRANDSTOFCEL**



RAPPORT



ISBN 978.90.5773.635.3



Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

stowa@stowa.nl www.stowa.nl TEL 033 460 32 00 FAX 033 460 32 01 Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer Postbus 2180 3800 CD Amersfoort

UITVOERING

Peter Luimes, Royal HaskoningDHV Andreas Giesen, Royal HaskoningDHV Dennis Heijkoop, Royal HaskoningDHV Bert Hooiveld, HITC Miriam van Eekert (LeAF) Theo Woudstra, TU Delft Koos Oosting, Waterschap Hunze en Aa's André Hammenga, Waterschap Hunze en Aa's

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Cora Uijterlinde, STOWA Harm Baten, Hoogheemraadschap van Rijnland Willy Poiesz, Waterschap Noorderzijlvest Jo Nieuwlands, Waterschap Zeeuwse Eilanden Bert Rietveld, ECN Henri Spanjers, TU Delft (voormalig LeAF) Aravind Aravind, TU Delft

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau STOWA STOWA 2013-33 ISBN 978.90.5773.635.3

- COPYRIGHT De informatie uit dit rapport mag worden overgenomen, mits met bronvermelding. De in het rapport ontwikkelde, dan wel verzamelde kennis is om niet verkrijgbaar. De eventuele kosten die STOWA voor publicaties in rekening brengt, zijn uitsluitend kosten voor het vormgeven, vermenigvuldigen en verzenden.
- DISCLAIMER Dit rapport is gebaseerd op de meest recente inzichten in het vakgebied. Desalniettemin moeten bij toepassing ervan de resultaten te allen tijde kritisch worden beschouwd. De auteurs en STOWA kunnen niet aansprakelijk worden gesteld voor eventuele schade die ontstaat door toepassing van het gedachtegoed uit dit rapport.

SAMENVATTING

Doel van dit project is het op laboratorium en pilotschaal onderzoeken van de technische en economische haalbaarheid van een innovatief proces voor de verwijdering van ammonium uit rejectiewater en urine. Dit proces is gebaseerd op het verwijderen van ammonium uit de vloeistof als gasvormig ammoniak, dat vervolgens als voeding voor een brandstofcel wordt gebruikt en zo wordt omgezet tot stikstofgas en elektriciteit. Voor het concentreren en de omzetting van ammonium in ammoniak wordt struviet ($MgNH_4PO_4$) als hulpmiddel gebruikt. Dit kristal wordt in het proces gevormd door de pH van de voedingstroom te verhogen en magnesium toe te voegen. De pH verhoging wordt voornamelijk bereikt door strippen van koolstofdioxide uit de vloeistof. Hierdoor wordt in de zogenoemde struvietreactor de ammonium samen met het aanwezige fosfaat gekristalliseerd tot struviet. In een volgende reactor, de zogenoemde struvietdecompositie, wordt ammonia uit het struviet gestript. Hierbij ontstaat ammoniak en magnesiumwaterstoffosfaat (MWP). Het MWP wordt vervolgens terug-geleid naar de struvietreactor en kan daar verder stikstof opnemen om zo weer struviet te vormen. Hierdoor kan zowel stikstof als fosfaat vergaand worden verwijderd.

Het ammoniak wordt vervolgens in een "Solid Oxide Fuel Cell" (een type brandstofcel) omgezet in stikstofgas en elektrisch energie. Onderstaand is het proces schematische weergegeven.



Als onderdeel van het project is, aansluitend op een laboratoriumonderzoek, op de rioolwaterzuivering Scheemda van Waterschap Hunze en Aa's, de vorming en decompositie van struviet in de periode oktober 2011- november 2012 op pilotschaal beproefd. Bij de Technische Universiteit Delft is de werking van de brandstofcel met het geproduceerde ammoniak op pilotschaal onderzocht.

Op basis van het uitgevoerde onderzoek en de technisch/economische evaluatie wordt het onderstaande geconcludeerd.

TECHNISCH

Het verwijderen van ammonium uit rejectiewater en urine door vorming van struviet, in combinatie met het winnen en omzetten van ammoniak in een brandstofcel, is technisch mogelijk. Door het terugvoeren van magnesiumnatriumfosfaat, dat overblijft na het winnen van ammoniak uit struviet, kan stikstof in het afvalwater verdergaand worden verwijderd.

Door de hoge verhouding van N en P in urine, als gevolg van de hoge stikstofconcentratie, kan voor de verwerking van geconcentreerde urine beter worden uitgegaan van een directe stripping van de ammoniak en verwerking ervan in een brandstofcel.

ECONOMISCH

Op basis van de resultaten van het laboratorium- en pilot-onderzoek zijn voor diverse scenario's economische projecties doorgerekend voor een aantal RWZI-capaciteiten. In de basisprojectie bedragen de totale kosten respectievelijk \in 2,09, \in 2,98 en \in 4,43 per kg verwijderde stikstof voor een RWZI van 900.000, 300.000 en 60.000 i.e. Hierbij is geen rekening gehouden met mogelijke procesoptimalisaties en is afhankelijk van de lokale situatie. In vergelijking met een gangbare deelstroombehandeling als bijvoorbeeld Demon zijn deze totale kosten ongeveer twee maal zo hoog.

Indien de SOFC op de zuivering niet alleen wordt gebruikt voor de verwerking van teruggewonnen ammoniak maar tevens als alternatief voor de verwerking van biogas in een wkk/ gasmotor, neemt de economische attractiviteit van het proces significant toe. In combinatie met een praktisch haalbaar geachte rendementverbetering van de stikstofverwijdering van 75% (zoals aangenomen in de basisprojectie) tot 90% (zoals gemeten in de laboratoriumexperimenten en incidenteel gemeten in het pilot-onderzoek), bedragen de totale kosten voor het innovatieve proces voor bovengenoemde RWZI-capaciteiten respectievelijk \notin 1,23, \notin 2,10 en \notin 3,38 per kg verwijderde stikstof.

De kosten voor brandstofcellen zullen in de toekomst sterk afnemen hetgeen resulteert in een aanzienlijke verlaging van de kosten voor het innovatieve proces. Bij een elektriciteitprijs van 0,11 €/kWh bedragen de totale geprojecteerde kosten voor de eerder genoemde RWZIcapaciteiten respectievelijk € 0,42 , € 1,06 en € 1,65 per kg verwijderde stikstof. In vergelijking met een gangbare deelstroombehandeling met Demon zijn deze kosten 25-30% lager. Bij een elektriciteitprijs van 0,15 €/kWh bedragen de totale kosten in de toekomst voor de eerder genoemde RWZI-capaciteiten respectievelijk €-0,05, € 0,59 en € 1,25 per kg verwijderde stikstof.

DUURZAAMHEID

Binnen de conventionele afvalwaterzuivering worden fosfaat en stikstof voornamelijk als afvalstof benaderd. Beide nutriënten vertegenwoordigen echter een economische waarde in bijvoorbeeld de landbouw en worden als grondstof beschouwd. Een voordeel van deze techniek ten opzichte van andere technieken is dat beide nutriënten worden teruggewonnen. Fosfaat in de vorm van een struviet meststof en stikstof zowel als struviet meststof maar ook als bron voor de opwekking van elektriciteit. Dit sluit aan bij de filosofie van de "Afvalwaterzuivering als Grondstoffenfabriek". Tijdens de pilot heeft het proces onder de naam "gele stroom en groen fosfaat" veel publieke aandacht gekregen.

Fosfaat

De afzetmogelijkheden voor fosforhoudende eindproducten is een belangrijke randvoorwaarde voor het implementeren van fosforterugwinning op grote schaal. Momenteel zijn de toepassingen voor struviet dat wordt geproduceerd op een RWZI nog beperkt. De waarde ligt op dit moment op ca. € 40,= per ton product. Omdat de mogelijkheden momenteel nog beperkt zijn, is deze waarde niet meegenomen in de economische evaluatie.

Stikstof

Binnen een rwzi wordt het ammoniumstikstof met een relatief hoge energie-inbreng via nitrificatie en denitrificatie vrijwel compleet verwijderd. Per kg stikstof wordt op deze manier ongeveer 2,5 kWh voornamelijk voor beluchting verbruikt. Voor de voorbeluchting van het rejectiewater en voor de beluchting van de stripper worden blowers gebruikt. Het energieverbruik hiervan is ongeveer gelijk aan de energie die wordt geproduceerd in een SOFC (3,1 kWh/ kg N). Netto wordt in dit concept 2,5 kWh/kgN elektrisch bespaard ten opzichte nitrificatie/ denitrificatie.

Voor de decompositie van struviet is thermische energie van 8 kWh/kgN nodig. 30% hiervan wordt geproduceerd in de SOFC. De rest van de warmte is eventueel beschikbaar als restwarmte van de biogasverwerking. Om voldoende rendement (70%) te halen is het noodzakelijk natronloog te doseren (ca. 1 mol loog per mol N).

STRUVIETPRECIPITATIE IN COMBINATIE MET STIKSTOFWINNING EN OMZETTING IN EEN BRANDSTOFCEL

INHOUD

SAMENVATTING

1		INLEIDING	1
	1.1	Aanleiding	1
	1.2	Procesbeschrijving	2
	1.3	Theoretische achtergrond	3
	1.4	Leeswijzer	4
2		OPZET EN RESULTATEN ONDERZOEK	5
	2.1	Labonderzoek	5
	2.2	Pilot-onderzoek Scheemda	б
		2.2.1 Influent	7
		2.2.2 Struvietprecipitatie	8
		2.2.2 Struvietdecompositie	9
		2.2.4 Ammoniak	11
	2.3	Pilot-onderzoek Solid Oxide Fuel Cell	12
		2.3.1 Chemische analyse ammonia	12
		2.3.2 Testen met de enkele cel	13
		2.3.3 SOFC stackexperimenten	14
	2.4	Samenvatting onderzoek	16
3		TECHNISCHE EN ECONOMISCHE EVALUATIE	17
	3.1	Technische evaluatie	17
	3.2	Economische evaluatie	20
	3.3	Verwerking urine en rejectiewater	25
	3.4	Duurzaamheid	26
4		CONCLUSIES	28
5		AANBEVELINGEN	30

Bijlage 1: Afkortingen	31
Bijlage 2: Analysemethodes	32
Bijlage 3: Resultaten decompositie	33
Bijlage 4: Fuel Cell experiments: The feeding	34
Bijlage 5: Simulatie SOFC cyclo tempo	39
Bijlage 6: Procesparameters ontwerp	48
Bijlage 7: Overzicht getallen cases	49
Bijlage 8: SOFC toepassing met biogas	52
Bijlage 9: Testen SOFC met ammoniak en biogas	53
Bijlage 10: PFD Pilot Scheemda	55
Bijlage 11: Eindnoten	56

1
INLEIDING

1.1 AANLEIDING

Naast de aandacht en stimulering van duurzame energieopwekking uit biogene bronnen is er nog steeds veel aandacht voor de vermestingproblematiek (eutrofiëring), door met name nutriënten die via bemesting en afvalwaterzuiveringen in het milieu worden geëmitteerd. Eén van de nutriënten die bij eutrofiering een belangrijke rol speelt, is stikstof in de vorm van ammonium. Dit nutriënt heeft in de vorm van ammoniak (NH₃) echter ook de potentie om ingezet te worden als brandstof voor een specifiek type brandstofcel, de Solid Oxide Fuel Cell (hierna SOFC). Hierbij levert ammoniak zonder noemenswaardige NO_x emissies 'groene' stroom en stikstof wordt zonder schade aan de atmosfeer geëmitteerd.

Tot op heden staat ammonium te boek als afvalstof. Binnen de afvalwaterzuivering wordt ammonium-stikstof in zuiveringsinstallaties met een relatief hoge energie-input tot aan effluenteisen verwijderd (circa 80-85%).

Niet alleen binnen de afvalwaterzuivering maar ook binnen de veeteeltsector zorgt ammonium voor hoge kosten. In deze sector worden nutriëntenoverschotten (met name stikstof in de vorm van ammonium) belast met een systeem van heffingen en boetes, die tevens de basis zijn voor de kosten van mestafvoer. Daarnaast heeft de veehouderijsector ook een milieutechnisch ongewenste ammoniumbron in de vorm van stallucht emissies. Deze worden vaak afgevangen en door middel van zure wassers geconcentreerd tot een ammoniumzoutoplossing. Deze verwerkingsroute levert echter geen geschikte meststof op en draagt ook niet bij aan een oplossing van de vermestingproblematiek.

Met de toepassing van de SOFC kan ammonium waarde vertegenwoordigen als brandstof. Voor afvalwaterstromen kan de isolatie en concentratie van ammonium gecombineerd worden met het terugwinnen van fosfaat, waardoor er over het algemeen een bredere basis komt voor toepassing op afvalwaterstromen. Fosfaat is een delfstof die schaars wordt en op termijn eindig is.

In het verlengde daarvan zou de ammoniumverwerkingsroute via de SOFC ook toepasbaar kunnen blijken in de duurzame verwerking van urine. Gescheiden inzameling en behandeling van urine in bijvoorbeeld ziekenhuizen en woonwijken staat volop in de belangstelling. Naast de potentiële bron voor de SOFC, wordt met gescheiden inzameling contaminatie van oppervlaktewater met metabolieten van uitgescheiden hormoon- en medicijnresten ook tegengegaan.

In 2009 is voor de Provincie Groningen in een deskstudie de haalbaarheid onderzocht van stikstofverwijdering uit diverse stikstofrijke stromen, waarbij het gewonnen stikstof omgezet wordt in energie en warmte (Luimes et al, 2009)¹. De route via de vorming van struviet en daarna winning van ammoniak uit dit struviet kwam hierbij naar voren als een potentieel interessant proces voor stikstofverwijdering uit rejectiewaterstromen op een RWZI. Daarbij

moesten echter bij gebrek aan proof-of-principle en ervaring een groot aantal aannames worden gemaakt.

Doordat met struvietprecipitatie in combinatie met stikstofwinning en omzetting in een brandstofcel naast energie ook grondstoffen worden teruggewonnen sluit dit project aan bij zowel de Afvalwaterzuivering als Energiefabriek gedachte als de Afvalwaterzuivering als Grondstoffenfabriek gedachte (zie ook Routekaart Afvalwaterketen 2030).

DOELSTELLING PROJECT EN STUDIE

De doelstelling van het project is om de praktische toepasbaarheid en economische haalbaarheid van dit concept voor verwijdering van nutriënten in combinatie met duurzame energieopwekking en fosfaatterugwinning vast te stellen.

Het onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met Waterschap Hunze en Aa's, Leaf, HITC, Nedmag, Technische Universiteit Delft Stowa en Royal HaskoningDHV. Het onderzoek is mede mogelijk gemaakt door bijdragen van Agentschap NL en de STOWA.

1.2 PROCESBESCHRIJVING

Door de pH, middels strippen van koolstofdioxide, iets te verhogen en magnesium toe te voegen aan proceswater met hoge concentraties aan nutriënten, kan struviet (MgNH₄PO₄) worden gevormd. In een volgende reactor, de zogenaamde struvietdecompositie, wordt ammonia uit het struviet gestript. Hierbij ontstaan ammoniak en magnesiumwaterstoffosfaat (MWP). Het MWP wordt vervolgens terug geleid naar de struvietreactor en kan daar verder stikstof opnemen om zo weer struviet te vormen. Hierdoor kan stikstof vergaand verwijderd worden. Het ammoniak wordt vervolgens in een solid oxide fuel cell omgezet in stikstofgas en energie. Afbeelding 1 is een schematische weergave van het proces.



AFBEELDING 1 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN PROCES ONTWERP IN 2009

1.3 THEORETISCHE ACHTERGROND

AMMONIAK VERWIJDEREN UIT STRUVIET

Ammoniakverwijdering uit struviet wordt wereldwijd voor zover bekend niet op praktijkschaal toegepast. Wel is op labschaal op verschillende locaties in de wereld onderzoek gedaan. Belangrijkste conclusie uit dit onderzoek² (Bhyuian et al. 2008), (Sarkar, 1991)³ (Frost et al., 2004)⁴ is dat er geen consensus is over de toe te passen temperatuur voor thermische decompositie en de mogelijkheden voor terugvoer van reactieproducten in het proces. Vanuit economisch oogpunt lijkt het voordeliger de decompositie uit te voeren bij lagere temperaturen (onder 100°C). Het is echter niet duidelijk of er een hoog rendement gehaald kan worden onder die condities. Bij thermische decompositie onder basische condities verloopt de decompositie wellicht gemakkelijker (He et al., 2007)⁵ (in ieder geval bij 90°C) maar de mogelijkheden voor terugvoer van het gevormde product zijn onzeker.

AMMONIUMOPNAME

Om tot een vergaande verwijdering van stikstof uit rejectiewater te komen is het van belang dat het product van de ammoniumverwijdering uit struviet weer stikstof op kan nemen. Belangrijkste conclusies uit het bovengenoemde onderzoek, met name voor wat betreft de ammoniumopname, zijn dat MgNaPO₄ waarschijnlijk meer effectief ammonium verwijdert vanwege het instabiele karakter van dit zout in vergelijking met newberiet (MgHPO₄'3H₂O)⁶ (Sugiyama et al., 2005). Andere Mg-P zouten zijn minder effectief voor de verwijdering van ammonium. Deze zouten ontstaan vermoedelijk bij thermische decompositie van struviet bij hogere temperaturen (dan 100°C).

ENERGIEPRODUCTIE SOFC

Een geschikte techniek voor het winnen van elektriciteit uit ammoniak zijn brandstofcellen. Deze cellen produceren elektriciteit door de oxidatie van brandstof langs elektrochemische weg. Vast Oxide brandstofcellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) opereren bij relatief hoge temperatuur en hebben daardoor het voordeel ten opzichte van andere cellen dat zij in staat zijn koolstofmonoxide, lichte koolwaterstoffen en ammoniak te kunnen gebruiken als brandstof. Vast oxide brandstofcellen kunnen zowel bij hoge (800 tot 1000°C) als bij lage temperatuur (600 tot 800°C) werken. Een evaluatie van de voor- en nadelen van beide SOFC-technologieën maakt een keuze ingewikkeld. De SOFC bij hoge temperatuur is beschikbaar, robuust en uitvoerig in de praktijk getest, terwijl de laatste soort thans in ontwikkeling is, maar naar verwachting op termijn de norm zal worden voor SOFC's. Omdat binnen dit project een SOFC op pilot schaal toegepast wordt, ligt het voor de hand om de techniek te kiezen die direct beschikbaar is. Daarom is in dit onderzoek een klassieke hoge-temperatuur-SOFC toegepast. Afbeelding 2 toont het chemische principe van een SOFC. Een brandstofcel bestaat uit twee elektrodes. Aan de ene kant (de anode) wordt waterstof aangevoerd en aan de andere kant (de kathode) zuurstof. De beide elektrodes worden van elkaar gescheiden door een elektrolyt, dat voor het transport van de elektrische lading door de cel zorgt. Bij de anode komen de waterstofelektronen vrij, die een spanning van ongeveer 0,7 volt opleveren. Een brandstofcel is, compleet met de kanaaltjes om de waterstof en de zuurstof beter langs het elektrolyt te leiden, slechts een paar millimeter dik. Door een reeks van deze cellen aan elkaar te koppelen wordt de hoeveelheid elektriciteit verhoogd. Een serie van dergelijke cellen wordt een brandstofcelstack genoemd. De afmetingen daarvan kunnen variëren, afhankelijk van het gewenste vermogen.7

AFBEELDING 2

SOFC MET AMMONIAK ALS BRANDSTOF



1.4 LEESWIJZER

Dit rapport beschrijft het pilot-onderzoek van het concept op de rioolwaterzuivering Scheemda en bij de Technische Universiteit Delft. In hoofdstuk 2 worden de onderzoeksopzet en de resultaten van de pilotproef beschreven. In hoofdstuk 3 wordt een technische economische evaluatie voor drie verschillende RWZI-capaciteiten gegeven. In hoofdstuk 4 worden de conclusies en aanbevelingen gepresenteerd.

2 OPZET EN RESULTATEN ONDERZOEK

Om de technische en economische haalbaarheid van het proces te kunnen evalueren is het onderzoek gefaseerd uitgevoerd:

- 1 laboratoriumonderzoek;
- 2 pilot-onderzoek;
- 3 technisch/economische evaluatie.

Het primaire doel van het labonderzoek is het onder praktijkcondities vaststellen van de werking van het nieuwe proces voor de verwerking van afvalwater. Omdat de technologie nieuw is, is eerst labonderzoek verricht naar welke processtappen benodigd zijn, wat de prestatie en randvoorwaarden per processtap zijn en de daarbij gewenste procescondities.

2.1 LABONDERZOEK

De decompositie van het struviet is een cruciaal onderdeel in de totale keten. De condities voor een optimale decompositie zijn kritisch en luisteren nauw. De gewonnen producten (ammoniak en magnesiumwaterstoffosfaat) na decompositie moeten daarbij zo van samenstelling zijn dat de vervolgroute voor deze producten weer aansluit in de keten. Uitgangspunt is dat de ammoniak zo geschikt mogelijk moet zijn voor directe inzet in de brandstofcel. Het magnesiumwaterstoffosfaat dat na decompositie overblijft, moet daarnaast geschikt zijn voor de terugvoer naar het struvietproces en eventueel als vervanger van fosfaaterts in de fosforproductie. In het vooronderzoek vond een eerste optimalisatie van deze condities en voorwaarden plaats zodat geschikte apparatuur kon worden geselecteerd voor het pilot-onderzoek. In bijlage 2 is een beschrijving gegeven van de analyses die gebruikt zijn bij zowel de labtesten als ook de latere pilot-testen.

Voor de thermische decompositie zijn eenduidige randvoorwaarden afgeleid uit de laboratoriumexperimenten Op basis van de resultaten is het onderstaande vastgesteld:

- Per herkomst van het struvietmonster (Velt en Vecht, Waterstromen en Betuwse Kunstmest) verschillen de resultaten voor de thermische decompositie;
- Bij blootstelling aan 60°C lijkt vooral kristalwater te verdampen uit struviet. Bij hogere temperaturen vindt ook verwijdering van ammoniak plaats, maar de resultaten verschillen per struvietmonster;
- Na blootstellen van verschillende struvietmonsters aan temperaturen boven de 60°C wordt het product lichter van kleur wat wijst op de vorming van gedeammonificeerde fosfaatzouten zoals MgHPO₄(·3H₂O). De aard van de gevormde producten is echter niet bekend;
- Op grond van de gevonden N-P ratio's in de producten en het verlies van ammoniak-N in de producten ten opzichte van de ruwe struviet lijkt een verwijdering van 70 tot 80% mogelijk;
- Bij temperaturen boven 80°C verloopt het proces waarschijnlijk sneller dan bij 80°C en bij langduriger blootstelling bij 80°C lijkt ook tot een hogere ammoniak-N verwijdering

te leiden. Na 1 uur blootstelling lag de ammoniakverwijdering rond de 20%, terwijl dit na 20 uur blootstelling 70-80% was;

- Aangenomen wordt dat toepassen van afschuifkrachten tijdens decompositie een aanzienlijke verbetering van het ammoniakverwijderingsrendement tot gevolg zou kunnen hebben. Dit kon in het lab echter niet worden getest. Als het product van thermische decompositie niet verwijderd wordt van de struvietkristallen zou deze productlaag kunnen werken als een soort schild. Daardoor zou de thermische decompositie minder verregaand kunnen verlopen;
- De producten van thermische decompositie nemen ammonium op. De snelheid van ammoniumopname is gerelateerd aan de structuur van het materiaal. Fijn poederachtig materiaal (met een groter specifiek oppervlak) reageert sneller dan grove kristallen.

Deze voorwaarden hebben er toe geleid dat voor de pilot gekozen is voor een fijne struvietprecipitatie. Omdat de ontwatering van dit struviet lastig is, wordt de struvietdecompositie in een slurrie uitgevoerd.

2.2 PILOT-ONDERZOEK SCHEEMDA

Vanwege diverse praktische overwegingen is er voor gekozen de pilotinstallaties te verdelen over twee locaties. De vorming en decompositie van struviet heeft onder praktijkcondities plaats gevonden op de RWZI Scheemda van Waterschap Hunze en Aa's, terwijl de pilot-testen met de SOFC zijn uitgevoerd bij TU Delft in een speciaal daarvoor ingerichte procesruimte met specifieke randappartuur voor de monitoring van de SOFC.

AFBEELDING 3 PILOT OPSTELLING RWZI SCHEEMDA



IN SEPTEMBER 2011 IS DE PILOTINSTALLATIE (ZIE BIJLAGE 10) GEPLAATST OP DE RWZI IN SCHEEMDA. DE EERSTE MAAND VAN HET ONDERZOEK OP DE RWZI IS DE INSTALLATIE ZO BEDREVEN DAT VOLDOENDE STRUVIET IS GEVORMD OM DE DECOMPOSITIE TE KUNNEN OPSTARTEN.

TABEL 1 BELANGRIJKE DATA PILOT

	Datum
Start struvietvorming	28-okt-11
Start decomposite struviet	2-dec-11
Stilstand door vorstperiode	29-jan-2012
Start decompositie met stoom	15-feb-2012
Start terugvoer gedecomposeerd materiaal	20-mrt-2012
Testen met urine	10-apr-2012
Einde pilot Scheemda	04-mei 2012

2.2.1 INFLUENT

Bij de opstart is in eerste instantie gebruik gemaakt van rejectiewater afkomstig van de slibindikking na gisting. Er vond echter onvoldoende scheiding van water en slib plaats in de indikker om voldoende rejectiewater met een laag slibgehalte (< 500 mg/l) te produceren. Ondanks dat het beschikbare water door een trommelfilter is geleid, bleek dat zwevende stof nog onvoldoende wordt verwijderd en daardoor werd de concentratie aan zwevende stof naar de struvietreactor te hoog.

Eind oktober 2011 is daarom besloten om water van de bandindikkers van extern aangevoerd slib (voor gisting) te gebruiken dat een lager gehalte zwevende stof had. Dit slib is al een tijd opgeslagen waardoor biologisch opgeslagen fosfaat op lost als orthofosfaat. Het water bevat dan ook redelijke gehalten aan orthofosfaat (100-200 mgP), maar omdat dit slib niet in de gisting is geweest is de concentratie ammonium met 300-400 mgN/l relatief laag. Om de stikstofconcentratie te verhogen is/zijn gedurende de looptijd van de proef:

- testen gedaan met andere filtratie op uitgegist slib (niet succesvol);
- slibwater (na gisting) van andere RWZI (Assen en Veendam) aangevoerd (bevat ook hoge concentratie zwevende stof);
- ureum toegevoegd aan het bandindikwater;
- urine van provinciehuis Assen gebruikt.

RWZI SCHEEMDA

De zuiveringsinstallatie Scheemda zuivert het afvalwater van de plaatsen Winschoten, Scheemda, Heiligerlee, Westerlee, Midwolda, Nieuw Scheemda, Finsterwolde, Ganzedijk, Nieuwe Schans en Nieuw Beerta. Het water wordt gezuiverd in twee stappen, eerst wort het grove vuil en het zand verwijderd daarna wordt het water biologisch gereinigd.

Het slib dat bij dit proces ontstaat wordt gedeeltelijk afgebroken in de slibgistingsinstallatie.. Het gas wat tijdens dit proces vrijkomt levert energie op. Voor deze installatie kan ongeveer 60% worden bezuinigd op energielevering. Het overtollige slib wordt per tankauto afgevoerd naar externe slibverwerkingsinstallaties.

Het gezuiverde water wordt gepompt in het Winschoterdiep.

- Aangesloten inwoners : ca. 55.0000
- Gemiddeld dag debiet : 11.000 m³ per dag



Vanaf de start van de decompositie met stoom (15-2-2012), is het influentdebiet verlaagd. Dit is gedaan om de juiste verhouding te krijgen tussen vers water en gedecomposeerd materiaal. De verhouding stikstof/fosfaat in het influent bepaalt hoeveel gedecomposeerd materiaal teruggevoerd moet worden. Voor de verwerking van urine is het influentdebiet verder verlaagd om een goede verhouding stikstof en fosfaat te krijgen.

Voor het ontwerp van de installatie en de economische evaluatie voorafgaand aan het pilotonderzoek is uitgegaan van stikstofconcentraties van ruim 1000 mgN/l gemeten als ammonium en voor fosfaat is een concentratie van 300 mgPO₄-P/l aangenomen. In afbeelding 5 zijn de ammoniumconcentratie en orthofosfaatconcentraties in het influent weergegeven.





*H+A ZIJN LABORATORIUM WAARDEN VAN LAB HUNZE EN AA'S

Doordat het niet mogelijk was om rejectiewater te gebruiken uit het uitgegiste slib zijn de concentraties gedurende de hele proef aanmerkelijk lager geweest dan beoogd. Dosering van ureum had niet het gewenste effect. Vanaf 10 april is deels urine gebruikt als voeding. Hierdoor zijn de concentraties ammonium in de toevoer opgelopen naar ongeveer 700 mg. Doordat de urine weinig tot geen orthofosfaat bevatte, kon niet alleen urine worden gebruikt. De concentratie aan orthofosfaat in de urine was zo laag omdat het oudere urine betrof, waarin magnesiumammoniumfosfaat (struviet) of andere P-zouten reeds waren neergeslagen en fosfaat verwijderd. Magnesiumhydroxide is gedoseerd in verhouding tot de hoeveelheid fosfaat in het influent. (Mg:P is 1,2:1 op molaire basis). Deze dosering is tijdens het hele onderzoek gehandhaafd.

2.2.2 STRUVIETPRECIPITATIE

Omdat met het rejectiewater zwevend materiaal de struvietreactor (SR) inspoelde bestond de drogestof (DS) in de reactor niet alleen uit struviet. Het drogestof gehalte in de reactor bedroeg 3-5 %. In de SR is een maximale concentratie struviet van 75% op DS basis, bereikt. Het andere materiaal bestaat voornamelijk uit slib. De bezinkbaarheid van het struviet is door deze organische reststof negatief beïnvloed waardoor indikking in de SR, maar ook indikking in de aansluitende bezinkstap minder goed verliep. Daardoor zijn niet de drogestofconcentraties bereikt die in het ontwerp van de proef waren beoogd.

Om een beter inzicht te krijgen in de samenstelling van het gevormde precipitaat, zijn het struviet uit de pilotreactor en het struviet uit een praktijkinstallatie in Cuijk bekeken onder een microscoop (Afbeelding 5 en 6). Hierin is duidelijk te zien dat de struvietkristallen qua vorm en grootte vergelijkbaar zijn, maar dat zich tussen het struviet in Scheemda meer fijn materiaal bevindt dat sterk op organisch slib lijkt. AFBEELDING 6 STRUVIET REJECTIEWATERBEHANDELING RWZI CUIJK



AFBEELDING 7 STRUVIET UIT DE SR RWZI SCHEEMDA



Om optimaal te kunnen werken in de struvietdecompositiereactor (SDR) is het van belang om de struviet zo geconcentreerd mogelijk aan de SDR te voeden. Hiertoe is eerst het struviet bezonken in de SR. Dit materiaal is vervolgens verder ingedikt in een statische indikker en opgeslagen in een gemengd buffervat. De uiteindelijke concentratie die gemiddeld gevoed is aan de SDR was 13 ds%. Aan het einde van het pilot-onderzoek op RWZI Scheemda is een proef gedaan met struviet afkomstig uit Cuijk waar een vergelijkbare struvietreactor fosfaat verwijdert uit rejectiewater. Na indikking was de concentratie van drogestof 30% met een struvietgehalte van 90%. Het struviet geproduceerd in Cuijk bevat aanmerkelijk minder zwevende stof waardoor deze beter indikt. Op het moment dat de verhouding tussen zwevende stof en ortho fosfaat in het influent gunstiger is (<0,8) dan zal de indikking beter verlopen zodat de struviet decompositie in een kleinere reactor kan.

CHEMICALIËN

Bij dit onderzoek is magnesium gedoseerd als magnesiumhydroxide. Tijdens de hele proef is de dosering van magnesium op de pilot gestuurd op een molaire verhouding tussen magnesium en orthofosfaat van 1,2. De SR wordt belucht en gemengd om het struviet, gedecomposeerd materiaal en rejectiewater goed te mengen.

Nadat begonnen was met terugvoeren van gedecomposeerd materiaal in de SR begon deze sterk te schuimen. Dit werd veroorzaakt door eiwitten die bij de decompostie (pH 11 en >80 °C) vrijkomen uit het organische materiaal (slib) dat samen met het struviet is ingevangen. Om dit te bestrijden is een antischuimdosering geplaatst.

2.2.2 STRUVIETDECOMPOSITIE

Op het moment dat er voldoende struviet gevormd was om de decompositie te kunnen uitvoeren is gestart met het decomposeren van het struviet. Hiervoor is 500 liter struvietmengsel in de SDR gebracht. Aan dit mengsel is door een doseerpomp loog (20 of 50%) toegevoegd afhankelijk van de hoeveelheid stikstof in het reactiemengsel. Begonnen is met een dosering van 0,4 mol loog ten opzichte van 1 mol stikstof. Het mengsel is vervolgens verhit met stoom tot 80 °C en op het moment dat de temperatuur bereikt was 3 uur op deze waarde gehouden.

RESULTATEN

De analyseresultaten zijn te vinden in bijlage 3. Voor een optimale werking van de stikstofverwijdering uit het rejectiewater in de SR is een hoog rendement in de decompositie van belang. Bijstellingen in de decompositie hadden dan ook vooral tot doel om de efficiency van de reactor te verhogen. Daarnaast is het van belang om de concentratie van de ammoniadamp die uit het systeem komt, zo hoog mogelijk te krijgen omdat dit gunstig is voor de efficiency van de SOFC. Vanwege diverse technische problemen is tijdens de testperiode, de decompositie niet geoptimaliseerd met betrekking tot tot de concentratie ammoniak in het gas.

TABEL 2 GEMIDDELDE WAARDEN VAN PROCESPARAMETERS VAN DE SDR- PILOT

invoer	uitvoer	damp
500 l/d (400-750)	500 l/d	>15 m3/h
9% (5-15)	10%	
5 g N/l (2-10)	1-3 g N/l (0-5)	1-3 vol% NH ₃
0,3 g N/l	0-3 gN/l	
9	10-11 (9-11,5)	
	invoer 500 l/d (400-750) 9% (5-15) 5 g N/l (2-10) 0,3 g N/l 9	invoer uitvoer 500 l/d (400-750) 500 l/d 9% (5-15) 10% 5 g N/l (2-10) 1-3 g N/l (0-5) 0,3 g N/l 0-3 gN/l 9 10-11 (9-11,5)

In vergelijking met de uitgangspunten in het ontwerp is de drogestofconcentratie in de reactor met 10% aanmerkelijk lager dan de 25% waarmee is gerekend. Dit kwam voornamelijk door de relatief hoge concentratie organisch materiaal in het struviet Hierdoor zal de hoeveelheid struviet die wordt gedecomposeerd en de concentratie aan beschikbare stikstof in de reactor lager zijn.

Uit de voorstudie (Luimes et al., 2009)¹ bleek dat het gebruik van natronloog een grote bijdrage leverde aan de operationele kosten van het concept. Aan de andere kant beschrijft (He, 2007)² dat de efficiency van de decompositie sterk afhangt van het loogverbruik. In het pilotonderzoek is daarom gekozen om met een lagere dosering te beginnen en afhankelijk van de resultaten de loogdosering te optimaliseren.

INDEL

AFBEELDING 8 EFFICIENCY SDR TEN OPZICHTE VAN LOOGVERBRUIK



Er blijkt een duidelijk verband tussen de hoeveelheid loog die wordt gedoseerd en het decompositierendement van het materiaal. Een dosering van 1 mol loog per mol N verwerkt is nodig om 70% N verwijdering in de decompositie te garanderen

Om inzicht te krijgen in het mechanisme van de natte decompositie van de SDR zijn bij enkele decompositieproeven uitgebreide metingen verricht om het verloop van de decompositie te kunnen vaststellen. Hierbij zijn naast de reguliere metingen de ammoniakconcentraties in het biogas en de stikstofconcentratie in de oplossing bepaald.

Conclusies struvietdecompositie:

- De natte decompositie kon goed worden gesimuleerd aan de hand van de chemische evenwichten. Wel is de nauwkeurigheid hiervan afhankelijk van de vervuilingsgraad van het materiaal;
- De snelheid van de decompositie hangt af van de snelheid van het strippen van ammonium uit de oplossing. Dit gedrag kon goed worden gemodelleerd;
- Het totale rendement van de decompositie is sterk afhankelijk van pH en temperatuur en dus ook afhankelijk van de loogdosering.

2.2.4 AMMONIAK

Door de damp, die vrijkomt bij de decompositie, door water te leiden is getracht een ammoniakoplossing te produceren die bij de TU Delft na verdamping van de wasvloeistof aan de SOFC kon worden gevoed. Waswater is over een scrubber, gevuld met vulmateriaal, geleid waarbij ammoniak in water oplost en waterdamp condenseert uit de decompositie. Doordat de ammoniak in de damp uit de SDR niet hoger kwam dan 3% (zie vorige paragraaf) is ook de concentratie in het waswater niet voldoende hoog opgelopen. De uiteindelijk concentratie ammoniak in het waswater was met 2-4 g/l niet voldoende om direct als voeding te kunnen dienen voor de SOFC.

Het was de bedoeling om door circulatie van de damp over de SDR, in combinatie met een loogwassing, de ammoniakconcentratie van het waswater hoger te laten oplopen zodat dit geschikt is voor de SOFC. Echter doordat het rendement van de SDR te laag was en de struvietconcentratie in de decompositie lager was, is geen damp over de SDR gecirculeerd. Uiteindelijk is besloten het waswater in te vriezen en vervolgens langzaam te ontdooien en is voldoende op-concentratie bereikt tot gemiddeld 30 gN/l. Deze geconcentreerde stroom en ook een ongeconcentreerde stroom zijn als voeding gebruikt voor single cel testen (paragraaf 3.2.2) om vast te stellen of naast ammoniak eventueel voor de SOFC toxische componenten in het waswater aanwezig zijn.

Voor een SOFC is een minimale concentratie van 10% ammonia nodig. Met het gebruikte ontwerp van de pilot is gebleken dat dit niet haalbaar zal zijn alleen door strippen en circuleren van de striplucht doordat:

- struvietdecompositie verloopt volgens een evenwicht reactie en daardoor zal ammoniak in de oplossing niet hoger zijn dan 3 gN/l;
- circuleren van ammoniakdamp over de decompositie negatief is voor het rendement van SDR.

Voor de technische en economische evaluatie is daarom gezocht naar een andere manier om de ammoniakdamp te concentreren tot minstens 10%. Hierbij is gekozen voor rectificatie waarbij de damp die ontstaat wordt gecondenseerd en dan weer terug wordt geleid als wasvloeistof. Door rectificatie van de damp kan een ammoniakdamp worden gekregen van 25%, ruim voldoende om als voeding te kunnen dienen voor een SOFC. Het strippen en rectificeren van ammoniak uit een waterige oplossing wordt vaker toegepast om ammoniak te kunnen terugwinnen⁸. Zeker voor rejectiewater is in de praktijk voldoende ervaring voorhanden om tot een effectieve winning van ammoniak te komen⁸.

2.3 PILOT-ONDERZOEK SOLID OXIDE FUEL CELL

Om de haalbaarheid van de verwerking van ammoniaoplossing in een Solid Oxide Fuel Cell te testen zijn de volgen testen uitgevoerd:

- Chemische analyses op ammonia geproduceerd uit rejectiewater;
- Single cel analyse met ammonia om de toxiciteit van ammoniak vast te stellen en een indicatie te krijgen voor de stacktesten;
- Stacktesten met verschillende mengsels ammonia.

Op de single cel zijn voornamelijk testen uitgevoerd met ammoniaoplossingen die zijn geproduceerd in de pilot, terwijl op de stack testen zijn uitgevoerd met kunstmatige ammoniaoplossingen. De testen zijn uitgevoerd in een speciaal hiervoor ingericht lab bij de faculteit 3Me van de TU Delft.

2.3.1 CHEMISCHE ANALYSE AMMONIA

Voor de testen aan de enkele brandstofcel zijn twee monsters aangeleverd vanaf de pilot in Scheemda. Deze zijn verkregen door het gas uit de struvietdecompositie te wassen met water, zodat de ammoniak erin oplost. Het ene monster (A) heeft een concentratie van 3,2 g N-NH₃/l en het andere (B) 35 g N-NH₃/l.

Beide monsters zijn vervolgens onderworpen aan een ICP analyse. Deze analyse toont aan dat er zouten voorkomen in de aangeleverde monsters, aangezien de elementen natrium (Na), magnesium (Mg), kalium (K), calcium (Ca), boor (B), broom (Br) en chloor (Cl) zijn aangetroffen. Daarnaast zijn enkele metalen zoals koper (Cu) en zink (Zn) aanwezig. Het magnesium (Mg) en fosfaat (PO_4) zijn waarschijnlijk afkomstig van het struviet. Verder is te zien dat de gemeten stoffen in hogere concentraties aanwezig zijn in het geconcentreerde monster. Met de concentratie van de ammonia zijn ook de verontreinigingen geconcentreerd. Hoewel gedemineraliseerd water is gebruikt als waswater, is niet uit te sluiten dat een groot deel van de zouten aanwezig was in het water dat is gebruikt om de ammoniak af te vangen.

Dampmonsters uit de decompositie zijn ook bemonsterd en geanalyseerd (KEMA) om mogelijke bedreigingen voor de cel te vinden. Hierbij zijn geen potentieel verstorende stoffen aangetroffen.

2.3.2 TESTEN MET DE ENKELE CEL

Om het effect van de verontreiniging te testen zijn experimenten uitgevoerd op een enkele cel. Het risico op falen en schade aan de brandstofcel zijn te groot om deze testen uit te voeren op een volledige stack die bestaat uit vele cellen. In bijlage 4 is een beschrijving gegeven van de gebruikte testopstelling.

Afbeelding 9 toont de resultaten van de test, bedoeld om de degradatie van de cel te bepalen (bedreven met de ammoniamonsters verzameld in Scheemda, aangevuld met ammoniak tot 13,6%). De test is uitgevoerd bij een constante stroomsterkte van 1 A. Eerst is waterstof gebruikt voor een referentiemeting (linkerdeel), vervolgens is de verontreinigde ammonia toegevoerd gedurende circa 1,5 uur. De brandstof is daarna teruggezet op waterstof om na te gaan of de spanning is veranderd.

Uit de figuur blijkt dat de spanning vrij constant is gedurende de werking op ammoniak. De spanning is lager (circa 0,83 V) dan op waterstof (1,02 V), maar dat valt te verwachten gezien de lage concentratie ammoniak en daarmee vrij lage concentratie waterstof na het uiteenvallen van de ammoniak en de hoge concentratie waterdamp. Na de terugschakeling op waterstof is een spanningsdaling zichtbaar van circa 9 mV t.o.v. de beginsituatie. Dit kan zijn veroorzaakt door de verontreinigingen in het ammoniak-waterdampmengsel maar kan ook zijn veroorzaakt door de hoge gasaanvoer en eventueel door naeffecten van eerdere experimenten.



AFBEELDING 9 SINGLE CEL TESTEN MET MONSTER SCHEEMDA WAARAAN AMMONIA IS TOEGEVOEGD

BRANDSTOFANALYSE

De resultaten moeten vooral als een indicatie worden gezien. De experimenten hebben laten zien dat de verontreinigingen in lage concentraties voorkomen. Een weloverwogen inschatting, gebaseerd op wat bekend is uit de literatuur en uit eigen ervaring, is dat een actief koolfilter in staat moet zijn om deze verontreinigingen voldoende te verwijderen om veilig met een SOFC te kunnen werken.

Daarnaast gaven de celexperimenten gebaseerd op ammonia met een hoog waterdampgehalte redelijke prestaties. De systeemberekeningen, die werden uitgevoerd voor dezelfde brandstofsamenstelling, gaven vergelijkbaar goede rendementen. In paragraaf 2.3.3 wordt verder ingegaan op de rendementen.

Uit onderzoek is gebleken dat kennis over het effect van verontreinigingen op de prestaties van een SOFC (met ammonium als brandstof) zeer beperkt is. Daarom moesten verscheidene veronderstellingen worden gedaan, aangevuld met de beschikbare informatie uit de literatuur en experimenten. De aanwezigheid van chloor, fosfor, kalium en koolwaterstoffen is onderzocht in experimenten om de prestaties te bepalen, maar niet in combinatie met ammonia. Van de andere verontreinigingen zijn geen onderzoeksresultaten bekend, zodat een zo goed mogelijke inschatting van de invloed is gemaakt.

Fosfor heeft de neiging nikkel te "vergiftigen", waardoor de prestaties van de cel afnemen. Zwavel gaat een omkeerbare reactie aan (terwijl fosfor een niet-omkeerbare reactie aangaat) en tot 9 ppm S heeft geen effect op de oxidatie van waterstof en koolmonoxide (de essentiële reacties in een brandstofcel). De kleinere koolwaterstoffen hebben in het algemeen geen effect op de activiteit van de elektrode. 10 ppm zink leidt niet tot een substantiële vermindering van de prestaties van de cel (ongeveer 1%). Chloriden veroorzaken een duidelijke vermindering, vooral bij hoge temperaturen (40 - 160 ppm leidt tot 13 - 52% vermindering). Al deze gegevens zijn afhankelijk van de bedrijfstemperatuur en de duur van de toepassing. De testen zijn niet uitgevoerd in combinatie met ammonia als brandstof zodat niet bekend is wat het effect is op het kraken van de ammonia. De bekende limieten gelden voor waterstof en koolmonoxide als brandstof. De resultaten uit de literatuur zijn samengevat in tabel 3.

Element in gas	Concentratie in gas	Invloed op geproduceerd vermogen	Referentie	
Р(РН3)	<10 ppm	70% van origineel vermogen na verloop van tijd hoeveel	9	
S	<10 ppm	Niet direct, later 85-70% van origineel vermogen		
P (PH3)	20 ppm	Vergiftigend effect op de electrode	10	
S	1 ppm	15 % vermogensval	11	
P en As	2 ppm	0,01-0,07 vermogensval		
Cl (CH3Cl)	40 ppm	Geen invloed	12	
Cl (HCl)	20-160 ppm	13-52 % vermogensval ¹³		
Zn, Hg, Sb	9, 7, 8 ppm	<1% gedurende 100 h 14		
CH3Cl	40 ppm	Geen degradatie gedurende 100 h, hierna 0,15 mWcm-2h-1		
POx	35 ppm	Bij 750oC -10 mWcm-2 voor 20 uur, hierna -0,03 mWcm-2h-1		
POx	35 ppm	-0,18 mW cm-2h-1		
Zn 9 ppm		150 uur erg lage vermogensafname. Bij 800oC slechts -0,025 mW		
		cm-2h-1		
Cd 5 ppm Geen degradati		Geen degradatie bij 800oC voor 150 uur. Bij 850oC > 20%	atie bij 800oC voor 150 uur. Bij 850oC > 20%	
		vermogensafname		

2.3.3 SOFC STACKEXPERIMENTEN

Een SOFC stack bestaat uit meerdere enkele brandstofcellen. De toegepaste SOFC stack is geleverd door Staxera type MK100 en heeft 30 cellen met een gezamenlijk nominaal vermogen van 1 kW. In afbeelding 10 is de volledige testopstelling te zien. In het midden (wit) is de isolatie om de stack te zien.

AFBEELDING 10



Na de single cel testen zijn testen uitgevoerd op een stack met verschillende concentraties ammoniak in water gebruikt, als ook ammonia met methaan na gedeeltelijke reforming. Van tevoren werd er rekening mee gehouden dat door het endotherme kraken van ammoniak temperatuurverschillen konden optreden die een negatieve invloed zouden kunnen hebben op de stack. Er werden geen significante temperatuurvariaties gevonden tussen de in- en uitlaat van de stack. De stackexperimenten toonden echter wel degradatie van de cel aan. De gebruikte ammonia is mogelijk verontreinigd door fluoriden, als gevolg van reacties tussen de ammonia en de pakking in de vuldop van de plastic container. De pakking bleek polifluoride te bevatten. Vanwege de beperkte tijd was het niet mogelijk om de experimenten te herhalen met een nieuw ammoniamengsel. Andere oorzaken voor de degradatie zijn nog niet uit te sluiten, zodat verder onderzoek gewenst is.

Ammoniamengsels tot 13,6 % ammoniak blijken met een vergelijkbaar rendement als waterstof te worden omgezet in een SOFC (van Zalen et al., 2012)¹⁵. Het vermoeden hierbij is groot dat concentraties van 13,6% ammoniak leiden tot een snelle degradatie van de stack zodat voor een full scale geadviseerd wordt een hogere concentratie ammonia te gebruiken.

De studie leidt tot de conclusie dat er voor het gebruik van ammoniak uit afvalwater voor het produceren van elektriciteit in SOFC's tot dusver geen blokkades zijn geconstateerd. Wel is meer gedetailleerde studie nodig, zowel op het experimentele als het theoretische vlak, om een optimaal SOFC-systeem te ontwerpen voor een dergelijke toepassing. Zeker de combinatie van ammonia en biogas lijkt daarbij veelbelovend.

RENDEMENT

De hoeveelheid beschikbare energie kan bepaald worden aan de hand van de calorische waarde van ammoniak. Deze waarde geeft aan hoeveel warmte er vrijkomt bij volledige verbranding van de brandstof. Voor de berekening wordt, zoals gebruikelijk is, uitgegaan van de onderwaarde waarbij geen condensatiewarmte vrijkomt. De netto calorische waarde (stookwaarde) voor ammoniak bedraagt: 18,6 kJ kg⁻¹ NH₃-N =6,3 kWh / kg N. Er is uitgegaan van een ammoniak-watermengsel met de volgende verhoudingen: NH₃ 25% en H₂O 75%. Vanwege de grote fractie waterdamp in het restgas, zowel met de brandstof meegevoerd als tijdens de reactie gevormd, is gezocht naar mogelijkheden de condensatiewarmte van de waterdamp te benutten.

Met behulp van het programma Cycle-Tempo zijn twee mogelijkheden uitgewerkt. Deze worden verder behandeld in bijlage 5. De resultaten van het meest geschikte model zijn weergegeven in de tabel 4:

TABEL 4

EFFICIENCY SOFC OP AMMONIAK/WATER MENGSEL 25VOL%

	per kg stikstof
Ingaand vermogen	22635 (kJ / kg N)
Geproduceerd Elektrisch vermogen	10395 (kJ / kg N)
Geproduceerd Warmte vermogen	17591 (kJ / kg N)
Netto elektrisch rendement	46%
Warmterendement	78%

Hiermee lijkt het totaalrendement op 124% uit te komen, maar de warmte wordt gebruikt om het ammoniak/water mengsel uit de struviet te verdampen, zodat de brandstof al waterdamp bevat, zoals hiervoor genoemd. Er komt 40% meer warmte beschikbaar dan nodig is voor de verdamping alleen, zodat er nog energie beschikbaar is, indien nodig, om de ammoniak en de waterdamp uit de struviet los te maken.

2.4 SAMENVATTING ONDERZOEK

Op basis van resultaten van het pilot- en labonderzoek zijn de volgende ontwerpcriteria bepaald voor toepassing in de technisch/economische evaluatie:

Struvietreactor

- Zwevendestofgehalte/ orthofosfaat < 0,8 waardoor struvietgehalte >90% is;
- Vorming van struviet in de vorm van kleine kristallen voor een betere decompositie;
- Molaire verhouding Mg:N:P in influent van de SR-reactor: 1,25:1:1;
- Geen Loogverbruik SR; pH boven de 8,2
- Rendement proces: 70% op ammonium en 90% fosfaat;
- Struviet uit de reactor 10% droog, na cycloon 25%.

Struviet decompositie en ammonia productie

- Natte decompositie met 25% struvietslurry;
- 1% ammonia in uitgaande damp;
- Via rectificatie wordt de damp omgezet in 25% ammonia;
- Temperatuur in: 20°C. Temperatuur uit: 90°C;
- Verhitting door middel van stoom opgewekt met restwarmte SOFC en WKK;
- Koeling condensor rectificatie met effluent RWZI;
- Loogverbruik wordt geschat op 1 mol loog per mol N verwerkt.

SOFC

- Voeding moet bestaan uit een ammonia-oplossing met minstens 25 vol.% ammonia;
- Verontreinigingen die zijn gevonden lijken eenvoudig met een actief koolfilter te kunnen worden verwijderd;
- E-rendement van het systeem is 46%;
- Met biogas kan een totaal rendement van 50% worden gehaald.

3 TECHNISCHE EN ECONOMISCHE EVALUATIE

3.1 TECHNISCHE EVALUATIE

Voor de evaluatie is uitgegaan van een rejectiewaterstroom van een typische rioolwaterzuivering voor respectievelijk 60, 300 en 900 duizend inwonerequivalenten. De resultaten uit het hiervoor beschreven onderzoek zijn vertaald naar onderstaande installatieprojectie.

VOEDING STRUVIETREACTOR

Het centraat uit de ontwatering van een vergistingsinstallatie op slib van de RWZI is geschikt als voeding voor dit concept. Aannames hierbij zijn:

- 1 Concentratie ammonium is boven de 1 g/l. Bij vergisting van het RWZI slib komt een groot deel van de stikstof vrij en zorgt voor extra belasting op de waterlijn. De concentraties in deze deelstroom variëren van 1.000 tot 2.500 mg N/l. De stikstofvracht in deze rejectiewaterstroom, die ca. 15% van de totale stikstofvracht uitmaakt, wordt apart behandeld;
- 2 Molverhouding tussen ammonium en orthofosfaat in het rejectiewater moet beneden de 4 liggen. Wanneer weinig orthofosfaat aanwezig is, bijvoorbeeld door dosering van een metaalzout, is het rendement van de stikstofverwijdering onvoldoende omdat het ontstane struviet maar een beperkt aantal maal kan worden gecirculeerd zonder aan effectiviteit in te boeten. Na ca. 7 circulaties neemt de effectiviteit zo ver af dat meer circuleren niet tot een hoger rendement leidt (zie ammoniumopname);
- 3 Zwevende stofgehalte /orthofosfaat (P-PO₄) mag niet hoger zijn dan 1:1,25. zodat het gehalte aan struviet in de droge stof in de struvietreactor boven de 90 % blijft. Als dit minder wordt zal, het bij het herhaaldelijk circuleren, het gehalte van struviet afnemen waardoor de effectiviteit van de stikstofverwijdering te laag wordt. Dat betekent bijvoorbeeld dat bij 300 mg P-PO4 het zwevende stofgehalte beneden de 250 mg/l moet blijven. In de technische evaluatie wordt ervan uit gegaan dat het rejectiewater dat wordt behandeld hier aan voldoet.

Voorwaarden influent:

- 1 N ammonium > 1 gN/l;
- 2 Mol N ammonium /Mol P orthofosfaat < 4 voor een rendement van >70% N verwijdering;
- 3 Zwevende stof gehalte/ orthofosfaat < 0,8.

VOORBELUCHTING

Om het chemicaliënverbruik zover mogelijk te beperken, wordt het influent eerst belucht waarbij, door de verwijdering van koolstofdioxide, de pH stijgt. Deze stijging is voldoende om vervolgens, zonder extra loogdosering struviet te vormen in de struvietreactor (SR). De voorbeluchting dient ook als buffer voor de struvietreactor die als een batchreactor wordt bedreven. Het volume is zo gekozen dat een halve dag kan worden gebufferd in de voorbeluchting. Met een batchtijd van 4 uur in de SR is er voldoende flexibiliteit om de SR optimaal te kunnen bedrijven. In de voorbeluchting is antischuimdosering noodzakelijk.

Volume voorbeluchting: halve dag hydraulische verblijftijd van de te behandelen stroom.

STRUVIETREACTOR

De vorming van struviet uit rejectiewater is een bewezen techniek en is mogelijk met diverse technieken. Hiermee kan fosfaat vergaand worden verwijderd uit rejectiewater. Omdat de vorming van struviet bij optimale procescondities (voornamelijk pH) relatief snel verloopt, is de hydraulische verblijftijd in een struvietreactor vaak laag (typisch minder dan 2 uur). Naast de vorming van struviet zal vooral de snelheid van de opname van ammonium door het gedecomposeerde materiaal bepalend zijn voor de hydraulische verblijftijd. In de pilot-testen is een hydraulische verblijftijd van een halve dag gehanteerd. In het labonderzoek en bij andere onderzoeken zijn snelheden gevonden variërend van 1 tot 6 uur. Omdat de resultaten in het onderzoek niet optimaal zijn, is in de projectie een conservatieve verblijftijd gehanteerd van 12 uur. Struviet en het gedecomposeerde materiaal hebben een relatief hoge dichtheid en bezinken goed. Om te voorkomen dat in de reactor materiaal bezinkt wordt deze uitgevoerd met zowel statische mengers als een grove bellenbeluchting.

Hydraulische verblijftijd: 12h (op influent en retourstroom samen); Menging: grove bellen en mengers; Fosfaatverwijdering 95% bij orthofosfaat concentraties in het influent van >300 mgP/l.

BUFFER/INDIKKER

Het bezonken water uit de struvietreactor wordt via een cycloon ingedikt van ongeveer 10 naar 25 %. Omdat de struvietdecompositie ook een batchproces is maar met een andere batchtijd ten opzichte van de struvietreactor, wordt voor een optimale werking van de SDR, het struviet opgeslagen in een statisch geroerde tank. Ook het materiaal na de decompositie wordt opgeslagen in een buffertank. Het volume is zo gekozen dat een verblijftijd van 1 dag mogelijk is, zowel voor als na de decompositie.

Buffertijd voor en na de decompositie is 1 dag;

Indikking van struviet tot 25% op het moment dat struvietgehalte meer dan 90% is.

STRUVIETDECOMPOSITIEREACTOR

Het ingedikte struviet wordt door middel van een toevoerpomp in de SDR reactor gebracht. In een warmtewisselaar wordt de voeding (het struvietmengsel) samen met natronloog met de hete ammoniadamp opgewarmd tot ca. 90°C. Daarnaast wordt de reactor onderin met stoom gevoed (geproduceerd met restwarmte van SOFC en WKK). De ammoniadamp wordt uit de top van de condensor, via een blower, teruggevoerd om extra stripcapaciteit te genereren in de SDR. De hete damp met ca. 1% ammoniak, verlaat de reactor aan de bovenzijde. Met behulp van de rectificeerkolom wordt deze 1% NH3 oplossing opgeconcentreerd tot ca. 25 %. Door dit te combineren met de geïntegreerde condensor/sproeiverdamper kan veel warmte teruggewonnen worden. De extra koeling wordt gedaan met effluent van de RWZI.

Het ammoniak dat ontstaat kan worden opgevangen alvorens het wordt verwerkt in de SOFC. In het pilot-onderzoek is ook stoom gebruikt om het struvietmengsel te decomposeren. Daarnaast is lucht gebruikt om voldoende stikstof uit het mengsel te verwijderen. Het was helaas technisch niet mogelijk om voldoende lucht te kunnen toevoeren om tot een optimale verwijdering te komen. Desondanks is een rendement van 75% (35-90%) voor de stikstofverwijdering gehaald. In labproeven worden rendementen gehaald van boven de 90%. De verwachting is ook dat dit in een praktijkinstallatie haalbaar zal zijn. In de technische evaluatie wordt conservatief uitgegaan van 75% verwijdering. Bij een rendement van 90% zal het rendement van de stikstofverwijdering met 10% toenemen en de kosten per kilogram verwijderde stikstof met 15% dalen (zie tabel 8). Stoomstripper om ammonium te verwijderen; Door rectificatie productie van 25 % ammoniaoplossing; Rendement stikstofverwijdering 75%.

AMMONIUMOPNAME

Via een buffer wordt gedecomposeerd materiaal in de SR gedoseerd. Hierbij is de aanname gemaakt dat evenveel ammonium wordt opgenomen uit het te behandelen afvalwater als het materiaal heeft afgestaan in de decompositiereactor. Wel is hierbij gesteld dat de concentratie van ammonium in het effluent van de SR niet beneden de 300 mg mag komen zoals gevonden in het pilot-onderzoek. De reden dat niet meer ammonium werd verwijderd is waarschijnlijk de ongunstige molverhouding tussen ammonium en fosfaat in het influent en na circulatie van het gedecomposeerde materiaal. Tijdens de labtesten zijn wel lagere concentraties gevonden. Door vervuiling met andere zouten en insluiting van zwevende stof neemt het struviet-gehalte in het materiaal bij elke ammoniumopname af. Het is daarom steeds minder effectief om het materiaal te recirculeren, zoals ook tijdens de pilot-testen is waargenomen.

In de technische evaluatie is, in lijn met andere onderzoeken (He, 2007)¹³, een maximale circulatiefactor van 7 aangenomen.

Minimale concentratie ammonium in effluent SR 300 mg N/l; Maximale circulatie factor over de SDR 7.

SOFC

Er zijn enkele praktijktoepassing waarbij gas als voeding wordt gebruikt in een SOFC. Er zijn echter geen toepassingen waarbij ammoniak als voeding dient. Om ammoniak, wat is gewonnen uit rejectiewater, te kunnen verwerken zijn de volgende voorwaarden van belang:

- 1 Voor de verdere experimenten zijn in tabel 3 de maximaal toelaatbare hoeveelheden verontreinigingen aangegeven. De aanbevelingen zijn gebaseerd op literatuurwaarden. Om deze verontreinigingen efficiënt uit te filteren wordt een koolstoffilter aanbevolen;
- 2 Ammoniakoplossingen tot 13,6 massa% kunnen worden verwerkt in een SOFC. Hierbij is echter het risico op degradatie van de cel te groot zodat voor een optimaal rendement van de SOFC 25 massa% wordt aangehouden;
- 3 Het rendement bij de SOFC op ammonia is 46% wat neerkomt op 2,9 kW elektrisch per kg stikstof (1,3 kW /VE, ie_{150}).

Op dit moment (2012) zijn er nog geen systemen waarvan redelijkerwijs gezegd kan worden dat ze een standtijd van 100.000 uur hebben. De duur van de testen in dit onderzoek zijn niet voldoende om hierover een uitspraak te doen. Een voldoende verwijdering van verontreinigingen is van het hoogste belang voor de standtijd. Daarnaast is een belangrijkste factor die de levensduur van een brandstofcel-stack beïnvloedt het doorlopen van thermische cycli. Het opwarmen en afkoelen van een stack gaat gewoonlijk gepaard met thermische spanningen waarvoor het keramische materiaal erg gevoelig is. Dus moet worden voorkomen dat de stack tussentijds wordt uitgeschakeld. Door vloeibare ammonia te produceren wordt de opslag en flexibiliteit van het procesontwerp gewaarborgd.

Minimale concentratie aan ammoniak 25%; Koolstoffilter nodig voor reiniging; Elektrisch rendement van 46%.

PROCES ONTWERP

Binnen de randvoorwaarden zoals die hierboven zijn beschreven is het volgende ontwerp opgesteld dat wordt gebruikt voor de economische evaluatie.



In bijlage 6 is per casus de samenstelling van de verschillende stromen (nummers) weergegeven.

3.2 ECONOMISCHE EVALUATIE

Met de randvoorwaarden bepaald vanuit het labonderzoek en pilot-onderzoek is een installatie-projectie (zie vorige paragraaf) gemaakt. In deze paragraaf worden de operationele- en investeringskosten voor drie cases uitgewerkt:

- 1 RWZI slibverwerkingscapaciteit 900.000 ie₁₅₀;
- 2 RWZI referentiecapaciteit 300.000 ie₁₅₀;
- 3 RWZI referentiecapaciteit 60.000 ie₁₅₀.

In alle drie situaties is uitgegaan van een RWZI met slibgisting.

Bij de ramingen van de exploitatiekosten zijn de volgende aannames gemaakt::

• Alle kosten zijn exclusief BTW

•	Rentevoet	5%;
•	Afschrijvingstermijn	15 jaar;
•	Onderhoud	3% van de investeringskosten;
•	Personeelskosten	40.000 euro per fte;
•	Energie kosten	0,11 €/kWh;
•	Duurzame energie	0,11 €/kWh; *
•	Kosten huidige verwijdering stikstof	0,3 € kg N**;

•	Opbrengst struviet	0 €/ton P (is nu € 40);
•	Stoom (opgewekt in WKK)	15 €/ton;
•	Chemicaliënkosten:	
	• Natronloog 50%	100 €/ton;
	Magnesiumoxide	670 €/ton;
	• IJzerchloride 40%	150 €/ton;
	• Antischuim	500 €/ton;
•	Kosten slibafvoer	400 €/ton DS.

- * Hierbij wordt aangenomen dat de energie geproduceerd toegepast wordt op de zuivering dus tot vermindering van ingekochte energie leidt.
- ** Kosten die worden gemaakt voor stikstofverwijdering in een huidige zuivering, waarbij stikstof wordt verwijderd door denitrificatie en nitrificatie in de hoofdstroom, omvatten de kosten voor beluchtingenergie. Uitgangspunt is dat per kg N 2,5 kWh (0,3 €) aan beluchting nodig is.

Door het precipiteren van zowel ammonium als fosfaat met struviet is het niet meer nodig dit fosfaat met ijzer en stikstof op een conventionele manier te verwijderen uit het centraat van de slibontwatering. Dit leidt tot reductie van de exploitatiekosten doordat:

- geen metaalzout (metaalzout: P fosfaat 1:1) nodig is om fosfaat te precipiteren;
- geen chemisch slib wordt geproduceerd dat moet worden afgevoerd;
- Fe bindt ook sulfide (bescherming WKK).
- De volgende voordelen zijn niet meegenomen in de economische evaluatie:
 - 1 De verwijdering van fosfaat middels struvietprecipitatie heeft een gunstig effect op de stabiliteit en de capaciteit van het bio-P proces. Dit komt doordat het aandeel chemisch slib in de zuivering afneemt door verminderde metalendosering ten behoeve van chemische P-verwijdering. Dit betekent dat de zuivering tot 10% meer actief slib kan bevatten, en het systeem netto lager belast wordt en ook meer bio-P capaciteit kan opbouwen¹⁶;
 - 2 Ook voor de gisting geldt dat het actieve volume toeneemt doordat minder chemisch slib aanwezig is;
 - 3 Het ontwerp van de rioolwaterzuivering is vaak gebaseerd op de stikstofvracht die (in de winter) moet worden verwijderd. Door stikstof in het rejectiewater te verwijderen kan de zuivering kleiner gedimensioneerd dan wel minder snel uitgebreid worden wat tot een reductie in de investeringskosten zal leiden.

SCENARIO'S

In tabel 5 zijn, per zuivering, de relevante procesparameters aangegeven die voor de economische evaluatie zijn gehanteerd.

Parameter	Eenheid		waarde	
Capaciteit	ie ₁₅₀	900.000	300.000	60.000
Centraat vergister				
Debiet	m³/d	1.400	500	150
Totaal stikstof	kg/d	1.800	650	200
Ammonium stikstof	kg/d	1.700	600	180
Fosfaat	kg/d	420	150	45
Verder				
DS slib afvoer	%	22	22	22
IJzerchloridedosering	Me: P	1,1	1,1	1,1
Gasproductie vergister	m³/d	9.900	3.500	1.100

TABEL 5 OVERZICHT PROCESPARAMETERS RWZI

De samenstelling van de processtromen is opgenomen in bijlage 6.

Voor elk scenario zijn de investerings- alsmede de operationele kosten berekend. De resultaten zijn weergegeven in tabel 6. Opgemerkt wordt dat:

- De investeringsbedragen (± 30%) zijn gebaseerd op budgetramingen van leveranciers;
- De investeringen inclusief leveringen, montage, inbedrijfname, engineering en bouwbegeleiding zijn;
- De exploitatiekosten, magnesiumhydroxide, natronloog, antischuim, onderhoud, bediening, elektriciteit en stoom omvatten;
- Besparingen bestaan uit: vermeden metaalzoutengebruik, vermeden (chemisch) slibafzet en energievoordeel als gevolg van de extra stikstofverwijdering.

Voor een nadere specificatie wordt verwezen naar bijlage 7.

TABEL 6 OVERZICHT EXPLOITATIEKOSTEN EN INVESTERINGSKOSTEN

	900.000 ie	300.000 ie	60.000 ie	opmerkingen
Kosten	K€/j	K€/j	K€/j	
Exploitatiekosten	1.186	464	157	
Besparing t.o.v. conventionele RWZI	743	259	79	
Investeringskosten	3.169	1.838	965	
Per kg N verwijderd	€/kg N	€/kg N	€/kg N	
Exploitatiekosten	3,33	3,65	4,11	
Idem minus besparing	1.25	1,61	2,03	
Idem inclusief afschrijving	2,09	2,98	4,43	Afschrijving 5% en 15 jaar

EXPLOITATIE KOSTEN

In Afbeelding 12 zijn de operationele kosten weergegeven voor de RWZI 900.000:

AFBEELDING 12 OPERATIONELE KOSTEN CASE 900.000 IE



De grootste operationele kosten zijn gerelateerd aan het verbruik van natronloog, stoom en magnesiumhydroxide.

Natronloogdosering is gebaseerd op de stikstofvracht die wordt verwerkt in de installatie. Hierbij wordt 1 mol natronloog gedoseerd per mol N verwerkt. In het onderzoek zijn ook bij lagere doseringen voldoende rendementen gehaald. De resultaten zijn echter niet constant. Het verbruik van natronloog kan worden gereduceerd door:

- 1 Magnesiumhydroxide-dosering niet in de de struvietreactor maar in de struvietdecompositiereactor te doen. Deze opzet is getest in de pilot, echter te kort om hierover uitspraken te doen.
- 2 Minder vaak het gedecomposeerde product te circuleren en bij eventueel hogere concentraties. Hierdoor zal minder natronloog met het effluent uitspoelen en kan met 1 mol loog per mol stikstof verwijderd worden gerekend in plaats van per stikstofbelasting op de SDR.

Bij de stoomopwekking is ervan uitgegaan dat dit gebeurt met biogas in een nieuw te bouwen boiler op biogas (afschrijving van 15 jaar). Op het moment dat de stoomopwekking gebeurt met restwarmte die vrijkomt bij de omzetting van biogas naar energie, waarbij de restwarmte nu niet wordt gebruikt, kunnen de kosten voor stoomopwekking worden gehalveerd..

BESPARINGEN TEN OPZICHT VAN EEN CONVENTIONELE RWZI

Door ammonium te precipiteren met struviet en om te zetten in een SOFC kan worden bespaard op metaalzouten slibafvoer en energiegebruik. 70% van de besparingen zijn gerelateerd aan de verwijdering van fosfaat door struvietvorming.

INVESTERINGSKOSTEN

Bij de inschatting van de investeringskosten is van een "groene weide" situatie uitgegaan. Het grootste gedeelte van de investering wordt bepaald door de kosten voor de SOFC (40%). De huidige kosten van de brandstofcellen zijn nog zeer hoog, € 7.000,- tot €10.000,- per kW.(Bloom¹⁷). Bij de investeringskosten voor de SOFC zijn de prijzen voor praktijkinstallaties voor aardgas genomen. Omdat momenteel geen full stack applicaties bekend zijn voor een SOFC op ammoniak, zijn deze kosten op basis van expert judgement verhoogd en zijn daarbij ook de kosten voor integratie van de SOFC en de voorzuivering van de ammoniadamp (actief kool) in gedisconteerd. Bloom gaat er vanuit dat de kosten in de toekomst zullen dalen¹⁸ naar 300 €/kW, een waarde die ook door het Amerikaanse Department of Energy (DOE) is genoemd.

De SOFC is ook geschikt om biogas¹⁹ te verwerken. De zuiveringsinstallaties waar rejectiewaterbehandeling kan worden toegepast hebben allen een vergisting waardoor ook biogas wordt geproduceerd. Dit biogas wordt momenteel vaak omgezet in en gasmotor tot energie en warmte. Door het gas in een SOFC te voeden kan het rendement op elektriciteit met absoluut 15% worden verhoogd. In bijlage 8 is een schema opgenomen met een mogelijke opzet. In de testen die bij de Technische Universiteit Delft zijn uitgevoerd is ook een mengsel van ammonia en biogas getest (zie bijlage 9). Door biogas ook te verwerken in een SOFC is de concentratie van ammoniak minder van belang.

Het grootste gedeelte van de besparingen worden gerealiseerd door de verwijdering van fosfaat terwijl de investeringen voor het grootste gedeelte moeten worden gedaan om stikstof vergaand te verwijderen. Ook in eerder onderzoek is bepaald dat het verwijderen van fosfaat in rejectiewater door struviet een gunstige terugverdientijd heeft (2 jaar)²⁰.

In de huidige opzet is het onderzochte concept dan ook vooral interessant wanneer op de RWZI, door de toegenomen stikstofvracht, aanpassingen moeten worden gedaan om aan de lozingseis te voldoen. In tabel 7 zijn de kosten gepresenteerd, per kg N verwijderd, die zijn gevonden in eerder onderzoek.

TABEL 7 KOSTEN N VERWIJDERING VOOR EEN RWZI 50.000 EN 300.000 IE

Techniek	€/kg N v	referentie	
	50.000 ie	300.000 ie	
Nitrificatie/ denitrificatie	2,5	- 4,5	
Demon	2,2	1,5	21
SDR en SOFC	4,43	2,98	

Bij de Demon en ook nitrificatie/denitrificatie zijn er geen baten door de verwijdering van fosfaat.

KOSTENOPTIMALISATIE

In tabel 8 zijn de hierboven benoemde potentiële kostenoptimalisatie ten opzichte van de geprojecteerde cases weergegeven.

TABEL 8	OVERZICHT KOSTENGEVOLGEN VAN DE DIVERSE OPTIMALISATIEOPTIES

	900.000 ie	300.000 ie	60.000 ie	Stikstof-
Kosten	К /ј	К /ј	К /ј	verwijdering
Basisprojectie in evaluatie (BP)	2,09	2,98	4,43	63%
Kostenoptimalisatie				
1. BP + Loogbesparing	1,06	1,95	3,59	63%
2. BP + Rendement decompositie 90% i.p.v. 75%	1,73	2,50	3,76	74%
3. BP + SOFC-investering $300 \in /kW$	1,67	2,42	3,16	63%
4. BP + verwerking biogas in de SOFC*	1,47	2,53	4,00	63%
5. Praktisch realistisch**	1,23	2,10	3,38	74%
6. Praktisch realistisch toekomst***	0,42	1,06	1,65	74%

* Hierbij is aangenomen dat:

- Het biogas in een SOFC 15% hoger elektriciteit opbrengst genereert t.o.v. biogas in een gasmotor (50 ipv 35%);
- De warmte van de gasmotor niet wordt gebruikt;
- De SOFC is gedimensioneerd voor de verwerking van biogas en ammoniak;
- De investering voor de SOFC overeenkomen met het huidige prijspeil.
- ** Een combinatie van kostenoptimalisatie 2 en 4

***Een combinatie van kostenoptimalisatie 5 en 3

De resultaten van tabel 8 laten zien dat er, ten opzichte van de uitgangspunten voor de basisprojectie, een kostenoptimalisatie mogelijk lijkt. Hierbij wordt kostenoptimalisatie-variant 5 gezien als een reële schatting voor het haalbare kostenniveau bij het huidige prijspeil. Uiteraard dienen de achterliggende uitgangspunten nog proefondervindelijk te worden bevestigd. Det totale kosten voor het innovatieve proces zijn voor deze situatie ca. 40-50% hoger dan bijvoorbeeld een rejectiewaterbehandeling met een Demon, maar heeft als bijkomend voordeel wel dat het energieverbruik van de zuivering significant (20%) wordt verlaagd.

Een toekomstige verlaging van de investering voor brandstofcellen resulteert zoals verwacht in een aanzienlijke verlaging van de kosten van het innovatieve proces. In vergelijking met een rejectiewaterbehandeling met demon zijn de kosten dan ca. 25-30% lager. Merk op dat voor nieuwe RWZI;'s de kosten voor optlimalisatie-varianten 4, 5 en 6 in principe nog lager zijn, indien de investering voor een conventionele WKK/gasmotor in mindering worden toegerekend aan het innovatieve proces.

KOSTENGEVOELIGHEID VOOR DUURZAME ENERGIEPRIJS

De in tabel 8 gepresenteerde kosten zijn uiteraard afhankelijk van de gehanteerde energieprijzen. In het basisproject is uitgegaan van een kostprijs van verbruikte stroom en de zelf opgewekte energie van de SOFC van $0,11 \notin kWh$, Om een beeld te krijgen voor de gevoeligheid van de projectie ten aanzien van deze energieprijs, zijn in onderstaande tabel de resultaten voor toekomstprojectie ook gepresenteerd voor een energieprijs van $0,15 \notin kWh$.

TABEL 9 KOSTEN PRAKTISCH REALISTISCH TOEKOMST***BIJ EEN ENERGIEPRIJS VAN 0,11 EN 0,15 /KWH

	900.000 ie	300.000 ie	60.000 ie	Stikstof-
Kosten	К /ј	К /ј	К /ј	verwijdering
Energieprijs 0,11 €/kWh	0,42	1,06	1,65	74%
Energieprijs 0,15 €/kWh	-0,05	0,59	1,25	74%

Aangezien het innovatieve proces ook elektriciteit produceert, nemen de totale kosten van het proces bij de hogere energieprijs af. Deze kostenreductie neemt toe met de schaalgrootte van de zuivering en de projectie resulteert voor de 900.000 ie zuivering in een scenario waarin de opbrengsten hoger zijn dan de kosten. Voor de andere beschouwde capaciteiten zijn de totale kosten in vergelijking met bijvoorbeeld rejectiewaterbehandeling met Demon significant lager.

3.3 VERWERKING URINE EN REJECTIEWATER

Menselijke urine bevat 80% van de totale stikstofvracht die uiteindelijk naar de RWZI's wordt afgevoerd. Het volume van urine bedraagt minder dan 1% van het totaal afvalwatervolume en urine kan met moderne "no-mix" toiletten of waterzuinige urinoirs onverdund worden ingezameld. De effecten en voordelen van gescheiden urine-inzameling op rwzi's zijn al uitgewerkt en gekwantificeerd. De behandeling van brongescheiden urine is echter nog niet in marktklare processen ontwikkeld.

Doordat stikstof in urine geconcentreerd aanwezig is, en in de ordegrootte van 5 g N/l ligt, is de winning van ammoniak uit urine een mogelijk interessante optie. Ook winning van andere componenten, bijvoorbeeld fosfaat, is potentieel interessant.

Urine is daarom als gescheiden stroom getest in de pilot. Doordat de urine door veroudering nagenoeg geen orthofosfaat meer bevatte was het echter niet mogelijk om alleen urine te testen. Ook was de schaalgrootte van de pilot niet geschikt om een langere periode te kunnen testen op de beschikbare urine. Hierdoor heeft de installatie maar acht dagen op een mengsel van urine en rejectiewater gedraaid, onvoldoende om een goede inschatting te geven van de technische haalbaarheid van dit concept voor urine. In de kosteninschatting van rejectiewater is te zien dat de kosten per kg N verwijderd met een kleinere installatie ongunstiger worden ten opzichte van andere technieken.

INSCHATTING RENDEMENT STIKSTOFVERWIJDERING URINE

Met de pilotresultaten verkregen op rejectiewater en praktijkgetallen van andere urineverwerkingen (Saniphos) is een inschatting gemaakt van de technische economische haalbaarheid.

De concentratie van stikstof in urine ligt typisch op 3-6 g N-NH₄/l terwijl de concentratie aan fosfaat ongeveer 200-300 mg P-PO₄/l ligt. Bij de behandeling van rejectiewater met een recirculatiefactor van het gevormde struviet van zes neemt het aandeel van andere neerslagen in het struviet al zodanig toe dat de effectiviteit niet meer toereikend zal zijn. Omdat de zoutgehaltes in urine hoger zullen zijn dan in rejectiewater zal dit bij urine waarschijnlijk nog sterker spelen.

Op het moment dat struviet na decompositie maximaal zeven maal gecirculeerd wordt, zal het rendement van de stikstofverwijdering niet boven de 20% komen. Verwacht wordt dat de hoge concentratie aan stikstof in urine maken dat directe stripping en verwerking in en een SOFC en technisch/economische aantrekkelijker optie is.

3.4 DUURZAAMHEID

Binnen de conventionele afvalwaterzuivering worden fosfaat en stikstof voornamelijk als afvalstof benaderd. Beide nutriënten vertegenwoordigen echter een economische waarde in bijvoorbeeld de landbouw en worden als grondstof beschouwd.

FOSFAAT

Fosfaat is een element dat een cruciale rol speelt in de voedselvoorziening. Op mondiaal niveau staat de winning van fosfaat onder druk. De wijze waarop er momenteel met fosfaat wordt omgegaan moet worden herzien: van "winning, gebruik, afval" naar "terugwinning en hergebruik". De stijgende marktprijzen voor fosfaat zal de terugwinning uit bronnen als afvalwater al of niet in combinatie met urine economisch rendabel maken.

Door fosfaat te binden aan struviet in plaats van te binden aan een metaalzout, is het fosfaat nog beschikbaar voor hergebruik als meststof.

De afzetmogelijkheden voor fosforhoudende eindproducten is een belangrijke randvoorwaarde voor het implementeren van fosforterugwinning op grote schaal. Momenteel zijn de toepassingen voor struviet dat wordt geproduceerd op een RWZI nog beperkt. De afzetwaarde ligt op ditmoment op ca. \in 40 per ton produkt. De Unie van Waterschappen is met het ministerie in gesprek over het vormen van een aparte categorie meststoffen, zijnde niet afkomstig van dierlijke mest.

STIKSTOF

Binnen een rwzi wordt het ammonium-N met een relatief hoge energie-inbreng via nitrificatie en denitrificatie vrijwel compleet verwijderd. Per kg stikstof wordt op deze manier ongeveer 2,5 kWH voornamelijk voor beluchting verbruikt. Voor de voorbeluchting van het rejectiewater en voor de beluchting van de stripper worden blowers gebruikt. Het energieverbruik hiervan is ongeveer gelijk aan de energie die wordt geproduceerd in een SOFC (3,1 kWh/ kg N). Netto wordt in dit concept 2,5 kWh/kgN elektrisch bespaard ten opzichte nitrificatie/ denitrificatie. Voor de decompositie van struviet is thermische energie van 8 kWh/kgN nodig. 30% hiervan wordt geproduceerd in de SOFC de rest van de warmte is eventueel beschikbaar als restwarmte van de biogasverwerking.

Bij het toepassen van annamoxprocessen, is per kilogram stikstof verwijderd nagenoeg evenveel zuurstof nodig als in het conventionele proces waardoor er energetisch geen voordeel wordt gehaald per kilogram stikstof (Wiegant et al, 2009).

De N-verwijdering is onder Nederlandse omstandigheden ook maatgevend voor de omvangrijke investeringsomvang van een RWZI. Om voldoende rendement te halen is het noodzakelijk natronloog te doseren (1 mol loog per mol N). Dit zal leiden tot een toename van de zoutvracht in het effluent van de RWZI. De afname van het verbruik van ijzerchloride compenseert dit maar deels.

4 CONCLUSIES

Op basis van het uitgevoerde onderzoek en de technisch/economische evaluatie wordt het onderstaande geconcludeerd.

TECHNISCH

Het verwijderen van ammonium uit rejectiewater door vorming van struviet, in combinatie met het winnen en valoriseren van ammoniak in een brandstofcel, is technisch mogelijk. Door het terugvoeren van magnesiumnatriumfosfaat, dat overblijft na het winnen van ammoniak uit struviet, kan extra stikstof uit het afvalwater verwijderd worden. Aandachtspunten hierbij zijn:

- De voorbehandeling van het water. Een voldoende verwijdering van bezinkbare en zwevende stoffen is noodzakelijk om verontreiniging van het struviet en sterke schuimvorming in de decompositie te voorkomen en om een optimale werking van de ammoniumverwijdering te garanderen.
- Het praktisch haalbare stikstofverwijderingsrendement is afhankelijk van de relatie tussen de stikstof- en fosfaatconcentratie in de voeding. Door een voortschrijdende verontreiniging kan het gedecomposeerde materiaal maximaal circa 7 maal worden gecirculeerd.
- De potentie van scaling tijdens de struvietdecompositie in relatie tot het reactorontwerp. In het onderzoek is uiteindelijk uitgegaan van het gebruik van stoom voor opwarming van de decompositiereactor wat resulteerde in een goede technische werking.
- De levensduur van brandstofcellen onder praktijkomstandigheden is een belangrijke parameter waar nog onvoldoende over bekend is.

Door de ongunstige verhouding tussen N en P in urine, in combinatie met de hoge stikstofconcentratie, kan voor de verwerking van urine beter worden uitgegaan van een directe stripping van de ammoniak en verwerking ervan in een brandstofcel. Deze opties is als onderdeel van dit project verder niet technisch en economisch uitgewerkt.

ECONOMISCH

Op basis van de directe resultaten van het uitgevoerde onderzoek zijn aannames gemaakt voor economische projectie voor diverse RWZI-capaciteiten en bedragen respectievelijk € 2,09, € 2,98 en € 4,43 per kg verwijderde stikstof voor een RWZI van 900.000, 300.000 en 60.000 i.e. In vergelijking met een gangbare deelstroombehandeling als bijvoorbeeld Demon zijn deze totale kosten ongeveer twee zo hoog.

Indien de SOFC niet alleen op de zuivering wordt gebruikt in het innovatieve proces voor de verwerking van teruggewonnen ammoniak maar tevens als alternatief voor de verwerking van biogas in een wkk/gasmotor neemt de economische attractiviteit van het proces significant toe. In combinatie met een praktisch haalbaar geachte rendementverbetering van de stikstofverwijdering in de deelstroom van 75% (zoals aangenomen in de basisprojectie?) tot 90% (zoals bepaald in de laboratoriumexperimenten en incidenteel gemeten in pilot), be-

dragen de totale kosten voor het innovatieve proces voor bovengenoemde RWZI-capaciteiten respectievelijk \in 1,23, \in 2,10 en \in 3, 38 per kg verwijderde stikstof.

Zowel het Amerikaanse Department of Energy als Bloom verwachten dat de investeringskosten voor brandstofcellen in de toekomst sterk zullen afnemen (tot ca. \in 300/kW). Deze toekomstige verlaging van de investering voor brandstofcellen resulteert in een aanzienlijke verlaging van de kosten voor het innovatieve proces.

Bij een elektriciteitprijs van 0,11 €/kWh bedragen de totale geprojecteerde kosten voor de eerder genoemde RWZI-capaciteiten respectievelijk € 0,42, € 1,06 en € 1,65 per kg verwijderde stikstof. In vergelijking met een gangbare rejectiewaterbehandeling met Demon zijn deze kosten 25-30% lager.

De attractiviteit van het innovatieve proces neemt zoals verwacht toe bij een hogere elektriciteitprijs. De kostenprojectie voor het toekomstscenario bedragen bij een elektriciteitprijs van 0,15 €/kWh voor de eerder genoemde RWZI-capaciteiten respectievelijk € -0,05, € 0,59 en € 1,25 per kg verwijderde stikstof.

De kosten in bovengenoemde projecties nemen af indien de alleen de meerinvestering voor de SOFC in vergelijking met een conventionele WKK/gasmotor aan het innovatieve proces worden toegerekend.

DUURZAAMHEID

De duurzaamheid van het innovatieve proces wordt bepaald door verschillende factoren.

- Het verbruik van natronloog heeft een negatief effect op de duurzaamheid. Er zijn optimalisatiekansen geïdentificeerd die dit nadelige effect kunnen verminderen.
- Het reduceren van het chemicaliënverbruik voor chemische fosfaatfixatie en de daaruit resulterende reductie van de slibproductie heeft een positief effect op de duurzaamheid.
- Ook de terugwinning van, het steeds schaarster wordende, fosfaat heeft een positieve duurzaamheidbijdrage.
- Een andere positieve duurzaamheidbijdrage is dat, indien voor de decompositie restwarmte van de RWZI wordt gebruikt, het innovatieve proces het totale elektriciteitsverbruik op een RWZI verlaagd met 2,5%. Indien de brandstofcel ook wordt gebruikt voor de verwerking van biogas neemt deze elektriciteitsbesparing toe tot ruim 10%.

5 AANBEVELINGEN

Op basis van de resultaten van dit project wordt aanbevolen om:

- 1 de praktische werking, levensduur en totale kosten van een SOFC voor de gezamenlijke valorisatie van biogas en ammoniak onder praktijkomstandigheden te onderzoeken;
- 2 de werking, opbrengst en kosten van een directe ammoniakstripping uit urine en koppeling aan een SOFC – proefondervindelijk te bepalen;
- 3 het duurzaamheidsprofiel van het innovatieve proces gedetailleerd te kwantificeren.

AFKORTINGEN

SOFC	=	Solid Oxide Fuel Cell
RWZI	=	Riool Water Zuivering Installatie
SR	=	Struviet Reactor
SDR	=	Struviet Decompositie Reactor
MHP	=	Magnesium waterstof fosfaat (MWP)
MNP	=	Magnesium natrium fosfaat
MAP	=	Magnesium ammonium fosfaat (Struviet)
RWZI	=	Riool Water Zuivering Installatie
TGA	=	Thermo Gravimetrische Analyse
ICP	=	Inductively Coupled Plasma
FTIR	=	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ANALYSEMETHODES

ANALYSE METHODES

Drogestofbepaling

Het drogestofgehalte is bepaald na overnacht verhitten van een bekende hoeveelheid product in een droogstoof bij 40°C.

Organische stof bepaling

Het organische stofgehalte is bepaald na overnacht verhitten van een bekende hoeveelheid product in een droogstoof bij 105°C.

Asbepaling

Het as gehalte wordt bepaald door het gewichtsverlies van bij 105°C gedroogde vaste stof na 2 uur verassen bij 550°C.

TGA (ThermoGravimetrische Analyse)

Bij een TGA (ThermoGravimetriische Analyse) wordt het gewicht van een monster (meestal hooguit enkele tientallen milligrammen) gemeten tijdens verhitting volgens een vooraf vast-gesteld temperatuurtraject verhit. Uit de verandering van het gewicht tijdens verhitting (kan tot ongeveer 1000°C) kan idealiter afgeleid worden welke producten gevormd worden. Zo kan bij een TGA van struviet bijvoorbeeld worden onderzocht hoeveel kristalwater (struviet heeft per mol 6 mol water gebonden in het kristal) er vrijkomt. Dit bepaalt onder andere welke componenten er kunnen ontstaan na verwijdering van de ammonium uit het kristal (bijvoorbeeld MgHPO₄ of MgHPO₄·3H₂O) en in welke mate deze producten in een latere processtap weer ammonium kunnen binden.

Het verloop van de reactie wordt mede bepaald door de snelheid van verhitten en door andere omstandigheden tijdens de TGA. Zo geeft de aanwezigheid van vochtige lucht (door aanwezigheid van zuurstof en water) vaak andere resultaten dan wanneer de TGA onder stikstof (inert) wordt uitgevoerd.

ICP (Inductively Coupled Plasma)

Met ICP wordt de samenstelling van stoffen bepaald (met name metalen). Hiertoe wordt het monster verdund in salpeterzuur (HNO3), waarna het monster door de ICP wordt geleid. Bij de voor dit onderzoek gebruikte ICP analyse is de ICP analyse gecombineerd met een TGA van de uitgangsstof en een FTIR analyse van de afgassen.

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

FTIR is toegepast om de afgassen tijdens de TGA analyse van de struvietmonsters te analyseren. Als de TGA een temperatuur van 80°C heeft bereikt wordt het afgas door de FTIR geleid. Hiermee kunnen concentraties worden bepaald van H_2O , NH_3 , CH_4 , CO, CO_2 , HCN, HNCO, NO, en NO_2 .Op deze manier kan idealiter worden bepaald hoeveel ammoniak en water op welk moment vrijkomen tijdens de TGA. Het probleem hierbij is echter dat de infraroodspectra van water en ammoniak soms overlappen waardoor interpretatie van de data niet altijd eenduidig is.

RESULTATEN DECOMPOSITIE

FIGUUR 13

tnemebnet			51%	%FC	E7%	270	62%		21%	34%	45%	8%	4%	57%	-101%		36%	91%	68%	%09		3%		64%	31%	76%		89%	57%	82%	91%	86%			55%	20%	57%	69%	81%	41%	8%
	tin	DS		0 b7	200	180	<u> </u>	10,5	10,6	25,9	10,7	10,1	11,4	17,3	27,8		10,9	4,8	11,8	90	14,5	10,1	12,5	9.7	13,2	7,8	0'0	11,3	11.7	9 <u>5</u>	9,4	2,0	6,5	7,5	7,3	0'6	0'0	8,0	11,8	13,0	13,1
testeo-T	.=	g P/kg	,	87 D	2				14,0	14.7	10,9	10,3		18,7	13,7		9,4	10,9	98	8. 1	00	96		90	6'2	10,7	6,2	0'0	7,2	11,2	00	9.6	9,5	10,0	11,1	80	с. 8	18,9	11,8	8'9	13,1
	nit	9 P/I						10,3	26,6	28,0	11,8	18,8	29,4	16,3	31,4		12,2	12,4	12,4	7,6	15,9	12,5	14,9	8 6	12,7	7,1		е 6	9 9	8,4	9,4	6'2	7,8	0 9	4,8	92 9		7,6	14,4	15,5	26,5
	.=	I P/I			T				10,3	11,55	12,6	14,9		25,1	24,2	20,8	18,8	12,2	16,2	12,9		15,9		11,9	9.6	12,2	6,2		7,2	12,5		10,3	11,6	7,0	69	6,8	7,8	15,3	25,2	9,1	40,8
	nit	Np	,	2640	1030	626	1293	1945	6600	2459	2021	4234	5852	2820	0		830	193	669	492	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	.=	N	,	2898	21.4E	1232	2870	0	2048	2320	3168	3100	3150	8470	4200		2300	8	3421	2246	1872	2288		2200	2067	1964	1275	1350	1400	1995	2000	1926	2443	1556	1280	1177	1331	2519	7140	0	8450
	tin	N			+		2.4	6'E	11,0	4,2	2,8	7.3	10,6	4.7	10,8		1.7	0,4	с С	0,82		3,02	1,56	1,29	,148	0,78	0,29	292	0,98	90	0,4	0,68	0,62	9 ⁰	0,76	0,74	972	1,2	1,08	5,48	0,26
Stikstof	.e	N/I g	,				5.7		4,1	4,6	53	6,2	7,0	15,4	8,4	8,5	46	1,7	6,2	4,2	4,2	4,16	4,2	4,4	3,9 2	928	2,55	2,7 0	2,8	00 00	4	48	3,49	8	Q	ß	2.42 0	52	0,2	9	16,9
	÷	6	, 0.8	32.0	0 9	180	16.8	39,8	44,0	99'3	25,2	39,2	41,4	49,9	95,6		14,8	1,4	12,1	10,4	0'0	24,3	13,1	12,8	22,3	8,5	₩. 1	3,5	11,9	6,1	4,0	6,0 4	5,2	6,4 1	11,5	10,3	11,2	12,6 3	8,9	46,1 8	50,6
		gN/kg DS	67,0	U CF	200	2	44.2		55,4	59,5	45,9	42,8	43,2	114,9	47,5		23,0	14,8	37,8	26,0	23,5	25,1		35,6	32,1	34,7	25,2	33,0	28,0	34,0	43,4	41,9	28,5	26,1	25,6	20,5	25,9	40,2	47,8	77,8	54,1
N lom/gool lom			-	0.5	000	2 4	90	00	90	0,2	9'0	00	6,0	2'0	60		8'0	0	60	10	80	2'0		1,0	с,	1,1	1.7	0'0	0'0	1.8	2,3	60	1,0	1,4	8'0	2'0	1,6				80
ətlarləp təivurtə			%06	70	2 8	3 8	2	20	20	2	70	20	70	02	20		75	20	20	02	02	20	20	20	20	70	20	20	20	20	20	02	20	02	02	02	20	20	20	20	20
loog gedoseerd		%		ŕ	2 α	2 7	12	0	9	m	20		6	24	4		4	0	4	4	8	8	4	8	4	8	4			55	22	6	2	2	9	9	20	MgO	HOB	Я	R
nja		-		0	0 0	2 6	0.0	2,5	2,5	2,5	2,5		1,0	2,5	0'8		2,5	0.8	5,0	50	2,5			180	210	180	asen	180	180	180	180	180	180	180	8	180	240	6	120 N	120	8
temp er atuur		5 0	72	8	8 8	3 8	8	8	8	8	8	8	8	8	8		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	5 d	8	8	8	8	8	8	8	20	8		8	8	8	8
	tin	%	21.4	15.0	0 1	1 0 1 0	14.0	80	25,0	10,8	11,0	18,6	25,7	9,4	11,3		11	25,6	11	6'2	1	12,4	11,9	10,1	9'92'	9,2	98	8,24	8,23	9,91	9	11 0	12	7,82	69	7,2	99 99	9,51	12,2	11,9	20,3
teorg etleden 20	.≘	%	21.4	() () ()	0 0	2	13.0	11,0	7,4	7,8	11,5	14,5	16,2	13,4	17.7		2	1	16	16	17.7	16,6		12,4	12,1	11,3	10,1	8,17	10	11,2	9,22	10.7	12,2	2	6,25	7,74	92,9	8,08	21.4	10,5	31,2
struviet kg/batc		kg	,	48	2	14	46	Ж	26	27	48	5	5	23	6		75	8	8	8	99	64	0	4	45	40	8	2	8	41	8	8	8	42	Я	40	æ	44	105	0	0 60
	ij			550		36	220	200	00	580	730	580	550	09			20	550	550	00	200																				
əmnlov	.=			200	86	550	205	450	200	20	009	200	450	220	20		200	200	550	540	450	<u>550</u>		2009	530	200	200	200	200	525	20	430	202	850	008	740	550	775	200		200
ապեր		-	0-6-2011	77-ian	1 0	1-feh	15-feb	17-feb	20-feb	21-feb	22-feb	23-feb	24-feb	27-feb	29-feb		14-mrt	19-mrt	21-mrt	22-mrt	26-mrt	28-mrt	30-mrt	2-apr	3-apr	4-apr	5-apr	10-apr	11-apr	12-apr	13-apr	16-apr	17-apr	18-apr	19-apr	20-apr	23-apr	25-apr	26-apr	27-apr	2-mei
1591			IWE 3	-	- c	4 07.	4	ъ	9	2	00	0	10	1	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	æ	ω	32	R	34	8	37	R	R

FUEL CELL EXPERIMENTS: THE FEEDING

The system is schematically given in the figure below.

FIGURE 1 SCHEMATICALLY OVERVIEW OF THE SYSTEM



The buffer tank in more detail is given in Figure . The buffer has two level sensors and a filling hole. A pressure relief line is going outside.



The system outside is in the gas storage units. The floor plans of this unit are given in Figure and Figure .

FIGURE 3 FRONT VIEW OF THE FLOOR PLAN OF THE GAS STORAGE UNIT

Ammoniak gaskast





TOP VIEW OF THE FLOOR PLAN OF THE GAS STORAGE UNIT



DESCRIPTION OF THE SYSTEM

The ammonia/water system is an automatic system it is controlled by a PLC in the electric cabinet. The system works as follows. For the first time use, An Industrial Bulk Container (IBC) with the liquid is set next to the two storage tanks. The IBC is connected to the pump with a flexible hose and the cap is replaced by the system cap with a level sensor, so when the IBC is empty the automatically shuts down. The IBC is pumped to one storage tank and when that is full, the other storage tank is automatically filled. This is controlled using magnetic valves and two level sensors in the tank for high and low level.

When the two tanks are full the pump from the IBC is automatically shut down, and the pump at the bottom of the storage tanks pumps the liquid to the buffer vessel inside. The buffer inside holds 3 liter of liquid. Two level sensors, for high and low level, communicate with the PLC to turn the pump on or off. When the buffer is full the system is shut down and the evaporator can be started.

In operation, when the buffer tank reaches low level the pump start and the buffer is filled with 5 L/min until it is full. This repeats itself until one tank is empty, and automatically the second tank is used. When both tanks are empty the system shuts down. The evaporator draws liquid from the buffer until it is empty, when the system is empty the evaporator shuts down.

OPERATING THE SYSTEM

The system is fully automatic, and therefor easy to operate. First the system is turned on with the on/off switch, one is located at the gas storage unit and one is located inside on the electrical cabinet. When the system is completely empty the low level sensors needs to be overwritten manually to start the filling proces. Hold the on switch for a couple of seconds to start the system, this has to be done for both tanks. When both tanks are full the IBC can be removed. In and out of operation the electrical cabinet shows 3 lights. These light indicate what the state of the system is. The first light is for the first tank, the second light is for the second tank and the third light is the buffer status indicator.

FIGURE 5

LIGHTS ON THE ELECTRICAL CABINET



Table gives the description of each light with respect to the color.

TABLE 1 INDICATION OF THE LIGHTS

Status		Color	Description
Emergency Stop:	Tank 1, Tank 2, buffer	Green-Yellow-red flashing	Emergency stop is on system shut down
In Operation:	Tank 1 and tank 2	Red flashing	Tank is Empty
		Red	Tank is at Low level
		Yellow-red flashing	Tank is above High level
		Green	Tank is full and on Standby
		Yellow flashing	Tank is being filled by IBC
		Yellow	Tank is filling the buffer
	Buffer tank	Red	Buffer is at low level
		Yellow flashing	Buffer is being filled by a tank
		Yellow	Buffer is full
Out of operation:	Tank 1 and tank 2	Red flashing	Tank is empty
		Red	Tank is at Low level
		Green flashing	Tank is at high level
	Buffer tank	Red	Buffer is at low level
		Green	Buffer is at high level

When one tank is at the low level the IBC can be connected and the tank is automatically filled again. Make sure that for long term experiments there is enough liquid in the tanks for unmanned operation during non-office hours.

The evaporator defines the flow rate of the system. It has a flow rate of 0-60 gr/min of liquid.

STEPS FOR STARTING UP

- 1 Set the tracing line temperature of both pipes to 150 °C. (Inside the electrical cabinet, The workshop employee are authorized to open the cabinet and set this temperature)
- 2 Check the lights on the electrical cabinet for system status.
- 3 Hook up the IBC with the proper connection, Switch the cap of the IBC with the cap with the level sensor.
- 4 Press the on switch, either inside at the electrical cabinet or outside in the gas storage unit.
- 5 If both tanks are completely empty, start the system by pressing the on switch for several seconds, to override the low level sensor. This needs to be done for both tanks to be filled up.
- 6 After the tanks are full the IBC can be removed from the system.

- 7 The system automatically starts to fill up the buffer tank.
- 8 When the buffer is full the system can be used.
- 9 Turn on the evaporator and set the evaporator to the desired mass flow.
- 10 Check the lights on the electrical cabinet for system status.
- 11 When the buffer is empty is automatically filled from one of the tanks, if one tank is empty the buffer is automatically switched to the other tank.
- 12 When both tanks are empty (at low level) the IBC can be hook up, and the system will automatically starts filling the tanks again.
- 13 To turn off the system, press the off switch.

THE ACTUAL SYSTEM



FIGURE 6 THE CAP FOR THE IBC WITH THE LEVEL SENSOR



FIGURE 1 MAIN POWER SWITCH



FIGURE 8 THE TWO STORAGE TANKS ON THE LEAKAGE TANK



FIGURE O PUMP FROM THE TANK TO THE BUFFER



FIGURE 10 FLEXIBLE PIPE AND THE CAP FOR THE CONNECTION TO THE IBC



FIGURE 11 PUMP FROM THE IBC TO THE TANKS DRIVEN ON COMPRESSED AIR



FIGURE 12 BUFFER TANK



FIGURE 13 ON/OFF SWITCH, 2 DUMMY BUTTONS AND 3 INDICATION LIGHTS

SIMULATIE SOFC CYCLO TEMPO

SYSTEEMEVALUATIE

Overzicht van de installatie

In figuur 1 is een overzicht gegeven van de SOFC installatie zoals die is gemodelleerd in het programma Cycle-Tempo. Hoewel een installatie in de praktijk meer onderdelen zal bevatten, geeft het een indruk van de werking en een overzicht van de minimaal benodigde apparatuur.

De installatie kan worden opgedeeld in drie delen: de luchtcyclus (blauw), ammonia/brandstofcyclus (rood) en de struvietcyclus (groen). De brandstofcel (103) vormt de verbinding tussen de lucht- en ammoniacyclus. De struviet-verwarmer (932) vormt de verbinding tussen de struviet- en de ammoniacyclus. Praktisch gezien dient het verdampte ammonia-water-mengsel als brandstof voor de brandstofcel.



FIGUUR 1 OVERZICHT SOFC INSTALLATIE

Φ_{H,trans} = Transmitted heat flow [kW]

- De luchtcyclus bevat een ventilator (132), voorverwarmer (133) en een uitlaat (134). De lucht, die door de kathodezijde van de brandstofcel wordt geleid, neemt het grootste deel van de in de brandstofcel ontwikkelde warmte op. Deze warmte wordt grotendeels teruggewonnen in de voorverwarmer (133)
- In de ammoniacyclus wordt het brandstofmengsel volgens een vergelijkbaar principe voorverwarmd in een voorverwarmer (102). Deze cyclus bevat verder een ventilator of compressor (104) die een zodanige druk moet leveren, dat een optimale warmte-uitwisseling bereikt kan worden in de struviet-verwarmer (932). De gassen worden afgevoerd via de uitlaat (105)
- De struvietcyclus bevat naast de struviet-verwarmer ook een ventilator voor het transport van de af te voeren damp

Om een overzicht te geven van de orde en grootte van te gebruiken onderdelen volgt een overzicht van de apparatuur. In tabel 1 is uitgegaan van 1 kg/s ammoniak-waterdamp-mengsel (25% NH3 op massabasis).

TABEL 1 OVERZICHT APPARATUUR

Nummer	Naam	Vermogen	Warmteoverdracht
132	Luchtventilator	55 kW	
104	Brandstofcompressor	370 kW	
933	Ventilator struvietdamp	9 kW	
133	Luchtvoorverwarmer		7000 kW
102	Ammonia voorverwarmer		1500 kW
932	Struvietverwarmer		3600 kW
103	Brandstofcel	2600 kW	

Beschikbare ingaande energie per kg N

De hoeveelheid beschikbare energie kan bepaald worden aan de hand van de calorische waarde van ammoniak. Deze waarde geeft aan hoeveel warmte er vrijkomt bij volledige verbranding van de brandstof. Voor de berekening wordt, zoals gebruikelijk is, uitgegaan van de onderwaarde waarbij geen condensatiewarmte vrijkomt.

De netto calorische waarde (stookwaarde) voor ammoniak bedraagt: 18 606 kJ kg 1 NH $_3$ = 5.168 kWh / kg NH $_3$

Omgerekend per kilogram stikstof bedraagt deze waarde: 22 635 kJ kg $^{-1}$ N = 6.288 kWh / kg N

Er is uitgegaan van een water/ammoniak mengsel met de volgende verhoudingen:

NH ₃	25.0 gew-%	26.09 mol-%
H ₂ 0	75.0 gew-%	73.91 mol-%

Gezien de grote fractie waterdamp in het restgas, zowel met de brandstof meegevoerd als tijdens de reactie gevormd, is gezocht naar mogelijkheden de condensatiewarmte van de waterdamp te benutten.

Beschikbare warmte en elektriciteit per kg N

Met behulp van het programma Cycle-Tempo zijn twee mogelijkheden uitgewerkt, deze worden verder behandeld in de Appendix. De resultaten van het meest geschikte model zijn weergegeven in de volgende tabel:

	Per kg ammoniak (kg ⁻¹ NH ₃)	Per kg stikstof (kg ⁻¹ N)
 Ingaand vermogen	18606 (kJ / kg NH ₃)	22635 (kJ / kg N)
Elektrisch vermogen	8545 (kJ / kg NH ₃)	10395 (kJ / kg N)
Warmte vermogen	14460 (kJ / kg NH ₃)	17591 (kJ / kg N)
Netto elektrisch rendement	46%	46%
Warmterendement	78%	78%

Hiermee lijkt het totaalrendement op 124% uit te komen, maar de warmte wordt gebruikt om het ammoniak-watermengsel uit de struviet te verdampen, zodat de brandstof al waterdamp bevat, zoals hiervoor genoemd. Er komt 40% meer warmte beschikbaar dan nodig is voor de verdamping alleen, zodat er nog energie beschikbaar is, indien nodig, om de ammoniak en de waterdamp uit de struviet los te maken.

RESULTATEN GESCHAKELDE BRANDSTOFCELLEN (STACK TEST)

Resultaten op NH₃/H₂O

Figuur 2 geeft de elektrische spanning (voltage) en de stroomsterkte aan van de stack (een aantal in serie geschakelde brandstofcellen) gedurende een experiment van 49 uur op een 13.6 vol-% ammoniamengsel. De stack werkt de eerste 42 uur zonder problemen, waarna on-voorziene pieken in zowel de spanning als de stroom waar te nemen zijn. Het regelsysteem sluit rond 42 uur alle massastromen af. Tussen 42 en 47 uur werkt de stack weer onder normale omstandigheden. Echter, de waterstofconcentratie wordt lager na 47 uur en rond 49 uur wordt de volledige stoomtoevoer afgesloten. Na een uitvoerige technische analyse is geconcludeerd dat deze problemen ontstaan zijn door het regelsysteem. Het mengsel van ammoniak en waterdamp heeft geen invloed gehad op deze onvoorziene omstandigheden.

FIGUUR 2

STACK SPANNING EN STROOM MET 13.6 VOL-% NH₃



Figuur 2 geeft in de periode van 0 tot 42 uur een langzame daling van de spanning van de stack aan. De degradatie wordt bepaald met behulp van formule 1, een verder overzicht is gegeven in tabel 1.

Degradation rate = $\frac{V_{begin} - V_{end}}{\Delta t} = 0.0067 \left[\frac{V}{hr} \right]$

In deze periode van 42 uur bedraagt de totale degradatie 1.2%. Dit is hoog in vergelijking met de degradatie van 1.7% over 5000 uur die Staxera opgeeft voor normale omstandigheden. Er zijn twee mogelijkheden voor dit hoge verval. De eerste mogelijkheid is dat het aantal thermische cycli van voorafgaande experimenten hun tol hebben geëist van de stack. Een tweede mogelijkheid is dat het ammonia mengsel microscheuren heeft doen ontstaan in het oppervlak van de anodes. Verder onderzoek is dan ook wel gewenst naar dit fenomeen.

TABEL 1 OVERZICHT DEGRADATIE

Spanning bij start [V]	22,998
Spanning aan eind [V]	22,72
Tijd [uur:min]	41:47
Degradatie [V/uur]	0,00666
Degradatie [mV/hr]	6,659
Totale degradatie	1,20%

Figuur 3 geeft de temperatuur bij de ingang van de anode weer als een functie van de tijd. De ingaande temperatuur van het anodegas wordt boven- en onderin de stack gemeten. De temperatuur binnenin de stack kan met de huidige opstelling niet worden gemeten. De rode lijnen rechts geven de verschillende foutmeldingen aan die eerder besproken zijn. Ook de rode lijnen links houden verband met verstoringen gedurende het experiment.

Uit de figuur kan verder worden geconcludeerd dat de temperatuur aan de ingang inderdaad daalt, wat volgens de verwachtingen aan ammoniadecompositie aan de ingang is toe te schrijven. De temperatuur, weergegeven met de blauwe en de groene lijn, daalt met het toenemen van de ammoniaconcentratie, weergegeven door de zwarte lijn. De constante temperatuur geeft verder aan dat bij 800°C de ammoniadecompositie zelf nagenoeg constant blijft.

Met het toenemen van de ammoniaconcentratie wordt de concentratie waterstof verlaagd tot 4.6% bij 13.6% NH_3 ; de rest (81.8%) is waterdamp. De waterstof is gewenst om tijdens het experiment een te sterke temperatuurdaling, als gevolg van ammoniadecompositie, te vermijden.





Tabel 2 geeft het temperatuurverloop bij de ingang weer op verschillende tijdstippen. Er is een afname zichtbaar van de temperatuur, zowel boven- als onderin de anode, terwijl de oventemperatuur toeneemt. Het is mogelijk dat de stack zelf invloed heeft op deze anodetemperatuur. Aangezien dit met de huidige opstelling niet gemeten kan worden, wordt voorgesteld de opstelling uit te breiden met interne temperatuursensoren.

TABEL 2 TEMPERATUURVERLOOP INGANG ANODE

Tijdstip (uur)	0	17	58
T (°C) onder in de anode	788,5	786,1	785,1
T (°C) boven in de anode	780,0	777,5	777,4
T (°C) oven temperatuur	865,0	869,0	870,0

RESULTATEN BRANDSTOFCELSTACK OP BIOGAS EN AMMONIA

Het volgende experiment op biogas en ammonia is om aan te tonen dat de stack op dit mengsel succesvol elektrisch vermogen kan afgeven. De verschillende concentraties en volumestromen zijn aangegeven in tabel 3.

TABEL 3 BIOGAS EN AMMONIACONCENTRATIES

Anode	vol frac	Vol flow [nL/min]
CH ₄	5,60%	0,6100
CO ₂	11,48%	1,2500
N ₂	0,00%	0,0000
02	0,00%	0,0000
H ₂ 0	4,35%	0,4736
NH ₃	17,50%	1,9062
H ₂	45,91%	5,0000
CO	15,15%	1,6500
Total	100%	10,8898

Figuur 3 geeft de spanning en de stroom aan over een periode van 6 uur. Hoewel het voltage en de stroom redelijk constant blijven veroorzaakt het regelsysteem weer verschillende foutmeldingen. Om verdere problemen voor te blijven werd besloten de opstelling uit te schakelen.



Op basis van de gemeten spanning en stroomsterkte kan worden geconcludeerd dat de stack in staat is om zonder problemen op dit mengsel van ammonia en biogas te werken. De spanning blijft stabiel en over een periode van 5 uur is geen degradatie zichtbaar.

Er wordt aanbevolen het experiment te herhalen en de tijdsduur te verlengen, maar na wijziging van het regelsysteem, dat verscheidene malen tot problemen heeft geleid.

FIGUUR 3 STACK SPANNING EN STROOM OP BIOGAS AMMONIA MENGSEL

CONCLUSIE

De systeemanalyse gaf de volgende resultaten:

- 1 Elektrisch rendement van 46%;
- 2 Voldoende warmte voor struvietdecompositie (schijnbaar warmterendement van 88%).
 - Anders gezegd: bij een elektrisch rendement van 46% kan het systeem voldoende warmte leveren voor de struvietdecompositie.

Vanuit de experimentele resultaten met de stack kan worden geconcludeerd dat het mogelijk is om ammonia te verwerken en daaruit elektriciteit te produceren. In de literatuur zijn nog geen resultaten gevonden van experimenten met ammonia als brandstof voor brandstofcellen, waarin Ni-GDC anodes zijn gebruikt op deze hoge temperatuur. Van tevoren waren de thermische effecten nog niet duidelijk, de conclusie van dit experiment is echter dat geen serieuze temperatuurvariaties werden gevonden. Een andere positieve uitkomst is dat de werking op ammonia vergelijkbare resultaten gaf als op waterstof. De stack blijkt in staat om zowel op een ammonia/waterdampmengsel te werken, als op een ammonia/syngas mengsel. Dit verbreedt de mogelijkheden voor toekomstig gebruik.

De experimenten gaven ook enkele onvoorziene resultaten, het regelsysteem sloot onvoorzien de massastromen af. Om dit tegen te gaan wordt een nieuw regelsysteem ontwikkeld. Een tweede onvoorziene omstandigheid was de hoge degradatie terwijl de stack op ammonia/ waterdamp draaide. Verschillende mogelijkheden kunnen hiervoor gezorgd hebben:

- 1 Gebruik van een stack die al veel thermische cycli heeft doorlopen;
- 2 De verontreinigingen in de ammoniasamples (ook ongemeten verontreinigingen).

Na de experimenten werd duidelijk dat bepaalde poly-fluoride houdende pakkingen waren gebruikt voor de afdichting ten behoeve van niveausensoren in het bevoorradingssysteem voor de ammonia. Deze werden aangetast door de ammonia en mogelijk zijn fluoriden in de vloeistof terechtgekomen. Van fluoriden is bekend dat ze een zeer negatieve invloed kunnen hebben op de werking van een brandstofcel.

ONTWERP CRITERIA

- 1 De brandstofanalyse gaf een relatief lage concentratie van verontreinigingen. Zouten, mineralen en enkele metalen werden gevonden die kunnen worden verwijderd met een filter op basis van actieve koolstof.
- 2 Enige koolwaterstoffen werden gevonden, waarbij door het type analyse onduidelijk bleef of deze van een lage of hoge orde waren. Lagere koolwaterstoffen worden in de brandstofcel omgezet in waterstof en koolmonoxide, die in de brandstofcel reageren voor elektriciteitsproductie. Een grote concentratie van hogere koolwaterstoffen kan echter voor verminderde celprestaties zorgen. Op dit moment is de exacte samenstelling van de mengsels niet bekend en daarom wordt aanbevolen om verder onderzoek te verrichten. Overigens is moeilijk voor te stellen dat deze koolwaterstoffen uit de struvietdecompositie afkomstig zijn.
- 3 De ammoniaconcentratie in de geproduceerde ammoniaoplossingen was voor beide metingen te laag om een brandstofcel succesvol op te laten werken.
- 4 Aanbevolen wordt om met minstens 25 gew-% ammonia te werken. Deze concentratie werd gebruikt tijdens experimenten met de losse cel en gaf stabiele resultaten.
- 5 Als laatste is de verhouding van belang tussen de hoeveelheid zuurstof en waterstof. Wanneer te veel waterdamp aanwezig is oxideert het nikkel van de anodes. Tijdens deze experimenten is dit niet gebeurd, aangezien de waterstof/zuurstof verhouding rond 0.77 is gehouden, wat boven het minimum ligt van 0.67.
- 6 Het mengen van ammonia-waterdamp met biogas biedt een goede mogelijkheid de brandstofcel succesvol te bedrijven, aangezien hiermee de concentratie aan brandstof in de inlaat van de anode kan worden verbeterd. Daardoor kan een hoge omzettingsgraad van de brand-

stof worden bereikt en daarmee een goed rendement, zonder gevaar voor oxidatie van de anode.

CONCEPTVORMING M.B.V. CYCLETEMPO MODEL

Twee modellen zijn uitgewerkt om tot een gunstiger warmte-uitwisseling te komen voor struvietdecompositie.

In het eerste geval wordt de druk van de uitgaande stroom alleen verhoogd tot 1.013 bar (atmosferisch) om de drukverliezen in de warmtewisselaars te compenseren. Hierbij bleek echter de condensatiewarmte van de waterdamp in het rookgas nauwelijks terug te winnen. In het tweede geval wordt de druk van de uitgaande stroom verhoogd naar 2.0 bar, waarmee ook de temperatuur van de uitlaatgassen wordt verhoogd. Dit gaat ten koste van het elektrisch rendement van de installatie, aangezien extra elektrisch vermogen wordt opgenomen door de compressor. In beide gevallen wordt de warmte overgedragen aan struviet, waaruit de ammonia en waterdamp verdampt.

Het resultaat op de warmtewisseling tussen de uitlaatgassen en het struvietmengsel is te zien in figuur 1 en figuur 2. De temperatuur van de warmtewisselende media is hier uitgezet tegenover de warmteoverdracht (enthalpie maal massastroom). De onderste lijn is de opwarmen verdampingslijn van de struviet, de bovenste lijn is de afkoel- en condensatielijn van het restgas uit de brandstofcel. Het gearceerde oppervlak ertussen laat zien wat het temperatuurverschil in elk stadium is.

Het temperatuurverschil waarbij de warmte wordt overgedragen is in het tweede geval groter, wat de warmteoverdracht realistischer maakt, aangezien volgens figuur 1 een extreem groot warmtewisselend oppervlak is vereist. Bij een hogere druk (figuur 2) wordt iets meer warmte overgedragen dan bij de lage druk, als gevolg van de extra elektrische energie die is afgedragen aan de compressor en via de compressor aan het medium.

De kwaliteit van de beschikbare warmte is verbeterd, doordat de warmte wordt afgedragen bij een hogere temperatuur. Door de druk te verhogen komt in het bijzonder de latente warmte (condensatiewarmte) vrij op een hoger temperatuurniveau. Aangezien de ammonia uit het struviet verdampt dient te worden en daarbij dus de verdampingswarmte moet worden toegevoegd aan het struviet, is het belangrijk om de temperaturen tussen de verschillende stromen goed op elkaar af te stemmen. Hierop moet dus de drukverhoging in de compressor worden afgestemd. Als principe komt dit overeen met een warmtepomp.



TABEL 1

ELEKTRISCH VERMOGEN IN HET GEVAL VAN LAGE DRUK VAN HET UITLAATGAS

	Energie [kJ/kg]	Energie [kJ/kg NH ₃]
- Elektrisch vermogen (bruto) uit Stack	2.556	10.222
Vermogensverbruik door uitlaatgasventilator	35	142
Vermogensverbruik door luchtventilator	54	216
Elektrisch beschikbaar vermogen (netto)	2.466	9.865

TABEL 2

ELEKTRISCH VERMOGEN IN HET GEVAL VAN VERHOOGDE DRUK VAN HET UITLAATGAS

	Energie [kJ/kg]	Energie [kJ/kg NH ₃]
Elektrisch vermogen (bruto) uit Stack	2.556	10.222
Vermogensverbruik door uitlaatgascompressor	366	1.462
Vermogensverbruik door luchtventilator	54	216
Elektrisch beschikbaar vermogen (netto)	2.136	8.545

Tabel 1 en Tabel 2 geven het elektrische vermogen aan in het geval van lage en hoge uitlaatgasdrukken. In de tweede kolom is de energie aangegeven als functie van het totale mengsel (dus water en ammonia), de derde kolom geeft de energiestromen op basis van 1 kg s⁻¹ NH_3 . Het stackvermogen is gelijk in de twee cases, maar er is meer elektriciteit gebruikt voor de extra compressie in het tweede geval.

Netto heeft de lagedrukinstallatie 11979 kJ per kg N elektrisch vermogen beschikbaar. Maar het temperatuurverschil bij de warmteoverdracht lijkt niet realistisch.

Netto heeft de hogedrukinstallatie 10376 kJ per kg N elektrisch vermogen beschikbaar. Het temperatuurverschil voor de warmteoverdracht lijkt nu wel realistisch.

In de beschouwing is alleen de warmtebehoefte voor het verdampen van ammonia en water meegenomen. Er is geen rekening gehouden met eventuele energie die nodig is voor het verbreken van de band van ammonia en water uit het struviet.

TABEL 3 ENERGIEHUISHOUDING IN HET GEVAL VAN LAGE UITLAATGASDRUK

	Energie [kJ/kg]	Energie [kJ/kg NH ₃]
Beschikbaar uit ammonia/waterdamp (excl. condenseren)	4.655	18.622
Beschikbaar uit ammonia/waterdamp (incl. condenseren)	6.346	25.386
Elektrisch vermogen (netto)	2.466	9.865
Warmte beschikbaar voor Struviet	3.290	13.161
Totaal	5.756	23.026

TABEL 4

ENERGIEHUISHOUDING IN HET GEVAL VAN HOGE UITLAATGASDRUK

	Energie [kJ/kg]	Energie [kJ/kg NH ₃]
Beschikbaar uit ammonia/waterdamp (excl. condenseren)	4.655	18.622
Beschikbaar uit ammonia/waterdamp (incl. condenseren)	6.350	25.402
Elektrisch vermogen (netto)	2.136	8.545
Warmte beschikbaar voor Struviet	3.615	14.460
Totaal	5.751	23.005

Tabel 3 en tabel 4 geven de energiehuishoudingen aan voor beide gevallen. Het verschil tussen de gehaalde vermogens- en warmtestromen uit het ammonia/waterdamp mengsel komt door de verschuiving van elektrische energie naar warmte. Dit is terug te vinden in het elektrische en warmterendement van beide installaties (tabel 5 en tabel 6).

TABEL 5: RENDEMENT BIJ LAGE DRUK VAN UITLAATGAS

Bruto elektrisch rendement	55%
Netto elektrisch rendement	53%
Warmterendement	72%
Totale rendement (o.b.v. verbrandingswaarde)	92%
Totale rendement (o.b.v. stookwaarde)	125%

TABEL 6: RENDEMENT BIJ HOGE DRUK VAN UITLAATGAS

Bruto elektrisch rendement	55%
Netto elektrisch rendement	46%
Warmterendement	78%
Totale rendement (o.b.v. verbrandingswaarde)	91%
Totale rendement (o.b.v. stookwaarde)	124%

PROCESPARAMETERS ONTWERP

AFBEELDING 14	SAMENSTELLING STROMEN REJECTIEWATERVERWERKING CASE RWZI 60.000	ίE
---------------	--	----

				DS stikstof				fos	faat					
stroom	omschrijving	debiet		totaal	MAP	MgNaP	NH4	vast	amm	ionia	P04	vast	Т	pН
		m3/d	%	kg/d	kg/d	kg/d	kg N/d	kg N/d	kg N/d	% N	kgP/d	kgP/d	С	
1	Rejectiewater	150					180				60		10	7.5
2	- idem gefilterd	150					180				60		10	7.5
3	- idem na voorbeluchting	150					180				60		10	8.3
4	Aflaat SR	124					36				2		11	8.5
5	Totaal effluent	150	0%	43	- 30		43	2			3	4	11	8.5
6	Slibaflaat SR	39	10%	4242	2970		11	169			1			
7	Struviet na indikking	15	25%	4242	2970		5	169			0	375	15	8.5
8	- idem na WW	15	25%	4242	2970		5	169			0	375	62	8.5
9	Effluent SDR	15	27%	4448	742	2433	12	42					90	11
10	Struviet retour SR	13	27%	3818	636	2089	10	36						11
11	Struviet Spui	2	27%	630	105	345	2	6			0	53		11
12	Damp SDR uit	5503							127	3%	0			
14	Reflux	2												
15	Stripflow	3543												
16	Voeding SOFC	0.7							127	19%				12?

AFBEELDING 15 SAMENSTELLING STROMEN REJECTIEWATERVERWERKING CASE RWZI 300.000

			DS					stikstof fo				fosfaat		
stroom	omschrijving	debiet		totaal	MAP	MgNaP	NH4	vast	amm	onia	PO4	vast	Т	pH
		m3/d	%	kg/d	kg/d	kg/d	kg N/d	kg N/d	kg N/d	% N	kgP/d	kgP/d	С	
1	Rejectiewater	500					600				150		10	7,5
2	 idem gefilterd 	500					600				150		10	7,5
3	- idem na voorbeluchting	500					600				150		10	8,3
4	Aflaat SR	428					185				6		11	8,5
5	Totaal effluent	500	0%	122	85		214	5			8	11	11	8,5
6	Slibaflaat SR	110	10%	12081	8457		47	483			2			
7	Struviet na indikking	44	25%	12081	8457		19	483			1	1069	15	8,5
8	- idem na WW	44	25%	12081	8457		19	483			1	1069	75	8,5
9	Effluent SDR	44	26%	12666	2112	6929	35	121					90	11
10	Struviet retour SR	38	26%	11105	1852	6076	30	106						11
11	Struviet Spui	6	26%	1560	260	853	5	15			0	132		11
12	Damp SDR uit	15670							362	3%	0			
14	Reflux	16												
15	Stripflow	10001												
16	Voeding SOFC	2,1							362	19%				12?

AFREFLOINC 16	CAMENCTELLING CEROMEN REJECTIEWATERVERWERVING CACE 000 00015
AFBEELDING 10	SAMENSIELLING SIKUMEN REJECTIEWATERVERWERKING CASE 900.0001E

				DS stikstof					fost	aat				
stroom	omschrijving	debiet		totaal	MAP	MgNaP	NH4	vast	amm	onia	P04	vast	Т	pН
		m3/d	%	kg/d	kg/d	kg/d	kg N/d	kg N/d	kg N/d	% N	kgP/d	kgP/d	С	-
1	Rejectiewater	1400					1680				560		10	7.5
2	- idem gefilterd	1400					1680				560		10	7.5
3	- idem na voorbeluchting	1400					1680				560		10	8.3
4	Aflaat SR	1159					339				23		11	8.5
5	Totaal effluent	1400	0%	400	280		404	16			28	35	11	8.5
6	Slibaflaat SR	360	10%	39596	27717		105	1582			7			
7	Struviet na indikking	144	25%	39596	27717		42	1582			3	3503	15	8.5
8	- idem na WW	144	25%	39596	27717		42	1582			3	3503	62	8.5
9	Effluent SDR	141	27%	41512	6922	22711	113	395					90	11
10	Struviet retour SR	119	27%	35630	5940	19494	95	339						11
11	Struviet Spui	22	27%	5882	982	3217	18	56			0	496		11
12	Damp SDR uit	51360							1186	3%	0			
14	Reflux	18												
15	Stripflow	33073												
16	Voeding SOFC	6.8							1186	19%				12?

OVERZICHT GETALLEN CASES

SR-SDR-SOFC RWZI 900.000 ie

				kosten	Aanna	mes		
				€/d				
Bedrijfsuren					8000	uur		
litilities								
Warmte nodig SDR	14 000 kWh/d							
Warmte productie SOFC	3.100 kWh th					warmte teru	Jawinnna	an SOFC
Extra Warmte SDR	10,900 kWh th						3	
Stoom	22 t/d		€	334	15	€/t stoom o	pgewekt V	VKK biogas
% van biogas	42%					wamteprod	uctie van t	biogas WKK
Koeling Condensor	3,200 kWh/d							-
	140 m3 effluent	delta T 20	€	140	1	€/m3 water	warmte w	isselaar
Blower VB en SR	2,400 m3/h	1920 kWh/d	€	211	0.11		5 m3/r	m2/h
Strip blower SR	1,200 m3/h	960 kWh/d	€	106	0.11	€/kWh		
Andere operationele kosten								
Onderhoud	3% investering		€	260				
Personeel	1 fte		€	110	40	k€/j/fte		
Chemicalien								
Antischuim SR	14.0 l/d	10 ppm	€	70	5	€/I		
Antischuim SDR	1.2 l/d	10 ppm	€	6	5	€/I		
Mg(OH) ₂	900 ka/d	1.25 mol/mol P	, €	450	0.5	€/ka		
Loog 50%	7 800 kg/d	1 mol loog /	(€	1 872	0.24	€/ka		
Totaal Operationele kosten	r,ooo ngra	i monoog,	f	3 559	0.21	neriaar	€	1 186 000
			C	0,000		por juur	C	1,100,000
Opbrengsten								
Energie SOFC	2,925 kWh/d		€	322	0.11	€/kWh		
Stikstof verwijdering aerob	1,068 kg N/d		€	294	0.28	€/kg/N		2,5 kWh/kg N
IJzerchloride	5,200 kg/d	1.1 Me:P	€	780	0.15	€/kg ijzerch	loride	
Slib prod./t ijzerchloride	0.4							
Minder slib	2.1 t/d	6% van totaal	€	832	400	€/ton ds	_	
Totaal Opbrengsten			€	2,228		per jaar	€	743,000
Investeringen								
Voorbeluchting	700 m3		€	300,000				
Dosering anti schuim	2 x		€	12,500				
MgOH aanmaak	900 kg/d		€	50,000				
Struvietreactor	762 m3		€	375,000				
Loogopslag	110 m3		€	62,500				
Con. opslag 2x +bezinking	123 m3		€	312,500				
SOFC	122 kWh		€	1,400,000				
SDR	38 m3		€	500,000				
Luchtblower	2,400 m3/h		€	31,250				
4 Verdringerpompen	80 m3/h		€	125,000				
		subtotaal	€	3,168,750				
Totaal investeringen			€	3,168,750				
afschrijving				15				
Rente			_	5.0%				
Annuïteit			€	300,699				
Besparing per jaar			€	443,636-				
Kosten stikstofverwiidering								
Operationele kosten				3.33	€/kgN			
- inclusief baten				1.25	€/kgN			
- inclusief investering				2.09	€/kgN			

SR-SDR-SOFC RWZI 300.000 ie

					kosten	Aanna	mes		
					€/d				
Bedrijfsuren						8000	uur		
Utilities									
Warmte nodig SDR	5,000 kWh/d								
Warmte productie SOFC	1,100 kWh th						warmte teru	ugwinnng	van SOFC
Extra Warmte SDR	3,900 kWh th							0 0	
Stoom	8 t/d			€	119	15	€/t stoom o	pgewekt V	VKK biogas
% van biogas	43%						wamteprod	uctie van l	biogas WKK
Koeling Condensor	1,100 kWh/d								U
5	50 m3 effluent of	delta T	20	€	50	1	€/m3 water	warmte w	isselaar
Blower VB en SR	900 m3/h	720	kWh/d	€	79	0.11		5 m3/r	m2/h
Strip blower SR	400 m3/h	320	kWh/d	€	35	0.11	€/kWh		
Andere operationele kosten									
Onderhoud	3% investering			€	151				
Personeel	1 fte			€	110	40	k€/j/fte		
Chemicalien									
Antischuim SR	5.0 l/d	10	mag	€	25	5	€/I		
Antischuim SDR	0.4 l/d	10	maa	€	2	5	€/I		
Mg(OH)	300 kg/d	1 25	mol/mol P	£	150	0.5	€/kg		
Loog 50%	2 800 kg/d	1.20	mol loog /	e	672	0.0	E/kg		
Total Operationals kesten	2,000 kg/u		Inor loog /i	-	1 202	0.24	e/ky	6	464.000
Totaal Operationele Kosten				£	1,393		per jaar	£	464,000
Opbrengsten									
Energie SOFC	1,045 kWh/d			€	115	0.11	€/kWh		
Stikstof verwijdering aerob	382 kg N/d			€	105	0.28	€/kg/N		2,5 kWh/kg N
IJzerchloride	1,800 kg/d	1.1	Me:P	€	270	0.15	€/kg ijzerch	nloride	
Slib prod./t ijzerchloride	0.4								
Minder slib	0.7 t/d	6%	van totaal	€	288	400	€/ton ds		
Totaal Opbrengsten				€	778		per jaar	€	259,000
Investeringen									
Voorbeluchting	250 m3			€	187,500				
Dosering anti schuim	2 x			€	12,500				
MgOH aanmaak	300 kg/d			€	50,000				
Struvietreactor	272 m3			€	250,000				
Loogopslag	40 m3			€	31,250				
Con. opslag 2x +bezinking	44 m3			€	187,500				
SOFC	44 kWh			€	700,000				
SDR	14 m3			€	343,750				
Luchtblower	900 m3/h			€	12,500				
4 Verdringerpompen	30 m3/h			€	62,500				
5 1 1			subtotaal	€	1,837,500				
Totaal investeringen			-	€	1,837,500				
ofcobribing					15				
Ponto					5 O04				
Appuïtoit			-	F	17/ 270				
Annunen				£	174,370				
Besparing per jaar				€	205,157-				
Kosten stikstofverwijdering									
Operationele kosten					3.65	€/kgN			
 inclusief baten 					1.61	€/kgN			
 inclusief investering 					2.98	€/kgN			

SR-SDR-SOFC RWZI 60.000 ie

					kosten		Aannames			
Bedrijfsuren						C/U	8000	uur		
Utilities										
Warmte nodig SDR	1,500	kWh/d								
Warmte productie SOFC	300	kWh th						warmte ter	ugwinnng va	an SOFC
Extra Warmte SDR	1,200	kWh th								
Stoom	2.34	t/d			€	35	15	€/t stoom o	opgewekt W	KK biogas
% van biogas	40%							wamteprod	luctie van bi	iogas WKK
Koeling Condensor	319	kWh/d								
	14	m3 effluent d	lelta T	20	€	14	1	€/m3 water	r warmte wis	sselaar
Blower VB en SR	260	m3/h	208	kWh/d	€	23	0.11		5 m3/m	12/h
Strip blower SR	130		104	kWh/d	€	11	0.11	€/kWh		
Andere operationele kosten										
Onderhoud	3%	investering			€	79				
Personeel	0.5	fte			€	60	40	k€/j/fte		
Chemicalien										
Antischuim SR	1.5	l/d	10	ppm	€	8	5	€/I		
Antischuim SDR	0.1	l/d	10	ppm	€	1	5	€/I		
Mg(OH) 2	95	kg/d	1.25	mol/mol P	€	47	0.5	€/kg		
Loog 50%	800	kg/d	1	mol loog /	€	192	0.24	€/kg		
Totaal operationele kosten					€	470		per jaar	€	157,000
Opbrengsten										
Energie SOFC	310	kWh/d			€	34	0.11	€/kWh		
Stikstof verwijdering	110	kg N/d			€	33	0.3	€/kg/N		
IJzerchloride	550	kg/d	1.1	Me:P	€	83	0.15	€/kg ijzerc	hloride	
Slib prod./t ijzerchloride	0.4									
Minder slib	0.2	t/d	5%	van totaal	€	88	400	€/ton ds	_	
Totaal Opbrengsten					€	238		per jaar	€	79,000
Investeringen										
Voorbeluchting	75	m3			€	62,500				
Dosering anti schuim	2	х			€	12,500				
MgOH aanmaak	95	kg/d			€	50,000				
Struvietreactor	82	m3			€	100,000				
Loogopslag	12	m3			€	15,000				
Con. opslag 2x +bezinking	13	m3			€	87,500				
SOFC	13	kWh			€	450,000				
SDR	4	m3			€	125,000				
Luchtblower	300	m3/h			€	18,750				
4 Verdringerpompen	10	m3/h			€	43,750				
				subtotaal	€	965,000				
Totaal investeringen					€	965,000				
afschrijving						15				
Rente						5.0%				
Annuïteit					€	91,574				
Besparing per jaar					€	77,462-				
Kosten stikstofverwijdering										
Operationele kosten						4.11	€/kgN			
- inclusief baten						2.03	€/kgN			
 inclusief investering 						4.43	€/kgN			

SOFC TOEPASSING MET BIOGAS

Vooral de manier van isoleren en concentreren van ammoniak uit rejectiewater door struviet precipitatie en struvietdestructie maken het proces economisch en ook technologisch (laag rendement) minder aantrekkelijk. Ammoniak omzetten in een solid oxide fuel cell lijkt echter aantrekkelijk doordat:

- de gevoeligheid van de een SOFC voor verontreinigingen in een ammonia oplossing gestript uit rejectiewater redelijk positief zijn (kunnen worden verwijderd met actief kool);
- de prijs van een SOFC vermoedelijk snel zal dalen;
- ammonia redelijk verdund kan worden gevoed aan een SOFC.

Door strippen en rectificeren van ammonium uit een geconcentreerde rejectiewaterstroom kan een ammoniastroom worden gewonnen die als voeding kan dienen voor de SOFC.

Inmiddels zijn verschillende toepassingen van de SOFC op biogas in ondrzoek (Wärtsilä, Fraunhofer,). Hierbij wordt biogas na reiniging (vaak een actiefkoolfliter) rechtstreeks gevoed aan een SOFC. Het grote voordeel hiervan is het hogere energierendement (50%) dat hierbij gehaald kan worden in vergelijking met een conventionele gasmotor.

Op het moment dat processtromen (slib) op een RWZI anaeroob worden behandeld ontstaat hierbij biogas en ook vaak een stroom met hoge nutriënt gehaltes. Door biogas in een SOFC te gaan verwerken ontstaat de mogelijkheid om ook ammonia in een SOFC te verwerken. De warmte die hierbij gegenereerd wordt kan worden toegepast om ammoniak uit de inhoud



van de anaerobe reactor te strippen en daarnaast de reactor te verwarmen.

AFBEELDING 17 OPZET BIOGAS/AMMONIA GEVOEDE SOFC

TESTEN SOFC MET AMMONIAK EN BIOGAS

STACK EXPERIMENT WITH REFORMED BIOGAS AND NH₃

This experiment on biogas and ammonia is to demonstrate that a stack is capable to operate on this fuel. The flows for stack experiment on biogas and ammonia stack are given in 5.1.

Anode	vol frac	Vol flow [nL/min]
CH ₄	5,60%	0,6100
CO ₂	11,48%	1,2500
N ₂	0,00%	0,0000
02	0,00%	0,0000
H ₂ 0	4,35%	0,4736
NH ₃	17,50%	1,9062
H ₂	45,91%	5,0000
CO	15,15%	1,6500
Total	100%	10,8898

TABLE 01 REFORMED BIOGAS AND AMMONIA STACK EXPERIMENT

For the Nernst equation of this composition all the fuels needs to be evaluated. Carbon monoxide and methane are also fuels and needs to be included in the Nernst equation. Via steam reforming the methane is reformed into carbon monoxide and hydrogen, the ammonia is decomposed into nitrogen and hydrogen and the carbon monoxide is assumed to completely reform into carbon dioxide and hydrogen according to the water gas shift reaction. All of the following reactions are assumed to be completely reformed into its products at the inlet of the stack.

$2NH_3 \rightarrow N2 + 3H_2$	Eq. Eq.	0-1 0-2
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$		
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Eq.	0-3

With the total amount of hydrogen the Nernst voltage is calculated. The volume flows for this voltage are given in Bijlage 7. The Nernst voltage for this experiment is given in 5.4.

$$V_{nernst} = V^{0} + \frac{R^{mol} \cdot T}{n \cdot F} \cdot ln \left[\frac{y_{H_{2}} \cdot y_{O_{2}}^{0.5}}{y_{H_{2}O}} \left(\frac{P}{P_{0}} \right)^{0.5} \right] = 1.024 \, Volt$$
 Eq. 0-4

Results stack experiments with reformed biogas + ammonia mixture.

afbeelding 19 shows the performance of the stack on a mixture biogas with ammonia. For 4 hours the stack was running without any problems. Some problems occurred after a while and the stack is shut down for safety reasons.





The conclusion of this experiment is that the stack is capable to run on this composition. The voltage is steady and the degradation in not seen after 5 hours. A long term experiment on this mixture should be done to have long term conclusions.

Possibly solid carbon is formed in the preheaters. This carbon could be dragged into the stack, what could have an influence on the performance of the stack.

The stack efficiency for the experiment on biogas with ammonia is 63%



2 COMPRES

SIT 12 DH

1-10 BUTER 25 M

H E A

°°°°

1

ŝ

X

2

0/BRIN

r-i 5-20nd/h Centrtfugaalpenp

000000

0000

0000

르

SACTOR BETAKE

Q

10,00

.

CH COMPRESSIO

0,891

12 DOGEND

14

PHI POP

Ę t⊳

FEMALIA NUMBER

12

ş

110 110

a pitta unit hi

5

P-7 SUB ZUIGHT

LUGHT F1

1-6 VAT 2 10

BIJLAGE 10

55

11 gpH Ж

ž

NULLAD

HIPE scrubber

PP sorubber

EINDNOTEN

- 1 P.Luimes, B. Hooiveld K.Hemmes, 2009. Ammonium afvalstof, grondstof en/of duurzame Brandstof, Provincie Groningen
- 2 M.I.H. Bhuiyan, D.S.Mavinic, and F.A. Koch, 2008. *Thermal decomposition of struvite and its phase transition*. Chemosphere 70: 1347-1356.
- 3 A.K. Sarkar, 1991. Hydration/dehydration characteritics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems. Journal of Materials Science 26: 2514-2518.
- 4 R.L. Frost, M.L. Weier and K.L. Erickson, 2004. *Thermal decomposition of struvite. Implications for the decomposition of kindey stones.* Journal of thermal Analysis and Calorimetry, 76: 1025-1033.
- 5 S. He, Y. Zhang, M. Yang, W. Du and H. Harada, 2007. Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate. Chemosphere, 66: 2233-2238.
- 6 S. Sugiyama, M. Yokoyama, H. Ishizuka, K.-I. Sotowa, T. Tomida, N. Shigemoto, 2005. *Removal of aqueous ammonium with magnesium phosphates obtained from the ammonium-elimination of magnesium ammonium phosphate.* Journal of Colloid and Interface Science 292: 133-138.
- 7 http://www.hymove.nl/nl/techniek/de-brandstofcel/
- 8 www.envimac.de/index.php?id=30&L=1 www.esamilieu.nl, www.rvtpe.de
- 9 Olga A. Marina, Christopher A. Coyle, Edwin C. Thomsen, Gregory W. Coffey, Carolyn D. Nguyen, Larry R. Pederson, SECA Coal- Based Systems Core Research: Anode Reactions in Coal-Derived Fuels, DOE, PNNL-17745
- 10 Mingjia Zhi, Xinqi Chen, Harry Finklea, Ismail Celik, Nianqiang Q.Wu^{*}, Electrochemical and microstructural analysis of nickel-yttria-stabilized zirconia electrode operated in phosphorus-containing syngas, Journal of Power Sources 183 (2008).
- 11 Olga A Marina, Larry R Pederson, Danny J Edwards, Chris W Coyle, Jared Templeton, Mark Engelhard, Z Zhu. SOFC Operation on Hydrogen and Coal Gas in the Presence of Phosphorus, Arsenic and Sulfur Impurities. 8th Annual SECA Workshop, San Antonio, TX, August 9, 2007
- 12 G. Krishnan et al, Effect of Coal Contaminants on Solid Oxide Fuel System Performance and Service Life, SRI Project No. P16935, December 2008.
- 13 J.P. Trembly, R.S. Gemmen, D.J. Bayless, The effect of coal syngas containing HCl on the performance of solid oxide fuel cells: Investigations into the effect of operational temperature and HCl concentration, J. of Power Sources 169 (2007)

- 14 JianEr Bao*, Gopala N. Krishnan, Palitha Jayaweera, Jordi Perez-Mariano, Angel Sanjurjo, Effect of various coal contaminants on the performance of solid oxide fuel cells: Part I. Accelerated testing, J. of Power Sources 193 (2009)
- 15 H. van Zalen, 2012, Optimization of a fuel cell system running on ammonia from a wastewater treatment, Delft University of Technology
- 16 STOWA 2011-24 Fosfaatterugwinning in communale afvalwaterzuiveringsinstallaties
- 17 http://www.greentechmedia.com/articles/read/bloom-update
- 18 http://www.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-031711-10055/unrestricted/Bloom_ Box_IQP_Report_altogether.pdf
- 19 Carl-Erik Sandström, Matti Noponen, Tero Hottinen; *WFC20 Biogas Unit Operation Wärtsilä*, product Centre Ecotech Biogas Workshop, Lund 21st June 2011
- 20 Stowa; Fosfaatterugwinning in communale afvalwaterzuiveringsinstallaties 2011 24
- 21 Wigant et al.2009. Duurzame deelstroom behandeling voor stikstofverwijdering op RWZI heeft de toekomst. H2O-10 2009
- 22 Wilsenach, J.A., and Van Loosdrecht, M.C.M.Effects of separate urine collection on advanced nutrient removal processes, (2004), Environmental Science and Technology, 38(4) 1208 1215.