

# Mest als waardevolle grondstof

## Enkele technologische opties

Dit rapport is in opdracht van InnovatieNetwerk opgesteld door:  
Prof.dr. J. Sanders, Wageningen UR  
Ir. J.H. van Kasteren (redactie)

Projectleider InnovatieNetwerk:  
Dr.ir. J.G. de Wilt

Dit rapport is opgesteld in het kader van het thema  
'Duurzaam Ondernemen', concept 'Markt voor mest'.



Postbus 19197  
3501 DD Utrecht  
tel.: 070 378 56 53

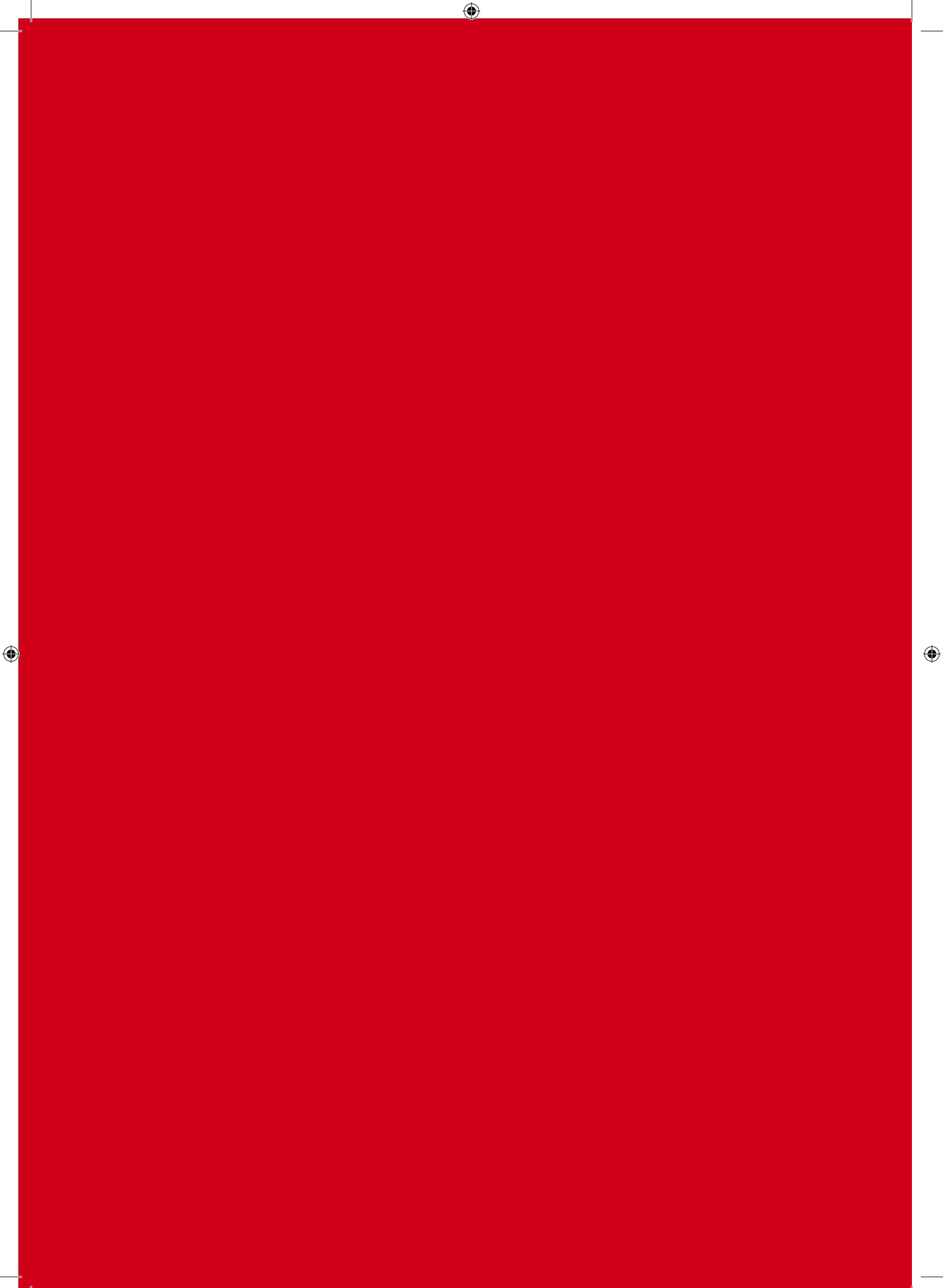
[www.innovatienetwerk.org](http://www.innovatienetwerk.org)

Het ministerie van LNV nam het initiatief tot en financiert InnovatieNetwerk.

ISBN: 978 – 90 – 5059 – 419 – 6

Overname van tekstdelen is toegestaan, mits met bronvermelding.

Rapportnr. 10.2.233, Utrecht, april 2010.



# Voorwoord

De problematiek van de mestoverschotten is de afgelopen 25 jaar zeer hardnekkig gebleken. De oplossingen werden tot nu toe vooral gezocht in vermindering van de aanvoer via veevoer, en in de distributie naar gebieden met een relatief tekort. Daarmee zijn weliswaar resultaten geboekt, maar door de aanscherping van de milieuregels is het mestoverschot zeker niet verdwenen.

Is het mogelijk om van mest een waardevol product te maken in plaats van een afvalproduct? In dit rapport wordt een eerste poging gedaan om de waarde van mest te verhogen door verschillende producten te maken met een positieve opbrengst. Daarbij is gekeken naar het groot-schalig benutten van de in mest aanwezige energie en minerale meststoffen (N, P, K). Ook zijn enkele mogelijkheden geschetst voor de productie van chemicaliën uit mest.

We staan nog maar aan het begin van de ontwikkeling van allerlei raffinageprocessen voor mest die zullen leiden tot interessante marktproducten. Deze perspectiefwijziging wordt door voorlopers als een reële kans gezien, vooral vanwege de geleidelijke uitputting van fossiele bronnen voor energie en fosfaat. Ook de beprijzing van CO<sub>2</sub>-uitstoot via verhandelbare emissierechten brengt mest als bron van energie en meststoffen in een gunstige positie ten opzichte van de huidige fossiele energiebronnen en kunstmest. Daarnaast is het van belang om ook producten uit mest te ontwikkelen die buiten deze traditionele markten kunnen worden afgezet.

InnovatieNetwerk brengt binnenkort een rapport uit over de mogelijkheden om markten te creëren voor grondstoffen uit mest. Daarbij ligt de focus op de 'market pull' om zo de technologische mogelijkheden ook daadwerkelijk te kunnen realiseren.

Dr. G. Vos,  
Directeur InnovatieNetwerk





# Inhoudsopgave

## Voorwoord

## Samenvatting 1

## 1. Doorbraakoptie I: Droge mest 5

1.1	Technologie	6
1.2	Alternatief A: Met behoud van organische stof	6
1.3	Alternatief B: Met omzetting van organische stof in biogas	8
1.4	Afzet	9
1.5	Kosten/opbrengsten	9
1.6	Implementatietraject	9
1.7	Belemmeringen	10

## 2. Doorbraakoptie II: Chemicaliën uit mest 13

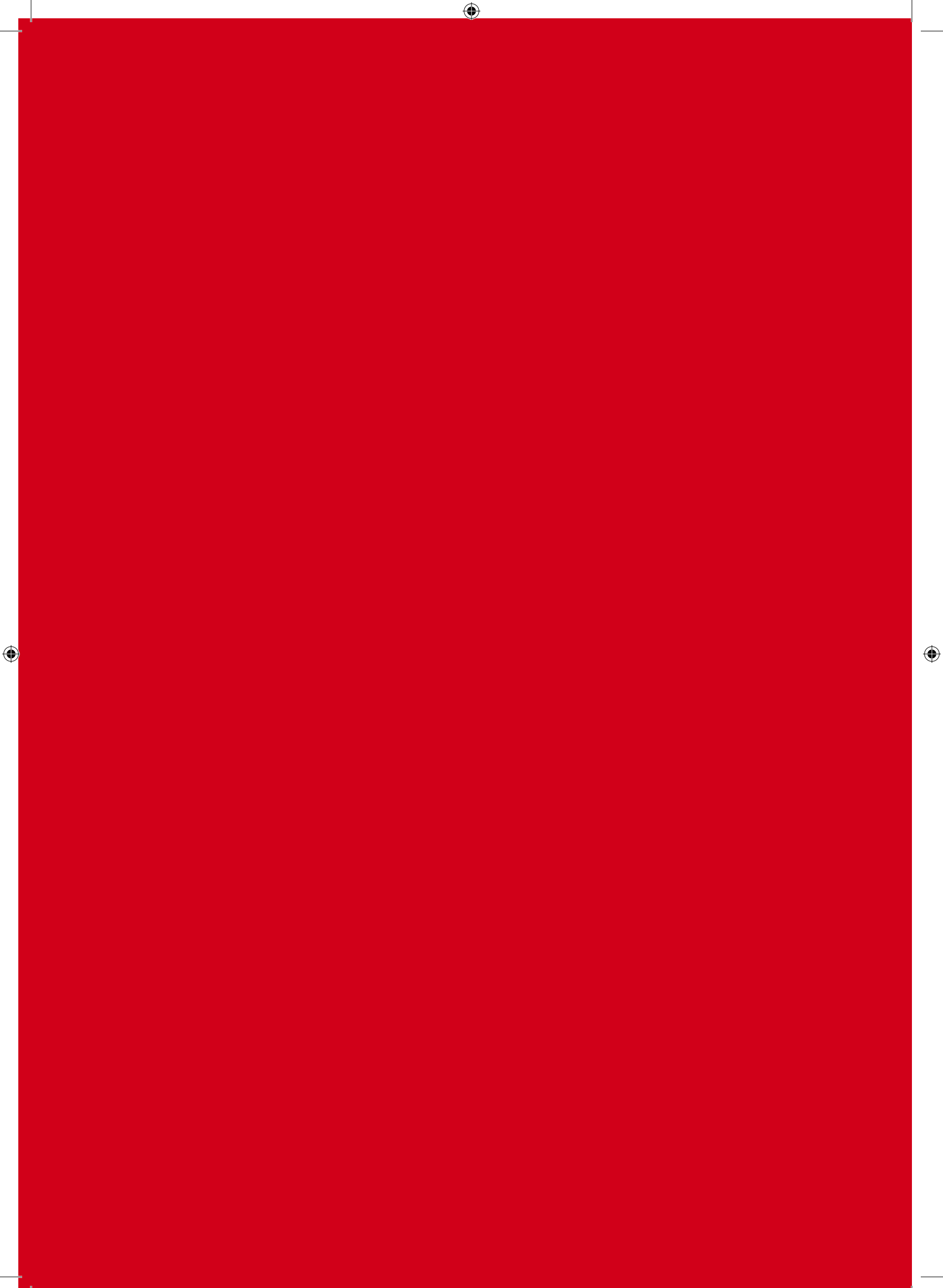
2.1	Alternatief A: Cyanophycine uit varkensdrijfmest	14
2.2	Alternatief B: Fumaarzuur uit rundermest	15
2.3	Belemmeringen	17

## 3. Doorbraakoptie III: Kunstmest uit mest 19

3.1	Alternatief A: Magnesiumoxide rechtstreeks vervangen door magnesiumchloride	20
3.2	Alternatief B: Magnesiumchloride bij covergisting	21
3.3	Afzetmogelijkheden	22
3.4	Implementatietraject	23
3.5	Belemmeringen	23

## Referenties 25

## Summary 27





# Samenvatting

## Rechtstreekse droging van mest

Mest bestaat grotendeels uit water, waardoor de waarde en verwerkbaarheid relatief laag is. In Nederland bestaat een overschot aan laagwaardige restwarmte uit de industrie, bijvoorbeeld bij elektriciteitscentrales. Deze restwarmte kan worden benut om mest te drogen, zodat een waardevoller product ontstaat. Uitvoering van het droogproces kan centraal gebeuren in de buurt van een grote elektriciteitscentrale, bijvoorbeeld in de Eemshaven of in Rotterdam. Om dit enigszins rendabel te kunnen doen, moeten we uitgaan van 200 bedrijven die samen circa 800.000 ton mest leveren. Het gedroogde product kan worden verscheept naar landen waar de mineralen oorspronkelijk vandaan komen. Een alternatief is om de mest te gebruiken als brandstof voor de elektriciteitscentrale door deze te vergassen. De mineralen kunnen daarna alsnog geëxporteerd worden naar de voerleverende landen om de kringloop te sluiten.

## Drogen van mest met behulp van zeolieten

De mest kan ook kleinschaliger worden gedroogd met zeolieten. Zeoliet is een poreus, hygroscopisch (= wateraantrekkend) materiaal dat ongeveer een kwart van zijn volume aan water kan opnemen. De snelheid waarmee dat gebeurt, is afhankelijk van de temperatuur (30-50 °C) en ligt in de orde van enkele seconden. In principe is het mogelijk om mest en zeolietkorrels van elkaar te scheiden en het opgenomen water te regenereren door de korrels te verhitten.

## Chemicaliën uit mest

Via fermentatie kunnen uit mest zeer uiteenlopende stoffen gemaakt worden. Een goede mogelijkheid is de productie van cyanophycine, een polymeer dat als uitgangsmateriaal kan dienen voor de productie van verf en nylon (alternatief A). Cyanophycine is een interessante grondstof voor de chemische industrie, omdat het veel stikstof bevat, hetgeen gunstig is voor de productie van een aantal chemicaliën. Een tweede potentiële kandidaat is fumaarzuur, dat omgezet kan worden in barnsteenzuur, een grondstof voor plastic (Alternatief B). Daarbij ontstaan aanzienlijke hoeveelheden chitine dat wordt gebruikt in de waterzuivering als coating voor plantenzaden of als absorptiemateriaal. De productie van fumaarzuur en chitine omvat een aantal stappen, die afzonderlijk voor een deel goed bekend zijn, maar in combinatie nog niet op grote schaal zijn beproefd.

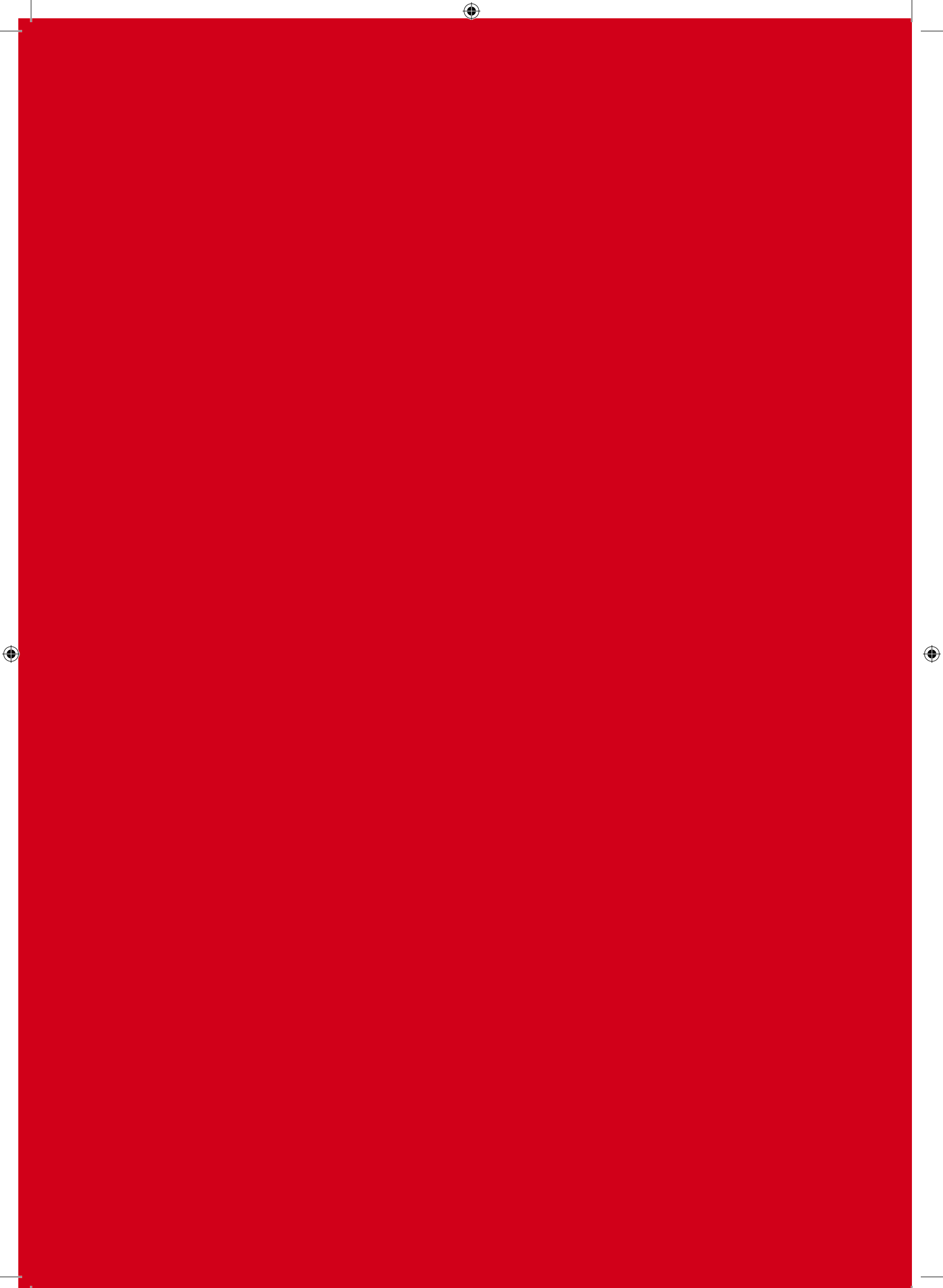
## Fosfaat als kunstmestvervanger

Enkele bedrijven en waterzuiveraars beschikken over een struvietreactor om fosfaat uit de afvalwaterstroom te verwijderen en om te zetten in struviet, dat als meststof wordt gebruikt. Voor de vorming van struviet wordt magnesiumoxide ( $MgO$ ) gebruikt. Een bruikbaar alternatief is magnesiumchloride  $MgCl_2$ , dat met veel minder energie kan worden geproduceerd.  $MgCl_2$  kan direct worden gewonnen uit zoutlagen in de regio Veendam. De waterige reststroom bevat chloride-ionen. Dat betekent dat deze reststroom vooral moet worden gebruikt als meststof bij gewassen die tolerant zijn voor chloride-ionen, zoals gras. Omdat zeker de helft van het Nederlandse landbouwareaal uit gras bestaat, lijken er voldoende afzetmogelijkheden. De productie van struviet kan ook op een slimme manier worden gecombineerd met covergisting van mest en agrarische reststromen.

Een drievoudig voordeel kan behaald worden door verzuurde mest af te zonderen en in temperatuur te verhogen tot  $95\text{ }^{\circ}C$ , of zelfs hoger tot  $110\text{ }^{\circ}C$ . Het eerste voordeel is dat het fosfaat sneller in oplossing gaat. Het tweede voordeel is dat de (hemi)cellulose ontsloten wordt en zal bijdragen tot de vorming van extra biogas. Het derde voordeel is dat de mest gehygiëniseerd wordt bij de hoge temperatuur en wellicht als kunstmest mag worden afgezet.

Voor elk van de genoemde opties geeft dit rapport een indicatie van kosten en baten. Vooral de baten zijn nog moeilijk in te schatten, omdat de toekomstige waarden van de producten, zoals biogas, elektriciteit, chemische producten, met grote onzekerheden is omgeven.





# I.

## Doorbraakoptie I: Droge mest

Nederland heeft warmte over. Industriële processen en (decentrale) productie van elektriciteit leveren warmte. Laagwaardige warmte waar je niet zo heel veel mee kunt doen behalve huizen en gebouwen in de directe omgeving verwarmen. Omdat er meestal niet veel huizen staan op bedrijventerreinen en op het platteland, gaat een groot deel van die laagwaardige warmte de lucht in of wordt via koelwater op het oppervlaktewater geloosd.

Nederland heeft ook mest over. Uit verre landen worden agrarische producten geïmporteerd, verwerkt tot mengvoer en gevoerd aan varkens, kippen en koeien. Het mengvoer wordt nog niet efficiënt benut: naast vlees, eieren en melk worden de aangevoerde nutriënten ook omgezet in mest en dragen daardoor bij aan de milieubelasting door de landbouw.

Om een idee te geven van de hoeveelheden: een vleesvarken produceert tijdens zijn leven (acht maanden) ongeveer een kubieke meter mest. Met 20 miljoen vleesvarkens die per jaar in Nederland worden gefokt, loopt dat aardig op. De Nederlandse kippen produceren gezamenlijk 1,4 miljoen ton mest. Daarvan wordt inmiddels ongeveer een derde benut als brandstof voor het opwekken van elektriciteit in de BioMassaCentrale Moerdijk (270.000 megawattuur). Voldoende om een kleine 80.000 huishoudens van elektriciteit te voorzien. De Nederlandse runderen ten slotte produceren circa 40 miljoen m<sup>3</sup> mest. Het grootste deel daarvan is plaatsbaar op de eigen weilanden. Door een herziening van de mestwetgeving echter wordt de plaatsingsruimte voor rundermest kleiner, waardoor het mestoverschot in Nederland toeneemt.

De in Nederland geproduceerde dierlijke mest bestaat voor het overgrote deel uit water, voor een klein deel uit organische stof en voor een nog kleiner deel uit de nutriënten stikstof (N), fosfor (P) en kalium (K) in allerlei verbindingen. Zowel de organische stof als de nutriënten zijn waardevol – respectievelijk als brandstof en als meststof. De productie van ammoniak uit aardgas kost veel energie, en fosfaat is een eindige grondstof gebleken. Het water is voornamelijk ballast die het transport en de verwerking van mest kostbaar maakt.

Doorbraakoptie I schetst een nieuwe manier om mest te drogen met behulp van de overtollige warmte uit industriële processen en een bijzondere kleisoort – zeoliet – die heel efficiënt water opneemt en weer afstaat.

## 1.1 Technologie

Zeoliet is een poreus, hygroscopisch (= wateraantrekkend) materiaal dat ongeveer een kwart van zijn volume aan water kan opnemen. De snelheid waarmee dat gebeurt, is afhankelijk van de temperatuur (30-50 °C) en ligt in de orde van enkele seconden. In principe is het mogelijk om mest en zeolietkorrels van elkaar te scheiden en het opgenomen water te regenereren door de korrels te verhitten tot circa 300 °C. Bijvoorbeeld door het aftrappen van hete stoom van een elektriciteitscentrale. Bij een reguliere centrale gaat dat iets ten koste van het rendement. Een betere optie is om de regeneratie te koppelen aan afvalverbranding (met elektriciteitsopwekking), omdat de rookgassen van zo'n centrale toch moeten afkoelen om ze te kunnen zuiveren.

## 1.2 Alternatief A: Met behoud van organische stof

Dierlijke mest wordt niet alleen gebruikt om het gehalte aan voedingsstoffen voor de plant (N, P en K) op peil te houden, maar ook als bodemverbeteraar. Daarbij worden de organische bestanddelen gedeeltelijk snel en gedeeltelijk langzaam verteerd door bodemorganismen. Ze vormen in feite de voeding voor het bodemleven, waarbij het langzaam verterende gedeelte bovendien bijdraagt aan het in stand houden van een goede fysische bodemstructuur.

Om de mest te drogen, wordt deze om te beginnen gescheiden in een dunne en een dikke fractie. Dat gebeurt mechanisch, bijvoorbeeld in een trommelscheider of over een zeefband. Eén kubieke meter varkensmest met een drogestofgehalte van 9 procent levert een dunne fractie op van 750 liter met een drogestofgehalte van circa 1 procent en een dikke fractie van 250 liter met een drogestofgehalte van circa 30 procent.

De dunne fractie bevat rond de 10 kilo 'snelle' stikstof ( $\text{NH}_3$ , ureum) per 750 liter, iets minder dan 1 kilo fosfaat ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), ongeveer 7 kilo kalium ( $\text{K}_2\text{O}$ ) en 5 kg lignocellulose. En 730 liter water dus. Gebruik ervan op het land spaart kunstmest uit. De dikke fractie (250 liter) heeft een gehalte aan droge stof van 30 procent en bevat 5 kilo 'langzame' stikstof, 6 kilo fosfaat, 2,5 kilo kalium, 55 kg lignocellulose en 180 liter water.

Het watergehalte in de dikke fractie (250 liter) kan nog verder worden teruggebracht door deze fractie te mengen met zeolietkorrels, bijvoorbeeld in een zwevend-bedreactor. Via warmtewisselaars wordt laagwaardige warmte de reactor ingevoerd om het mengsel van mest en zeoliet op te warmen tot 30 à 50 °C. Water wordt onttrokken aan de mest, waardoor het drogestofgehalte toeneemt van 30 tot circa 85 procent.

Een kubieke meter van de oorspronkelijke varkensmest levert naast de dunne fractie uiteindelijk 80 kilo droge mest op die circa 6 kilogram fosfaat bevat, benevens 2,5 kilogram kalium en 5 kilo stikstof, 55 kg lignocellulose en 12 liter water. De technologie kan zowel centraal als decentraal worden toegepast.

## 1.2.1 Centraal drogen

Uitvoering van het droogproces kan centraal gebeuren in de buurt van een grote elektriciteitscentrale, bijvoorbeeld in de Eemshaven of in Rotterdam. In dit geval begint het sommetje met 8 miljoen  $\text{m}^3$  mest. Op de boerderij wordt die gescheiden in een dikke en een dunne fractie. De dikke fractie (2 miljoen  $\text{m}^3$ ) wordt per schip vervoerd naar de centrale drooginstallatie bij de elektriciteitscentrale. Daar moet circa 1,4 miljoen  $\text{m}^3$  water verwijderd worden. Wat resteert, is 640 kton droge mest, die 48 kton fosfaat, 40 kton stikstof, 16 kton kalium en 440 kton lignocellulose bevat.

Het product kan worden verscheept naar landen waar de mineralen oorspronkelijk vandaan kwamen. Een alternatief is om de mest te gebruiken als brandstof voor de elektriciteitscentrale door deze te vergassen. De mineralen kunnen daarna alsnog geëxporteerd worden. Omdat Nederland via de grondstoffen voor veevoer veel nutriënten en organische stof importeert uit vooral ontwikkelingslanden, zou de export van droge mest naar die landen getuigen van een zekere symmetrie.

De energie welke in de lignocellulose opgesloten zit, bedraagt circa 8 PJ. Met die hoeveelheid kan ruim 100 MWh elektriciteit worden opgewekt. Voor het verwijderen van water uit de dikke fractie is een hoeveelheid warmte nodig die overeenkomt met de warmte die vrijkomt bij het opwekken van eveneens 100 MWh aan elektriciteit. In principe zou je de warmtekringloop dus kunnen sluiten en de hele elektriciteitscentrale op mest laten draaien. Probleem is wel dat bij vergassing/verbranding corrosieve stoffen vrijkomen die ketels en leidingen kunnen aantasten.

## 1.2.2 Decentraal drogen

De mest kan ook decentraal worden gedroogd met zeolieten. Wanneer we een jaarproductie van ongeveer twintig bedrijven ( $80.000 \text{ m}^3$ ) als basis nemen – een factor 100 minder dan in het voorbeeld van centraal drogen – dan heeft de dikke fractie een volume van circa  $20.000 \text{ m}^3$  en bevat deze  $13.600 \text{ m}^3$  water. Als we het water willen verwijderen over een periode van één jaar (zeg 7.500 uur vanwege onderhoud e.d.), dan betekent dit dat er circa  $1,75 \text{ m}^3$  per uur moet worden verwijderd. Daarvoor is 7 ton zeoliet nodig. Wanneer een cyclus van water onttrekken, regenereren van de zeoliet (dus water verwijderen bij hoge temperatuur) en afkoelen van de zeoliet tot  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  twee uur in beslag neemt, dan hebben we aan 14 ton zeoliet voldoende.

In een jaar tijd produceert de decentrale installatie dus 6.400 ton droge mest. Ofwel 480 ton fosfaat, 400 ton stikstof, 160 ton kalium en 4.400 ton lignocellulose Plus nog circa 960 ton water en andere componenten. Voor het drogen van de mest met zeolieten is ook laagwaardige warmte nodig van 30 tot  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Wordt de mest per vrachtwagen vervoerd, dan bedragen de kosten ongeveer 10 € per ton. Een goedkoper alternatief is transport per binnenschip. Nieuw is dat niet: tot in de twintigste eeuw werd mest uit Friesland per 'skûtsje' bij de veehouder opgehaald, overgeladen op tjalken voor de gevaarlijke tocht over de Zuiderzee en afgeleverd bij de tuinders en bollenboeren in Zuid- en Noord-Holland.

## 1.3 Alternatief B: Met omzetting van organische stof in biogas

Mede vanwege de Subsidieregeling Duurzame Energie wordt het economisch interessant om dierlijke mest, samen met gewasresten en reststoffen uit de voedingsmiddelenindustrie, om te zetten in biogas. Dat is een mengsel van circa 50-75 procent methaan ( $\text{CH}_4$ ), 25-40 procent kooldioxide ( $\text{CO}_2$ ), waterdamp en sporengassen. Met een aangepaste gasmotor kan biogas decentraal worden omgezet in elektriciteit en warmte. De elektriciteit wordt aan het net geleverd; de warmte verdwijnt in de meeste gevallen in de atmosfeer.

De overtollige warmte kan ook worden gebruikt om digestaat, het product dat overblijft na vergisting, te drogen. Evenals de mest in Alternatief A wordt ook het digestaat eerst gescheiden in een dunne en een dikke fractie. De dunne fractie met een drogestofgehalte van circa 1 procent kan via ultrafiltratie en osmose worden gesplitst in afvalwater dat op het riool kan worden geloosd en een vloeistof die voornamelijk stikstof en kalium bevat. Deze kan als vervanger van kunstmest worden ingezet.



De dikke fractie met een drogestofgehalte van circa 25 procent bevat vrijwel alle fosfaat en de voor de bacteriën in de vergister onverteerbare, vezelachtige delen – met name lignocellulose. De warmte die vrijkomt bij de productie van elektriciteit kan worden gebruikt om de dikke fractie verder te drogen met behulp van zeolieten tot een drogestofgehalte van 85 procent. Het hoge vezelgehalte maakt gedroogd digestaat bij uitstek geschikt als bodemverbeteraar.

## 1.4 Afzet

De dunne fracties van zowel volle mest als digestaat worden op of in de directe omgeving van de boerderij afgezet. Het geringe gehalte droge stof maakt transport over grotere afstanden buitengewoon onrendabel. Voordeel van de dunne, vloeibare fractie is dat de nog aanwezige nutriënten, met name stikstof, heel gericht kunnen worden toegediend.

De mest c.q. het digestaat dat met behulp van zeolieten is gedroogd, kan worden afgezet als duurzame brandstof voor de productie van elektriciteit en warmte. Hetzij in een speciale centrale zoals de BMC Moerdijk, hetzij als bijstook in een kolengestookte centrale. Een tweede optie is om mest c.q. digestaat te exporteren als bron van nutriënten en als bodemverbeteraar. In eigen land zijn onder meer bollentelers geïnteresseerd, vanwege de structuurverbeterende eigenschappen van droge mest en digestaat.

## 1.5 Kosten/opbrengsten

Transport en afzet van varkensmest kost de veehouder momenteel ongeveer 20 euro per kubieke meter. Drogen en opwaarderen van de mest kan die kosten drastisch terugdringen en mogelijk zelfs om laten slaan in een klein positief saldo, afhankelijk van de marktprijs van fosfaat, kalium en stikstof.

## 1.6 Implementatietraject

Het scheiden van mest c.q. digestaat in een dunne en een dikke fractie gebeurt al op praktijkschaal. Hetzelfde geldt voor het vergisten van mest en de productie van biogas respectievelijk elektriciteit, zowel centraal als decentraal. In het laatste geval gaat het vaak om enkele veehouders die gezamenlijk een vergistinginstallatie exploiteren. Vaak wordt de dikke fractie van digestaat extra gedroogd met warmte die vrijkomt bij de productie van elektriciteit.

Het gebruik van zeolieten om producten energie-efficiënt te drogen bij lage temperatuur heeft zich bewezen op laboratoriumschaal en in een proeffabriek van TNO. In de voedingsmiddelenindustrie kan het procedé de concurrentie met sproeidrogen aan, zowel economisch als energetisch. Zeoliet laat zich goed mengen met mest/digestaat. Bij verder opschalen van het proces is de beheersing van massastromen een punt van aandacht.

Vanwege zijn duurzame karakter is gedroogde mest/digestaat voor elektriciteitsproducenten een interessante brandstof, zeker omdat ze na 2013 hun CO<sub>2</sub>-emissierechten via het ETS (Emission Trading System) moeten kopen. Bij een prijs van 20 euro per ton CO<sub>2</sub> wordt het buitengewoon interessant om in ieder geval een deel van de fossiele brandstof te vervangen door duurzame biobrandstof. Anders dan bijvoorbeeld bio-ethanol uit maïs, concurreert deze biobrandstof niet rechtstreeks met voedselgrondstoffen – zeker niet als na vergassing fosfaat wordt teruggewonnen. De implementatie wordt vergemakkelijkt doordat er al de nodige ervaring is opgedaan met het gebruik van – in dit geval kippenmest – als brandstof voor elektriciteitsproductie.

## 1.7 Belemmeringen

De droogtechniek met zeolieten is weliswaar op de schaal van een proeffabriek aangetoond, maar de regeneratie van de zeoliet moet zowel op grote als kleine schaal verder worden uitgewerkt. De transportkosten vormen een belangrijke variabele. Daarbij gaat het om het transport van de dikke fractie naar de drogerij en van de gedroogde mest naar de kolencentrale c.q. de zeehaven voor transport naar elders. Decentraal op kleine schaal verwerken is aantrekkelijk vanwege de lagere transportkosten. Bij centraal verwerken kan wellicht bespaard worden op de droogkosten van de zeoliet. Dat betekent echter wel dat er kostbare investeringen moeten worden gedaan in de elektriciteitscentrale en dat het rendement van de opwekking iets lager wordt. Voor de meeste elektriciteitsproducenten is dat een brug te ver.

Wordt de gedroogde mest/het digestaat gebruikt als brandstof voor de elektriciteitscentrale, dan zal deze aan bepaalde kwaliteitseisen moeten voldoen, met name het gehalte droge stof. Hoe droger de mest, hoe hoger de verbrandingswaarde, hoe meer kilowattuur. Bij het verbranden mogen bovendien geen stoffen vrijkomen die corrosief zijn en leidingen en installaties kunnen aantasten. Dit laatste maakt directe verbranding niet waarschijnlijk. Vergisting of vergassing van de mest zal de economie kunnen verbeteren mits de mineralen hun waarde blijven houden.

Bij export van gedroogde mest/digestaat zal deze moeten voldoen aan de eisen van het ontvangende land met betrekking tot hygiëne. Wat dat betreft, verdient vergisten en drogen de voorkeur, omdat daardoor vrijwel alle pathogene organismen uit de mest worden verwijderd. Daarnaast is het van belang om goed te communiceren dat het hier om een volwaardig, kwalitatief uitstekend product gaat, en niet om afval.





## 2.

# Doorbraakoptie II: Chemicaliën uit mest

Mest is een rijke voedingsbron voor micro-organismen. Momenteel zijn dat vooral micro-organismen die de organische fractie in mest omzetten in biogas, maar je zou mest ook kunnen gebruiken als voeding voor micro-organismen die andere nuttige producten maken. Indertijd bijvoorbeeld heeft het toenmalige Gist brocades in samenwerking met Triple A het aminozuur lysine gemaakt uit varkensmest. De kosten waren vergelijkbaar met die van de productie van lysine uit maïszetmeel en rietsuiker. Lysine wordt onder meer gebruikt als ingrediënt in varkensvoer en wordt tegenwoordig geïmporteerd uit het Verre Oosten.

Hoewel de productie van lysine economisch niet aantrekkelijk (meer) is, zijn er genoeg andere stoffen die via fermentatie uit mest gemaakt kunnen worden. In deze doorbraakoptie gaan we met name in op de productie van cyanophycine, een polymeer dat als uitgangsmateriaal kan dienen voor de productie van verf en nylon (Alternatief A). Een tweede potentiële kandidaat is fumaarzuur, dat omgezet kan worden in barnsteen zuur, een grondstof voor plastic (Alternatief B). Met het Franse bedrijf Roquette heeft DSM in 2009 een demonstratieplant gebouwd voor de productie van barnsteen zuur. Niet uit mest overigens, maar uit maïs (zie interview Volkert Claassen).

## 2.1

# Alternatief A: Cyanophycine uit varkensdrijfmest

Cyanophycine is een natuurlijk polymeer, samengesteld uit twee aminozuren – asparagine en arginine – dat wordt gemaakt door zogeheten cyanobacteriën. Dat zijn speciale bacteriën omdat ze, net als planten, zonlicht omzetten in chemische energie. Cyanophycine wordt in de vorm van korreltjes (granules) opgeslagen in de bacterie en fungeert als voorraad stikstof. Elk monomeer bevat namelijk vijf stikstofatomen.

Cyanobacteriën zijn niet erg geschikt voor grootschalige industriële productie van het polymeer. Ze groeien langzaam en hebben veel noten op hun zang qua groeiomstandigheden. Bovendien heeft de industrie er weinig ervaring mee. Inmiddels echter is het gen dat verantwoordelijk is voor de productie van het polymeer geïsoleerd en overgezet in *E.coli* (in 2002) en in bakkersgist (2008), micro-organismen waar wel veel ervaring mee is. Daarmee behoort grootschalige industriële productie van cyanophycine tot de mogelijkheden.

Varkensdrijfmest bevat in principe een groot deel van de voedingsstoffen die de micro-organismen nodig hebben om zich te vermenigvuldigen en het polymeer cyanophycine aan te maken. Het bevat koolstof, stikstof en water, alleen niet in de meest geschikte vorm voor *E.coli* respectievelijk bakkersgist. Met name de koolstof ligt vast in onverteerbare polymeren van suiker – namelijk cellulose, hemi-cellulose en lignine – en moet eerst ontsloten worden. Hoe sneller dat gebeurt, hoe meer aminozuren beschikbaar zijn voor omzetting naar het polymeer cyanophycine. Die snelheid is ook gunstig voor het milieu, want hoe langer je wacht, des te meer ammoniak er wordt gevormd.

### 2.1.1

## Technologie

De technieken voor het afbreken van (hemi-)cellulose zijn bekend en worden onder invloed van de bio-based economie steeds meer verfijnd en geoptimaliseerd. Na het scheiden van de mest (op de boerderij) in een dikke en een dunne fractie, waarbij de dunne fractie wordt gebruikt als meststof, kan de dikke fractie worden behandeld door deze te verhitten (tot 85 °C) in aanwezigheid van kalk. Daarbij komt ammoniak vrij (NH<sub>3</sub>), dat met zwavelzuur kan worden omgezet in ammoniumsulfaat, kunstmest.

Vervolgens worden met behulp van enzymen, (hemi-)cellulose en lignine omgezet in glucosesuiker en reststoffen. Na een vast/vloeistof-scheiding, waarbij suiker en reststoffen worden gescheiden, wordt de suiker door *E.coli* of bakkersgist omgezet in alcohol en cyanophycine. De reststoffen worden vergist tot biogas en digestaat. Biogas kan worden omgezet in elektriciteit en warmte; het digestaat kan als meststof worden opgewerkt en uitgereden over het land.

## 2.1.2 Afzet

Zoals gezegd, kan de dunne fractie als meststof op het land worden gebracht. Eventueel kan deze met magnesiumoxide worden omgezet in struviet, een fosfaatverbinding (zie Optie III: Kunstmest uit mest). Ethanol is een veelgebruikte grondstof in de chemische industrie en wordt tegenwoordig ook gebruikt als biobrandstof voor transport. Biogas en digestaat vinden hun weg – eventueel na opwerking – naar decentrale elektriciteitsproductie respectievelijk akkerbouw.

Cyanophycine is een interessante grondstof voor de chemische industrie, omdat het veel stikstof bevat, hetgeen gunstig is voor de productie van een aantal chemicaliën. Anders dan bij olie of aardgas als grondstof zijn bij gebruik van cyanophycine minder omzettingen nodig om het gewenste product te maken. Het gaat onder meer om N-houdende verbindingen zoals acrylamide (een bindmiddel voor verf), aminopropanol (een stof die gebruikt wordt in de farmaceutische en cosmetische industrie, maar ook als emulgator in de verfindustrie) en butaandiamine (een component van nylon).

## 2.1.3 Kosten/opbrengsten

Naar ruwe schatting zouden de kosten van deze manier van mestverwerking tussen de 70 en 75 euro per ton varkensmest bedragen. Daarbij is nog geen rekening gehouden met de kosten van arbeid en kapitaal. De opbrengsten liggen bij een pessimistische schatting op 100 tot 105 euro per ton. Omdat de afzetkosten van varkensmest rond de 30 euro per ton liggen, levert deze verwerkingsmethode in feite een saldo op van 60 euro per ton. Maar, zoals gezegd, de kosten van arbeid en investeringen zijn daar nog niet in meegenomen.

Gaan we uit van een optimistische schatting, waarbij de technologie zodanig verbetert dat de volumeopbrengst aan ethanol bijna verdubbelt, dan ligt de opbrengst tussen de 190 en 195 euro per ton varkensmest en het saldo rond de 150 euro per ton uitkomen. Meer onderzoek naar zowel de technische als de economische haalbaarheid is nodig om na te gaan wat het realiteitsgehalte is van dit scenario.

## 2.2 Alternatief B: Fumaarzuur uit rundermest

Fumaarzuur wordt veelvuldig gebruikt in voedingsmiddelen als smaakstof en als conserveermiddel. Omdat het een dubbele binding heeft en twee carboxylgroepen, is het daarnaast een kansrijke stof voor uiteenlopende toepassingen, variërend van bio-afbreekbare kunststoffen tot intermediair voor de synthese van barnsteen. Het zout van

barnsteenzuur wordt onder meer gebruikt voor het ijsvrij maken van vliegtuigvleugels. Verder kan het worden omgezet in de kunststof PBS (polybutyleensuccinaat), die onder meer gebruikt wordt voor auto-interieurs.

In 2008 publiceerde Wei Liao et al een methode waarbij de schimmel *Rhizopus oryzae* wordt ingezet om fumaarzuur te produceren uit rundermest. De biomassa van de zich vermenigvuldigende schimmel bevat een hoog gehalte aan chitine, een natuurlijk biopolymeer die onder meer wordt gebruikt in de waterzuivering, als coating voor plantenzaden en als absorptiemateriaal.

In het artikel beschrijft Liao een driestapsfermentatieproces, waarbij de eerste stap bestaat uit het pelletiseren van de nogal wollige schimmel, zodat die geschikt is voor gebruik in een bioreactor. De rundermest wordt gescheiden in een vloeistof die het merendeel van de stikstofverbindingen bevat en een vaste fractie met daarin de (hemi-)cellulose.

De tweede stap is het opkweken van de schimmel in de vloeibare fractie, waardoor veel biomassa ontstaat, rijk aan chitine. De vaste fractie wordt behandeld met enzymen, die de (hemi-)cellulose omzetten in suikers. Daardoor ontstaat een groeimedium dat rijk is aan energierijke koolstofverbindingen en arm aan stikstof. Precies de goede omstandigheden voor de derde stap: de schimmel aanzetten tot de productie van fumaarzuur tot concentraties van wel 30 gram per liter.

De door Liao gebruikte schimmel is nauw verwant aan een variëteit die in Wageningen wordt gebruikt en die zelf in staat is om (hemi-)cellulose om te zetten in suikers. Dat scheelt een verwerkingsstap en zou de productie van fumaarzuur uit mest nog efficiënter maken.

## 2.2.1 Technologie

Uitgaande van rundermest omvat de productie van fumaarzuur en chitine een aantal stappen die afzonderlijk voor een deel goed bekend zijn, maar in combinatie nog niet op grote schaal zijn beproefd. Op de boerderij wordt de rundermest gescheiden in een dikke en een dunne fractie. De dunne fractie kan als meststof worden uitgereden. De dikke fractie wordt afgevoerd naar de centrale verwerking, vermalen en gescheiden in een vaste en vloeibare fractie.

De vloeibare fractie wordt, eventueel met wat toevoeging van mineralen, gebruikt als groeimedium voor de schimmel. De vaste fractie wordt hetzij omgezet in suikers door behandeling met enzymen, hetzij direct gebruikt als voeding voor de schimmel die er fumaarzuur van maakt. Extractie van fumaarzuur uit het medium is vergelijkbaar met die van melkzuur, een bekend procedé. Na een tijd neemt de productie van fumaarzuur af en kan de biomassa – de schimmelcultuur – worden verwerkt.



## 2.2.2 Afzet

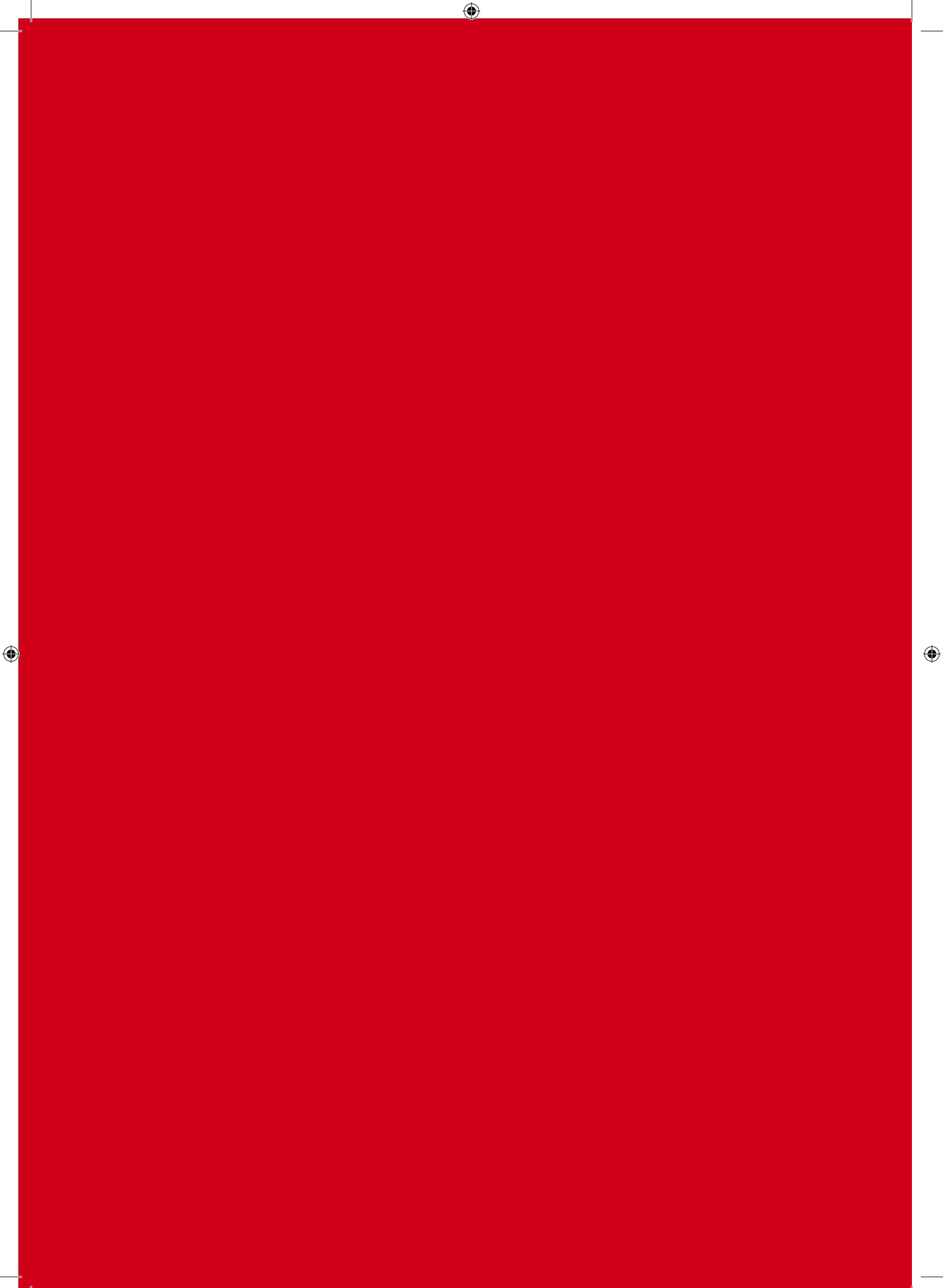
De productie van fumaarzuur en chitine levert van mest tot eindproduct een aantal reststromen op die ook tot waarde gebracht kunnen worden. De dunne fractie bijvoorbeeld kan worden behandeld met kalk en zwavelzuur en levert kunstmest op in de vorm van ammoniumsulfaat en calciumfosfaat. Restproducten uit de fermentatie tot fumaarzuur kunnen worden ingezet als bodemverbeteraar. Chitine kan zoals gezegd worden gebruikt in de waterzuivering, als coating van plantenzaden of als absorptiemateriaal. Omdat het moet concurreren met ruim voorradige chitine uit de garnalenindustrie, zullen de afzetmogelijkheden niet heel groot zijn. Een alternatief is om de uitgewerkte schimmelmassa – na sterilisatie – te gebruiken als bodemverbeteraar.

## 2.2.3 Kosten/opbrengsten

De kosten van deze vorm van mestverwerking zijn erg moeilijk te schatten, omdat het technologisch procedé nog niet is uitontwikkeld en het proof of principle nog niet is geleverd. Van de opbrengsten kunnen we wel een ruwe schatting maken, gebaseerd op de prijzen voor fumaarzuur, chitine, stikstof- en fosfaatkunstmest. Die liggen rond de 39 euro per ton mest. Gegeven de negatieve economische waarde van rundermest, zou dat een saldo opleveren van 69 euro per ton mest.

## 2.3 Belemmeringen

Zowel bij de productie van cyanophycine als bij de productie van fumaarzuur wordt gebruik gemaakt van een genetisch gemodificeerd micro-organisme. Omdat het in een gesloten reactorvat gebeurt, zal er waarschijnlijk weinig of geen maatschappelijk verzet zijn tegen deze vorm van witte biotechnologie.



# 3.

## Doorbraakoptie III: Kunstmest uit mest

De groeiende vraag naar fosfaat leidt tot hogere prijzen voor fosfaaterts en ontginning van steeds lastiger te winnen voorraden. Tegelijkertijd worden bodem, grond- en oppervlaktewater nog steeds te zwaar belast met fosfaten uit afvalwaterzuivering en dierlijke mest. Een paradox die voor een deel kan worden opgelost door de productie van struviet uit dierlijke mest.

Struviet is een mineraal bestaande uit ammoniummagnesiumfosfaat dat wordt bereid door magnesiumoxide toe te dienen aan fosfaathoudend afvalwater of dierlijke mest. Enkele aardappelverwerkende bedrijven, zoals Aviko en Lamb Weston Meijer, beschikken over een struvietreactor om fosfaat uit de afvalwaterstroom te verwijderen en om te zetten in struviet, dat als meststof wordt gebruikt. De Stichting Mestverwerking Gelderland bedrijft in Putten een installatie waarbij struviet wordt gewonnen uit kalvermest en wordt gebruikt als grondstof voor de productie van fosforzuur. Daarbij gaat het overigens om kaliummagnesiumfosfaat, een vorm van struviet die geen ammonium bevat.

## 3.1 Alternatief A: Magnesiumoxide rechtstreeks vervangen door magnesiumchloride

### 3.1.1 Technologie

Magnesiumoxide (MgO) wordt meestal bereid door het verhitten van magnesiet, een procedé dat veel energie vergt. Uit de literatuur (Burns et al) blijkt dat het niet per se nodig is om MgO te gebruiken voor de productie van struviet, maar dat magnesiumchloride  $MgCl_2$  een bruikbaar alternatief is. Daarmee wordt ruim 90 procent van het aanwezige fosfaat neergeslagen als struviet.  $MgCl_2$  kan direct worden gewonnen uit zoutlagen in de regio Veendam. Er zijn wel enkele verschillen:

De reactie met  $MgCl_2$  verloopt langzamer bij neutrale zuurgraad (pH 7,4) dan onder de alkalische omstandigheden die bij gebruik van MgO worden gerealiseerd. Op zich hoeft het langzamer verlopen van de reactie geen probleem te zijn. Het betekent alleen dat het volume van de reactor moet worden aangepast. De kosten daarvan wegen op tegen de hogere bedragen die voor MgO moeten worden betaald. Bovendien is voor de productie van  $MgCl_2$  slechts weinig energie nodig.

Bij een neutrale pH verloopt de reactie ook minder volledig. Ongeveer 10 procent van het fosfaat blijft achter in de waterige fractie. Dit levert geen probleem op bij terugvoer van de dunne fractie naar het veld. Bij lozing van de waterige fractie op het oppervlakte water zou dat, vanwege de regelgeving, wel een probleem vormen. De waterige reststroom bevat chloride-ionen, en niet elk gewas kan daar tegen. Dat betekent dat deze reststroom selectief moet worden ingezet bij gewassen die tolerant zijn voor chloride-ionen, zoals gras. Omdat zeker de helft van het Nederlandse landbouwareaal bestaat uit gras, lijken er voldoende afzetmogelijkheden.

In de literatuur (Burns et al, 2001) wordt een overmaat magnesium uit  $MgCl_2$  gebruikt voor de vorming van struviet. Dat is lager dan de overmaat van 1,8-2 uit MgO die wordt gebruikt bij de verwerking van kalvergier, maar hoger dan de overmaat van 1,3 die wordt gebruikt in de afvalwaterzuivering van aardappelverwerker Lamb Weston Meijer. Elders (Schuiling et al, 1999) wordt gesteld dat met een overmaat van 1,2 kan worden volstaan.

## 3.1.2 Kosten/opbrengsten

De kostprijs van magnesiumchloride ligt met 50-70 euro per ton aanzienlijk lager dan die van magnesiumoxide. Bij een dosering in een overmaat van 1,5 is voor een kubieke meter mest ongeveer 5 kilogram  $MgCl_2$  nodig. Bij een prijs van 5 tot 7 cent per kilo komt dat dus neer op 25 tot 35 cent per kubieke meter mest. Als vervanger van kunstmest kan struviet circa 5 euro per ton opbrengen, vooropgesteld dat deze vorm van bemesting via nieuwe EU-ontheffingen als kunstmestvervanger kan worden aangemerkt.

Ten opzichte van de afzet van mest levert de productie van struviet als vervanger van kunstmest een kostenvoordeel op van 20-30 euro per kubieke meter. Als tweederde van het aanwezige fosfaat wordt omgezet in struviet is het procedé kostenneutraal, afgezien dan van de kosten voor transport. De veehouder hoeft dus niet meer te betalen voor de afzet van de dierlijke mest.

## 3.2 Alternatief B: Magnesiumchloride bij covergisting

### 3.2.1 Technologie

De productie van struviet kan ook op een slimme manier worden gecombineerd met covergisting van mest en agrarische reststromen. Het anaerobe (= zuurstofloze) vergistingsproces kent een aantal fasen:

- Hydrolyse: complexe onopgeloste organische stoffen worden omgezet naar eenvoudige opgeloste organische stoffen;
- Verzuring: eenvoudige organische stoffen worden omgezet naar vluchtige vetzuren, waaronder azijnzuur en kooldioxide;
- Methaanvorming: azijnzuur, kooldioxide en waterstof worden omgezet in methaan.

In de fase van verzuring daalt de zuurgraad en kan eventueel neergeslagen fosfaat in oplossing gaan. Door deze fase te scheiden van de fase van methaanvorming en direct na de verzuring de dikke en dunne fractie van elkaar te scheiden, ontstaat een dunne fractie met fosfaat, kalium en ammonium.

Een drievoudig voordeel kan behaald worden door de verzuurde mest in temperatuur te verhogen tot 95 °C, of zelfs hoger tot 110 °C, zoals het Franse bedrijf CIMV dat doet in een proeffabriek bij Reims. Het eerste voordeel is dat het fosfaat sneller in oplossing gaat. Het tweede voordeel is dat de (hemi)cellulose ontsloten wordt en zal bijdragen tot

de vorming van extra biogas. Het derde voordeel is dat de mest gehygiëniseerd wordt bij de hoge temperatuur en wellicht als kunstmest mag worden afgezet.

Toevoegen van magnesiumchloride ( $MgCl_2$ ) aan de dunne fractie leidt tot de vorming van onoplosbaar struviet. In een decanteerstap worden het vaste struviet en de dunne vloeibare fractie van elkaar gescheiden, waarna de dunne fractie afzonderlijk of samen met de dikke fractie verder vergist kan worden tot methaan.

## 3.2.2 Kosten/opbrengsten

Voor de productie van struviet bij anaerobe vergisting is tweemaal een vast/vloeistof-scheiding nodig. De kosten daarvan bedragen circa 4 euro per ton. Hoewel magnesiumchloride vier tot zes maal goedkoper is dan magnesiumoxide, maakt het prijsverschil in dit geval niet zoveel uit. Andere factoren – zoals de opbrengst van biogas als groen gas of als elektriciteit, en de mogelijkheid om het digestaat op te werken tot vervanger van kunstmest – hebben veel meer invloed op de kostprijs van struviet.

De struviet die langs de biogasroute geproduceerd wordt, zou wel eens makkelijker aan de eisen van de fosforzuurfabriek kunnen voldoen. Terwijl de waarde als fosforgrondstof niet veel lager is dan de kunstmestwaarde, is het voordeel dat men bij de afzet niet afhankelijk is van tijdelijke EU-ontheffingen.

## 3.3 Afzetmogelijkheden

Om te kunnen worden afgezet als grondstof voor de fabricage van fosfor, moet struviet aan een belangrijke kwaliteitseis voldoen: het moet droog zijn en het gehalte aan organische stof moet laag zijn. Toch zijn er wel perspectieven. Op de lange termijn raken de makkelijk winbare voorraden fosfaaterts op. Op de korte termijn het feit dat het bedrijf Thermphos zich ten doel heeft gesteld om in 2020 een kwart van haar grondstof als recycled fosfor te willen hebben.

Bij de afzet van struviet als vervanger van kunstmest in de akkerbouw speelt de kwaliteit veel minder. Het probleem is wel dat struviet onder de huidige mestwetgeving geldt als dierlijke mest, waarvoor afzetbeperkingen gelden. Mede onder invloed van het toenemend aantal vergistinginstallaties en de groeiende hoeveelheid digestaat wordt opnieuw gekeken naar de criteria die gelden voor kunstmestvervanging.

## 3.4

# Implementatietraject

Vanuit technologisch oogpunt lijkt het gebruik van  $\text{MgCl}_2$  als vervanging van  $\text{MgO}$  weinig problematisch. Het verschil zit hem vooral in het feit dat de reactie met  $\text{MgCl}_2$  langzamer verloopt bij neutrale pH. De daarvoor noodzakelijke aanpassingen van het proces zijn van dien aard dat een demo-installatie gekoppeld aan een vergistingsinstallatie binnen een jaar in bedrijf kan zijn.

## 3.5

# Belemmeringen

Een mogelijke belemmering voor het gebruik van  $\text{MgCl}_2$ , zowel rechtstreeks als bij anaerobe vergisting, is dat de reststroom van de mest en het digestaat een relatief hoge concentratie aan chloride-ionen bevat. Het gehalte ligt met 200 millimol op circa de helft van dat van zeewater. Niet elk gewas kan daartegen. Daar staat tegenover dat de concentratie natriumionen beperkt is. Het gaat dus vooral om andere zouten dan zeezout, die minder schadelijk zijn voor de betreffende gewassen, zeker wanneer de regen veel wegspoelt.





# Referenties

- Burns, R.T et al, *Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries*, Environmental Technology, Vol. 22 (2001), p. 1273-1278.
- Liao, W. et al, *Co-production of fumaric acid and chitin from a nitrogen-rich lignocellulosic material - dairy manure – using a pelletized filamentous fungus Rhizopus oryzae ATCC 20344*, Bioresource technology, Vol. 99 (2008), p. 5859-5866.
- Schuiling, R.D. et al, *Recovery of struvite from calf manure*, Environmental technology, Vol. 20 (1999), p. 765-768.



# Summary

---

Manure as valuable commodity – Some technological options  
Sanders, Prof. J. (Wageningen UR), J. van Kasteren (ed.)  
InnovationNetwork Report no. 10.2.233, April 2010, Utrecht,  
The Netherlands

---

## Direct manure drying

Manure consists of 90-95% water, which makes it difficult to process and reduces its value. The Netherlands has a surplus of low-grade residual heating from industrial facilities, such as power stations. This residual heating can be utilized to dry manure, thereby creating a higher-value product. The drying process can take place centrally near large power stations, such as at Eemshaven or Rotterdam. To make this economically viable, you need about 200 farms jointly supplying about 800,000 tonnes of manure. Alternatively, the manure can be used for gasification to fuel power stations. The dried product or the mineral ash can be shipped to the countries where the minerals originally come from, thus closing the cycle.

## Drying manure using zeolites

The manure can also be dried on a smaller scale using zeolites. Zeolite is a porous, hygroscopic (= water-absorbing) material with a water-absorbing capacity of roughly a quarter of its volume. The speed of absorption depends on the temperature (30-50 °C) and is a matter of seconds. In principle, it is possible to separate manure and zeolite granules and then regenerate the absorbed water by heating the granules.

## Chemicals from manure

Fermentation of manure can produce a number of substances. One promising example is the production of cyanophycin, a polymer that can be used as a basic material for producing paint and nylon (alternative A). Cyanophycin is an interesting material for the chemical industry, since it is high in nitrogen, which is useful for the production of a number of chemicals. A second potential candidate is fumaric acid which can be converted into amber acid, a basic material for producing plastic (Alternative B). In the process, a considerable amount of chitine is produced, which is used in water purification, as a coating for plant seeds or as an absorption material. The production of amber acid is done by different steps, which are wellknown, but were never combined in a large scale plant.

## Phosphate as fertilizer substitute

Some companies and water treatment operators have a reactor for removing phosphate from waste water flows and converting it into struvite, which is used as manure. Struvite is formed using magnesium oxide (MgO). A useful alternative is magnesium chloride  $MgCl_2$ , which can be produced with much less energy.  $MgCl_2$  can be extracted directly from salt layers in the Veendam region. The watery residual flow contains chloride ions which not every crop can tolerate. This residual flow must therefore be used as a fertilizer only with crops that are tolerant to chloride ions, such as grass. At least half of Dutch agricultural land consists of grass, so the market seems big enough. Struvite production can also be combined in a smart way with co-fermentation of manure and agricultural residual flows. A triple advantage can be achieved by separating acidified manure and heating it to a temperature of 95 °C or even 110 °C. The first benefit is that the phosphate dissolves faster. The second is that (hemi)cellulose is opened up and can thus contribute to the formation of extra biogas. The third advantage is that the manure is hygienized at the high temperature and can possibly be sold as fertilizer.

The costs and benefits of each of the options mentioned above are assessed in this report. Especially the benefits are hard to calculate, because the future value of the products from manure, such as the biogas, electricity or chemical substances is still very much uncertain.