

# Grondstoffen uit afvalwater en mest

Eind vorig jaar werd het project SOURCE afgerond. In dit onderzoeksproject werkten Waterschap Aa en Maas en de landbouwsector (ZLTO) samen om de oppervlaktewaterkwaliteit te verbeteren en grondstoffen terug te winnen. Dit werd bereikt door dierlijke dunne mest samen met menselijke urine te verwerken. De SOURCE-pilot bewees dat aanzienlijke verwijdering van stikstof, fosfaat en geneesmiddelen gerealiseerd kan worden. Hierbij wordt het fosfaat omgezet in struviet, dat als kunstmest dienst kan doen. De kosten zijn dusdanig dat SOURCE kan concurreren met andere typen van mestverwerking. Meer kosten- en milieuvoordeel kan worden behaald door synergie te zoeken op lokaal niveau met andere mestverwerkingsroutes en combinaties met co-vergisting en stikstofterugwinning.

In 2009 is in het kader van het innovatieprogramma KRW (Kaderrichtlijn Water) subsidie ontvangen voor het realiseren van een SOURCE-pilotinstallatie voor onderzoek aan de gecombineerde verwerking van dunne dierlijke mest en humane urine. Vervolgens is een pilotinstallatie op de rioolwaterzuivering Land van Cuijk gebouwd en in juli 2010 daadwerkelijk gaan draaien. Eind vorig jaar is de pilot afgerond en de installatie ontmanteld. Het project is uitgevoerd door een samenwerkingsverband van Waterschap Aa & Maas, ZLTO, Provincie Noord-Brabant, STOWA en het ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie.

De SOURCE-pilot bestond uit drie hoofdstappen: voorbeluchting, fosfaatverwijdering door struvietvorming en stikstofverwijdering door de-ammonificatie.

*De SOURCE-pilot.*

In de eerste stap werd het mengsel van dunne mest en urine kort voorbelucht in een aerobe reactor om met name organische koolstofverbindingen om te zetten. Vervolgens werd fosfaat vastgelegd en teruggewonnen in de vorm van struviet met behulp van een korrelreactor. Daarna werd stikstof op een energiezuinige wijze verwijderd door middel van een biologisch proces (nitritatie-anammox DEMON-procédé). De restlozing van de pilot werd geloosd op rwzi Land van Cuijk. Op labschaal zijn ozonisatieproeven verricht op het effluent van de pilotinstallatie.

De onderzoeksperiode van een jaar bestond uit twee fasen. In fase 1 werd het effluent van de aerobe reactor verdeeld over de struvietreactor en de DEMON-installatie. Het effluent van de struvietreactor werd op het riool geloosd.

Deze configuratie is gekozen om de processen in de struvietreactor en de DEMON-installatie niet afhankelijk van elkaar te laten zijn, zodat de afzonderlijke processen goed ingeregeld konden worden op de dunne mest-urinematrix.

In fase 2 stonden alle onderdelen van de SOURCE-procestrein in serie met elkaar (aerobe reactor, struvietreactor en DEMON). De DEMON-installatie werd gevoed met effluent van de struvietreactor verdund met rwzi-effluent. De pilot heeft gedurende twee maanden in deze configuratie gedraaid.

In de eerste fase viel de activiteit van het DEMON-proces regelmatig weg, vermoedelijk door storende componenten in de dunne mest-urinematrix. Verdunning met rwzi-effluent bleek de oplossing om de biologische capaciteit gedurende langere tijd



stabiel te houden (zie voor de resultaten van de drie hoofdstappen het kader).

## Capaciteit de-ammonificatie

Over de hele installatie genomen werd ongeveer de helft van de totale CZV verwijderd. Deze verwijdering vond zowel in de aerobe tank (30 tot 40 procent) als in de DEMON-installatie plaats (10 tot 20 procent). BZV werd vergaand verwijderd (meer dan 80 tot 95 procent, waarvan 60 tot 70 procent in de aerobe reactor en 20 tot 25 procent in de DEMON-installatie).

De stikstofverwijdering in de DEMON-installatie bedroeg gedurende de hele periode meer dan 90 procent. Ondanks het hoge stikstofverwijderingsrendement was de totale capaciteit van de installatie laag en onstabiel, doordat remming optrad bij hogere influentdebieten. Pas nadat de dunne mest-urinematrix twee tot drie maal verdund werd met effluent van de rwzi bleef de capaciteit gedurende langere tijd gehandhaafd. Toen is ook een duidelijke verhoging van de capaciteit geconstateerd. De uiteindelijk maximaal gemeten activiteit in de DEMON-installatie bedroeg 14 mg N/l/h wat overeenkomt met 0,34 kg NH<sub>4</sub>-N/m<sup>3</sup>\*dag (zie afbeelding 1). DEMON-systemen die werken op rejectiewater dat vrijkomt bij slibontwatering op rwzi's, kunnen een belasting van 1,2 kg NH<sub>4</sub>-N/m<sup>3</sup>\*dag goed verwerken. Het is niet uit te sluiten dat bij de behandeling van de mest-urinematrix een hogere omzetting en lagere verdunningsfactor haalbaar zijn bij adaptatietijden langer dan de twee maanden die nog beschikbaar waren voor het pilotonderzoek met verdund influent.

## Struvietvorming

Over de hele proefperiode gemeten werd ongeveer 60 procent van het verwijderde fosfaat teruggewonnen als struviet, bij een concentratie van PO<sub>4</sub>-P in de matrix variërend van 80 tot 100 mg/l. De resterende 40 procent van de verwijderde PO<sub>4</sub>-P is in ieder geval deels ook omgezet in struviet, maar dat materiaal was te fijn om via bezinking af te vangen. De verwachting is dat voor praktijkschaalreactoren een betere retentie (80 tot 90 procent) van het gevormde struviet en vooral de fijne deeltjes mogelijk zal zijn als bij het reactorontwerp en processturing rekening wordt gehouden met de vastgestelde specifieke randvoorwaarden van deze matrix (hoge ammonium en pH > 8). Het gevormde struvietproduct is, zeker gezien de aard van de (dunne mest-urine) matrix, erg zuiver.

Op basis van de gemeten parameters lijken in technologische zin geen belemmeringen te bestaan om SOURCE-struviet als bron van nutriënten voor de landbouw in te zetten. Wettelijk zijn er nog wel belemmeringen. Struviet mag in Nederland niet worden verhandeld als meststof. Wel wordt door het ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie bekeken of een aparte categorie binnen de indeling van de meststoffenwet kan worden gemaakt voor struviet. Markttechnisch zal struviet van voldoende constante kwaliteit op de

## Aerobe tank

Het doel van de aerobe tank was het verwijderen van organische stof (CZV en BZV) uit de matrix van dunne mest en humane urine. De verwijdering van CZV en BZV werd noodzakelijk geacht om de struvietreactor en de DEMON optimaal te laten functioneren. De CZV-verwijdering lag gedurende de hele testperiode tussen 30 en 40 procent, de BZV-verwijdering tussen 60 en 70 procent. Gedurende de testperiode zijn verschillende procesomstandigheden, zoals pH, oxische verblijftijd en temperatuur, gevarieerd om te onderzoeken of de verwijderingsrendementen opgevoerd konden worden. Dit bleek echter niet het beoogde effect te hebben.

## Struvietreactor

Bij het bedrijven van de struvietreactor was het streven om het aanwezige opgeloste fosfaat maximaal terug te winnen, door het vormen van struviet (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) uit het opgeloste fosfaat en ammonium. De aard van de dunne mest-urinematrix (hoge pH en ammoniumconcentraties) maakte in eerste instantie dat struvietkristallisatie heel (en eigenlijk te) gemakkelijk en snel plaatsvond. Dit leidde, naast de vorming van korrels, ook tot de vorming van fijne deeltjes die moeilijker af te scheiden waren. Na enten van de reactor met struviet uit de agroindustrie bleek echter dat het ook mogelijk was om aangroei op dit struviet-entmateriaal te bewerkstelligen. Daarna kon ook de doorgroei van struviet dat in de reactor zelf ontstaan was, vastgesteld worden.

## DEMON

Het doel van de DEMON-installatie was om de hoge stikstofvracht en dan voornamelijk ammoniumstikstof, uit de matrix te verwijderen. Voor zover bekend is de DEMON-technologie nooit eerder toegepast op een matrix van dunne mest en urine. Tijdens het SOURCE-project is de DEMON-reactor verschillende keren opnieuw opgestart, omdat de biologische activiteit (en voornamelijk de de-ammonificatiecapaciteit) wegviel. Er zijn toen waar mogelijk aanpassingen gedaan in het SOURCE-concept om eventuele remmende effecten weg te nemen. Ook is de opstartstrategie van de DEMON-installatie aangepast. Toch is besloten om in fase 2 de matrix met een factor twee à drie te verdunnen met effluent van de rwzi. Dit bleek een goede strategie om de biologische activiteit in de DEMON-installatie gedurende langere tijd te handhaven en het systeem stabiel te bedrijven.

Nederlandse markt nog een positie moeten krijgen. In Nederland bestaat een overschot aan fosfaat in de vorm van dierlijke mest. Het gebruik van fosfaathoudende kunstmest in de landbouw neemt af. Indien de inzet van struvietkorrels gericht is op de toepassing in specifieke kunstmestmengsels lijkt export van SOURCE-struviet daarom het meest voor de hand liggend.

## Medicijnverwijdering

Op twee tijdstippen gedurende het project is van monsters van in- en effluent van de processtappen en het gevormde struviet een antibiotica-effectmeting uitgevoerd. Het effect van afzonderlijke groepen antibiotica bleek aantoonbaar in de dunne mest-urinematrix (en in de dunne mest en humane urine afzonderlijk). De activiteit van de antibiotica (groepen), voor zover aanwezig, nam gedurende de behandeling in de SOURCE-procestrein in de waterfase aanzienlijk af. Of sprake is van adsorptie aan slib of biologische afbraak is niet onderzocht. In het gevormde struviet is geen significante antibiotica activiteit aangetoond. In kleinschalige laboratoriumexperimenten is verder onderzocht of het mogelijk is medicijnen uit het DEMON-effluent te verwijderen door middel van ozonisatie. Hiertoe zijn diclofenac en ibuprofen aan het effluent toegevoegd. Deze stoffen zijn biologisch moeilijk afbreekbaar maar kunnen door ozon wel worden afgebroken. In verband met verwachte problemen met de aanwezige organische stof is twee maal zoveel ozon gedoseerd als normaal gebruikelijk in onderzoek op rwzi-effluent. In de testen bleek dat de vers toegevoegde medicijnen werden afgebroken, terwijl de

CZV-concentratie nagenoeg niet daalde. De verwijdering van dit soort medicijnen uit de dunne mest-urinematrix lijkt in principe dus mogelijk. Er zijn geen analyses verricht om eventueel gevormde producten van afbraak te detecteren. Deze kunnen na ozonisatie dus nog aanwezig zijn geweest.

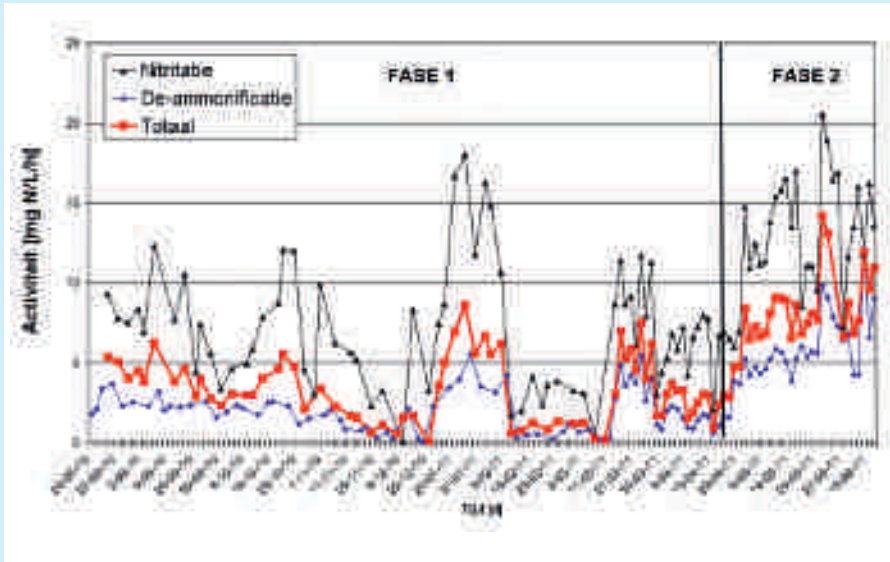
## Proef

Voor het verwerken van het dunne mest-urinemengsel met het SOURCE-systeem is een proef uitgevoerd. SOURCE-systemen zijn vergeleken met verwerkingsroutes waarin door omgekeerde osmose mineralenconcentratoren worden geproduceerd. De kosten en milieueffecten zijn bepaald voor een gehele mestverwerkingsketen, waarbij het startpunt van de keten de mest bij de veehouder in de mestkelder is. De kosten zijn teruggerekend tot een prijs per ton ruwe mest.

Op het gebied van milieu-effecten kan het volgende geconcludeerd worden:

- Ten opzichte van de huidige situatie leveren alle mestverwerkingsroutes milieuvoordeel op;
- SOURCE systemen zijn vergelijkbaar met RO-systemen qua milieu-effecten;
- Co-vergisting zorgt zowel bij SOURCE- als bij RO-systemen voor een positief milieueffect;
- Voor SOURCE-systemen geldt dat luchtstrippen van stikstof in combinatie met de-ammonificatie een klein milieuvoordeel oplevert ten opzichte van alleen de-ammonificatie.

Zowel SOURCE- als RO-systemen kunnen binnen dezelfde implementatietijd van circa twee jaar worden gerealiseerd. Van beide



Afb. 1: Activiteit in de DEMON-installatie.

systemen zijn de dimensioneringsgrondslagen vastgesteld en optimalisaties via pilotonderzoek bekend. Technische en financiële risico's ten aanzien van opschaling zijn beheersbaar en gelijk voor beide systemen. Voor een SOURCE-systeem inclusief vergisting op of naast de rwzi bedraagt de verwerkingsprijs 17,50 euro per kubieke meter ruwe mest. De kosten van lokale verwerking bij een mestverwerker tot mineralenconcentraten bedragen 16 euro per kubieke meter ruwe mest. Rekening houdend met een onnauwkeurigheid van 30 procent in de kostenberekeningen, zijn de verwerkingskosten conform het SOURCE- en het mineralenconcept hierdoor vergelijkbaar en rendabel uitgaande van een huidige verwerkingsprijs in de provincie Noord-Brabant van 20 euro per kubieke meter ruwe mest.

### SOURCE en de rwzi

Uit de proef bleek dat veel synergievoordelen zijn te behalen op het gebied van energie bij plaatsing van SOURCE op of naast een rwzi. Er zijn echter meer mogelijkheden. Zo kan struviet en stikstof worden gewonnen uit combinaties van humane urine, dierlijke mest en rejectiewater van een rioolwaterzuiveringsinstallatie. Bij plaatsing van SOURCE op de rwzi dient echter wel bedacht te worden dat het effluent van de SOURCE-procestrein op de waterlijn van de rwzi wordt verwerkt. Een deel van de CZV in dit effluent bestaat uit opgeloste humus- en fulvinezuren, waarvan bekend is dat ze vrij inert zijn, dus waarschijnlijk beperkt verwijderd zullen worden. Ook voor inerte ionen zoals chloride, sulfaat, kalium en natrium zal de toename van de vrucht in het rwzi-effluent ongeveer overeenkomen met de vrucht vanuit SOURCE naar de waterlijn.

Of dit in het kader van de KRW toelaatbaar is, zal van de specifieke situatie afhangen, en dan vooral van de kwaliteit, kwantiteit en ecologische kwetsbaarheid van het ontvangende water. Bij verwerking van mest tot mineralenconcentraten speelt dit probleem niet, aangezien de inerte ionen dan ingevangen worden in het concentraat

dat men op het land brengt en niet in het permeaat dat wat nog nagezuiverd moet worden.

### Hoe verder?

SOURCE heeft nieuwe inzichten en mogelijkheden opgeleverd om de samenwerking tussen de waterschappen en de agrarische sector verder uit te bouwen. SOURCE toont ook dat bundeling van krachten tussen landbouw en waterschappen voordelen kan

*Struviet, geproduceerd door de pilot-installatie.*



bieden. De kennis uit SOURCE zal nu ingezet moeten worden om de meest optimale synergie te vinden in mestverwerking.

Zo kan er voor gekozen worden om SOURCE inclusief vergisting en gedeeltelijke terugwinning van stikstof door middel van luchtstrippen te realiseren op een rwzi. Maar het is ook mogelijk de installaties te plaatsen bij een grote andere elektriciteitsverbruiker en het effluent van de installatie te transporteren naar een rwzi of lokaal te behandelen met een membraanbioreactor. Verder kan een combinatie worden gezocht met het drogen van de dikke mestfractie door gebruik te maken van een locatie waar restwarmte beschikbaar is. De verwijdering en terugwinning van stikstof wordt hierdoor kosteneffectiever en milieuvriendelijker. Tenslotte kunnen combinaties worden gezocht met RO-technieken. Lokaal maatwerk is hierbij het sleutelwoord.

**Mirabella Mulder (Mirabella Mulder Waste Water Management)**

**Geert Notenboom (Grontmij)**

**Miriam van Eekert (LeAF)**

**Marlies Kampschreur (Waterschap Aa en Maas)**