

D3.3 - Minerale P-meststof, geëxtraheerd en opnieuw geprecipiteerd uit de vaste fractie van digestaat

Doelstelling

Met als doel fosfor (P) terug te winnen in de vorm van biogebaseerde meststoffen, wordt zure uitloging uitgevoerd op de vaste fractie van digestaat op basis van koeienmest, gevolgd door precipitatieproeven op het supernatant afkomstig van de uitlogingsstap. Het potentieel van citroenzuur om P uit het digestaat te logen wordt getest en vergeleken met de gangbare praktijk waarbij zwavelzuur wordt gebruikt. Daarnaast worden calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), magnesiumhydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) en natriumhydroxide (NaOH) gebruikt in de precipitatiestap om een P-meststof te verkrijgen in de vorm van Ca- en Mg-fosfaat of struviet.

Opzet/Parameters

Het digestaat dat gebruikt wordt in de experimenten is afkomstig van de labo-schaal anaerobe vergisting (AD) van koeienmest, uitgevoerd door KU Leuven. De N-gestripte digestaatmonsters zijn afkomstig van de stripping-scrubbingtests uitgevoerd door de KU Leuven, met hetzelfde digestaat op basis van koeienmest. De vaste fractie van de N-rijke en N-gestripte digestaten worden vervolgens gebruikt als initiële P-bron. De karakterisering van de digestaten wordt weergegeven in tabel 1.

Tabel 1 - Karakterisering van koemest digestaat, stikstofgestript koedigestaat en hun respectievelijke vloeibare en vaste fracties.

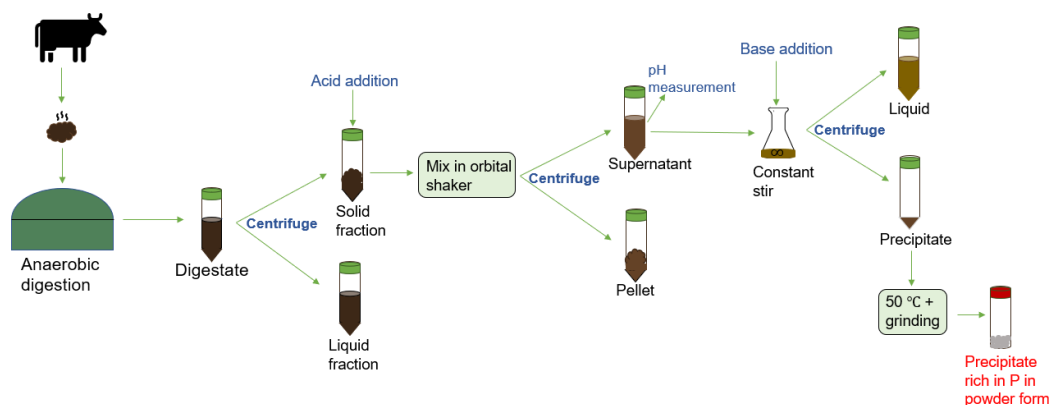
Parameter	Monsters					
	Digestaat	N-gestript digestaat	Vaste fractie van digestaat	Vaste fractie van N-gestript digestaat	Vloeibare fractie van digestaat	Vloeibare fractie van N-gestript digestaat
pH-KCl	8.43 ± 0.12	8.42 ± 0.02	9.11 ± 0.02	8.91 ± 0.05	8.47 ± 0.03	8.27 ± 0.03
EC (mS/cm)	20.36 ± 0.20	13.60 ± 0.25	3.17 ± 0.05	3.53 ± 0.02	24.32 ± 0.26	16.48 ± 0.16
Total solids (%)	5.76 ± 0.26	8.58 ± 0.66	12.09 ± 0.30	19.65 ± 0.59	2.21 ± 0.11	2.77 ± 0.25
Volatile solids (%)	79.27 ± 0.07	67.56 ± 0.22	76.78 ± 0.86	82.34 ± 0.18	91.42 ± 2.15	84.69 ± 2.34
Total N (g/kg FM)	4.15 ± 0.10	2.27 ± 0.06	6.08 ± 0.31	4.17 ± 0.07	3.42 ± 0.08	1.27 ± 0.02
Total NH_4^+ (g/kg FM)	2.32 ± 0.01	0.18 ± 0.01	1.99 ± 0.04	0.22 ± 0.02	2.36 ± 0.08	0.06 ± 0.01
	-----g/kg DS-----			-----g/kg VM-----		
P (g/kg)	8.81 ± 0.14	7.15 ± 0.08	11.01 ± 0.62	8.55 ± 0.17	0.068 ± 0.001	0.113 ± 0.001
K (g/kg)	44.60 ± 0.41	40.78 ± 0.36	20.82 ± 1.31	27.79 ± 1.97	3.19 ± 0.01	4.04 ± 0.02
Ca (g/kg)	16.74 ± 0.25	13.80 ± 0.21	24.06 ± 1.56	19.84 ± 0.78	0.12 ± 0.02	0.17 ± 0.03
Na (g/kg)	6.55 ± 0.14	23.77 ± 0.52	2.26 ± 0.36	6.02 ± 0.46	0.56 ± 0.01	1.21 ± 0.01
Mg (g/kg)	9.60 ± 0.09	7.88 ± 0.10	11.56 ± 0.89	10.38 ± 0.37	0.18 ± 0.01	0.16 ± 0.01

Notitie: De waarden van totale N en totale NH_4^+ worden uitgedrukt in g/kg vers materiaal ofwel het digestaat, vaste fractie of vloeibare fractie.

De P wordt geëxtraheerd uit de vaste fractie door toevoeging van citroenzuur (concentratie 0,1 mol/L) in de verhouding vloeistof:vaste stof 2:1 gedurende 24 uur en de uitloogprestaties worden vergeleken met zwavelzuur onder dezelfde omstandigheden.

Na het uitloggen wordt het mengsel gescheiden in de vloeistof en de pellet via een centrifuge bij 3500 rpm gedurende 10 minuten. De pH van het supernatans wordt gemeten en er wordt een neerslagmiddel ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ of $\text{Mg}(\text{OH})_2$) of NaOH toegevoegd totdat een pH van 8-8,5 gedurende 30 minuten wordt gehandhaafd om P-precipitatie te bereiken. In de gevallen waar de pH snel boven een pH 8,5 stijgt, worden druppels HNO_3 (0,01 mol/L) toegevoegd om de pH tussen 8-8,5 te brengen.

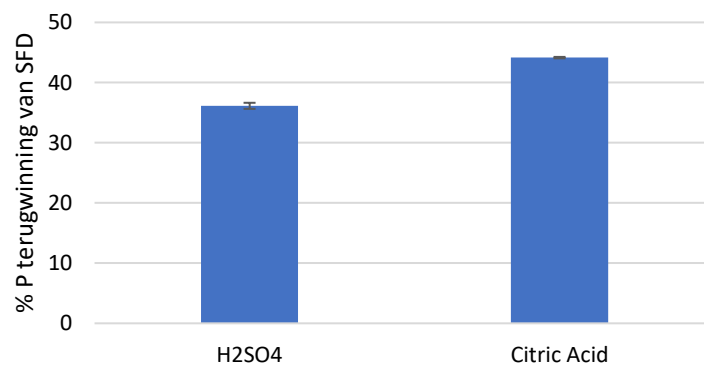
Na de precipitatiestap volgt centrifugatie om de vaste neerslag, dat rijk is aan P, te scheiden van de oplossing. De neerslag wordt gedroogd in een oven bij 50 °C en de gedroogde neerslag wordt tot poeder vermaalt, wat resulteert in de finale vorm van de potentiële bio-gebaseerde meststof. De eindproducten worden vervolgens opgestuurd voor XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy) en EDX (Energy Dispersive X-Ray) analyse om hun samenstelling te bepalen. Figuur 1 geeft een overzicht van de experimentele opstelling.



Figuur 1 - Set-up voor fosfor precipitatie uit de vaste fractie van digestaat.

Resultaten

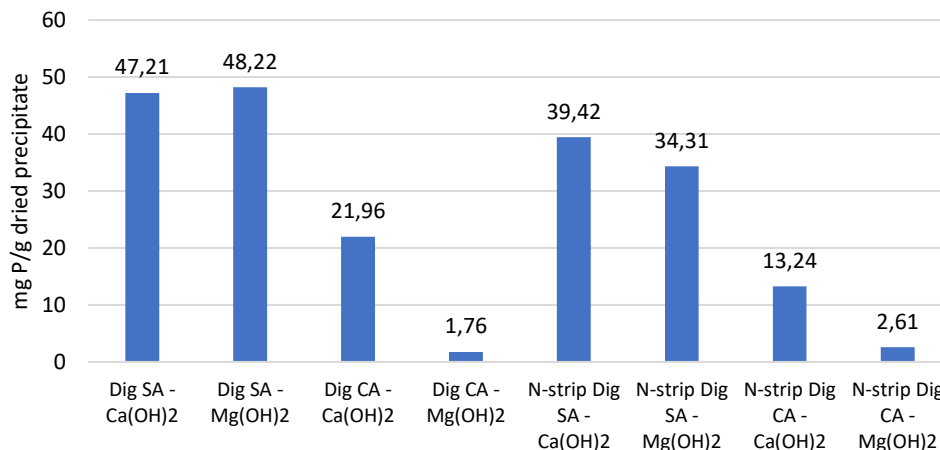
De P-terugwinning van de dikke fractie van het digestaat gerealiseerd met zwavelzuur en citroenzuur als extractiemiddel is weergegeven in Figuur 2.



Figuur 2: Fosfor terugwinning na zure uitloging van de dikke fractie van het digestaat met zwavelzuur en citroenzuur.

Notitie: "SFD" stemt overeen met dikke fractie van digestaat

Citroenzuur presteerde beter als loogzuur dan zwavelzuur en recupereerde 44% van de initieel in de dikke fractie van het digestaat aanwezige fosfor. Terwijl zwavelzuur slechts 36% recupereerde. Daarom blijkt citroenzuur een goed alternatief te zijn voor zwavelzuur in de P-loogstap. Als resultaat van de precipitatiestap met $Mg(OH)_2$ en $Ca(OH)_2$ werd een maximale P-concentratie bereikt van 48,2 mg P/g neerslag wanneer zwavelzuur werd gebruikt als P-uitloogmiddel op de vaste fractie van N-rijk digestaat (SFD) en $Mg(OH)_2$ werd gebruikt als precipitatiemiddel. Een overzicht van de P-concentraties die werden verkregen in de uiteindelijke precipitaten na de verschillende uitgevoerde tests wordt getoond in Figuur 3.



Figuur 3 - Fosfor concentratie van de finale, gedroogde precipitaten, afkomstig van P-geloopte oplossingen van de vaste fractie van N-rijk en N-gestript digestaat.

Notitie: In alle tests was het oorspronkelijke monster een vaste fractie van digestaat, N-rijk of N-gestript. "Dig" verwijst naar N-rijk digestaat; "SA" komt overeen met zwavelzuur als P-uitloogmiddel; "N-strip. Dig" is N-gestript digestaat en "CA" komt overeen met citroenzuur als P-loogmiddel. "Mg(OH)₂" of "Ca(OH)₂" in de figuur zijn de gebruikte neerslagmiddelen.

De eerdergenoemde monsters waarbij $Ca(OH)_2$ gebruikt werd voor precipitatie werden naar SEM-EDX gestuurd voor verdere karakterisering van de producten en hun elementaire samenstelling. De resultaten worden weergegeven in tabel 2. Voor alle neerslagproducten waren O, Ca en P de elementen die aanwezig waren in de hoogste totale gewichtspercentages, wat duidt op een significante aanwezigheid van P in alle producten. De Mg-concentratie in totaal gewichtspercentage was daarentegen het hoogst in de neerslag afkomstig van de vaste fractie van digestaat en P geloopt met zwavelzuur.

Tabel 2 - Elementaire compositie van precipitatieproducten bekomen via SEM-EDX.

Dig-SA			N-Strip. Dig-SA			Dig-CA			N.Strip.Dig-CA		
Element	Wt(%)	At (%)	Element	Wt(%)	At (%)	Element	Wt(%)	At (%)	Element	Wt(%)	At (%)
O	50.95	66.99	O	50.49	67.63	O	49.67	66.77	O	53.62	69.95
Ca	13.01	6.83	Ca	17.98	9.63	Ca	19.63	10.54	Ca	16.27	8.47
P	12.92	8.77	P	9.91	6.87	P	10.30	7.15	P	8.12	5.47
Mg	7.78	6.74	S	6.59	4.41	Si	5.65	4.33	Na	5.20	4.72
S	7.30	4.79	K	3.66	2.01	Na	3.95	3.70	Si	5.07	3.76
K	2.52	1.36	Mg	3.62	3.19	K	3.37	1.85	K	4.56	2.43
Na	2.50	2.29	Na	3.38	3.15	Mg	2.90	2.57	Mg	2.60	2.23
Si	2.14	1.61	Si	2.42	1.85	S	2.24	1.50	Cl	1.91	1.12
Al	0.50	0.39	Cl	1.54	0.93	Cl	1.18	0.71	S	1.79	1.16
Cl	0.41	0.24	Al	0.44	0.35	Al	1.10	0.88	Al	0.87	0.67
Total	100	100	Total	100	100	Total	100	100	Total	100	100

Notitie: "Dig" verwijst naar N-rijk digestaat; "SA" komt overeen met zwavelzuur als P-uitloogmiddel; "N-strip. Dig" is N-gestript digestaat en "CA" komt overeen met citroenzuur als P-uitloogmiddel.



Een bioraffinagebenadering om digestaat te benutten als belangrijke grondstof in de energie – nutriënten nexus

BioDEN

De grafieken verkregen in de XRD-analyses werden geanalyseerd met de software QualX om de belangrijkste samenstelling van het vaste product uit de precipitatie-experimenten te identificeren.

De neerslag afkomstig van de vaste fractie van digestaat, waarin zwavelzuur werd gebruikt als uitloogmiddel en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als neerslagmiddel, bestond uit struviet ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), calciet (CaCO_3) en gips ($\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$). Omdat er geen Ca-fosfaat te zien was in het XRD-resultaat, kunnen we aannemen dat de toevoeging van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in het supernatant alleen heeft bijgedragen aan het neerslaan van fosfaat (PO_4^{3-}) als gevolg van de verhoging van de pH, omdat de toegevoegde Ca^{+2} zich niet bindt aan PO_4^{3-} , en in plaats daarvan aanwezig was in de vorm van calciet en gips. De neerslag uit het experiment met citroenzuur als uitloogmiddel bestond uit calciet, vergelijkbaar met de neerslag dat gevormd werd bij gebruik van zwavelzuur; er werd echter geen struvietachtige kristallijne vorm geïdentificeerd.

Er werden nieuwe precipitatie-testen uitgevoerd waarbij alleen NaOH werd gebruikt om de pH te regelen. In de monsters waarin de vaste fractie van digestaat werd gebruikt in de P-uitloogstap en H_2SO_4 of citroenzuur het P-uitloogmiddel was, was de uiteindelijke verhouding $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ en $\text{Mg}^{+2}:\text{PO}_4^{3-}$ beide hoger dan 1, een minimale verhouding die naar verwachting struvietvorming zal bevorderen. Daarom was NaOH de enige toevoeging aan de oplossing, gebruikt om een pH-bereik tussen 8-8,5 te bereiken voor mogelijke struvietvorming.

Bij het gebruik van zwavelzuur als uitloogmiddel vertoonde de samenstelling van de neerslag alleen struviet wanneer de neerslag afkomstig is van het experiment met de vaste fractie van digestaat, met een eindconcentratie van 60,8 mg P/g neerslag. Het ontbreken van struviet in de neerslagsamenstelling uit het experiment met N-gestript digestaat kan worden verklaard door een mogelijke vorming van een zeer kleine hoeveelheid struviet, die niet werd geïdentificeerd in de XRD, of mogelijke vorming van andere verbindingen met de ionen Mg^{+2} , NH_4^+ en PO_4^{3-} , waardoor ze minder beschikbaar zijn om struviet te vormen. Hoewel in het laatstgenoemde product geen struviet werd geïdentificeerd, was de geïdentificeerde concentratie P 40,6 mg P/mg neerslag.

In het algemeen resulteerden de neerslagproducten waarbij citroenzuur werd gebruikt als P-uitloogmiddel niet in kristallijn materiaal dat in de XRD werd geïdentificeerd. Dit resultaat kan worden verklaard door een zeer lage hoeveelheid aanwezige kristallijne vorm, of het kan erop wijzen dat citroenzuur op een zeker niveau werkte als neerslagremmer, dit laatste werd reeds beschreven in de literatuur. Kofina et al. (2007) observeerde tot 75 à 80% struvietremming wanneer citroenzuur aanwezig was. Een toenemende hoeveelheid citroenzuuradditief in oplossing bij omstandigheden die gunstig zijn voor struvietvorming resulteerde in een afgenomen struvietvorming in het onderzoek van Perwitasari et al. (2017). Hoewel citroenzuur in dit onderzoek een goede P-uitloogcapaciteit had, resulteerde de invloed ervan op de precipitatiestap dus niet in kristalvorming met P in de samenstelling aan het eind van het proces.

Conclusie/Opmmerkingen

- Vergeleken met citroenzuur resulteerden de oplossingen met zwavelzuur als uitloogmiddel in de hoogste concentraties P in de uiteindelijke neerslag, wat overeenkwam met de experimenten met $Mg(OH)_2$ (48,2 mg P/g neerslag) en $Ca(OH)_2$ (47,2 mg P/g neerslag) als neerslagmiddel, met N-rijk (niet gestript) digestaat als P-bron.
- In het monster van de oplossing afkomstig van een P-geloopte vaste fractie van digestaat, waarin zwavelzuur werd gebruikt, was alleen de toevoeging van NaOH als base om de pH van 8 te bereiken al voldoende voor de vorming van struviet.
- In het eindproduct afkomstig van zwavelzuur als P-uitloogmiddel in de vaste fractie van digestaat, gevolgd door de toevoeging van NaOH in de precipitatiestap, werd struviet geïdentificeerd en werd een productconcentratie van 60,8 mg P/mg neerslag verkregen.
- De vorming van andere producten kan hebben geconcentreerd met de vorming van struviet in het percolaat uit de vaste fractie van N-gestript digestaat, daarom werd er geen struviet geïdentificeerd; het eindproduct had echter een concentratie van 40,6 mg P/mg neerslag.
- Citroenzuur als uitloogzuur resulteerde in de hoogste P-terugwinning (45%) uit de vaste fractie van digestaat in vergelijking met zwavelzuur (36%), terwijl citroenzuur remmende aspecten vertoonde in de P-precipitatiestap na toevoeging van base.

Referenties:

Kofina, A. N., Demadis, K. D., & Koutsoukos, P. G. (2007). The effect of citrate and phosphocitrate on struvite spontaneous precipitation. *Crystal Growth and Design*, 7(12), 2705-2712.

Perwitasari, D. S., Jamari, J., Muryanto, S., & Bayuseno, A. P. (2017). Influence of Citric Acid on Struvite Precipitation. *Advanced Science Letters*, 23(12), 12231-12234.

Siciliano, A. (2016). Assessment of fertilizer potential of the struvite produced from the treatment of methanogenic landfill leachate using low-cost reagents. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 5949-5959.

Contact: thais.guedessilveira@ugent.be (EN) ; cagri.akyol@ugent.be EN ; erik.meers@ugent.be (NL)

Meer informatie over het project: check de [projectwebsite](#)

Projectpartners: Biogas-E, KU Leuven, Ghent University, Marmara University, VCM, OSTIM

Met de steun van:



AGENTSCHAP
INNOVEREN &
ONDERNEMEN



Vlaanderen
is ondernemen

