

## D3.4 – Alternatief P-extractie proces met herwonnen zuren

### 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 en stikstof (N)-gestript digestaat, voor verdere struviet precipitatie. Zwavelzuur is het gebruikelijke P-uitloogmiddel in deze toepassing. Het vinden van duurzamere en milieuvriendelijkere alternatieven voor zwavelzuur (bijv. teruggewonnen zuren, afvalzuren uit de industrie) is belangrijk. In die zin worden teruggewonnen scrubbing vloeistoffen van een stripping/scrubbingproces (ammoniumsulfaat en ammoniumcitraat) en een afvalzwavelzuur uit een chemische industrie (47% zwavelzuur + 4% waterstofperoxide) onderzocht als alternatieven voor zwavelzuur.

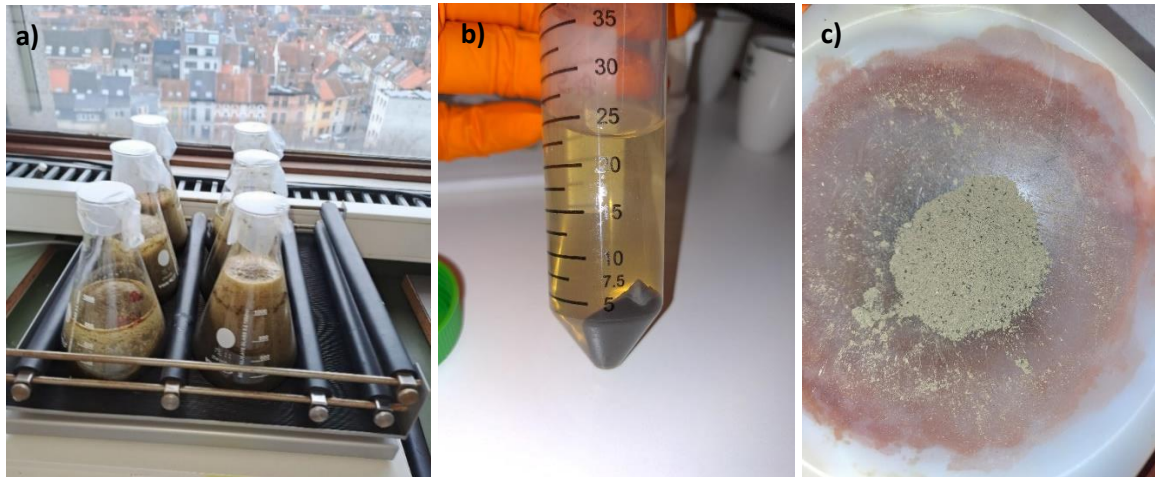
### Opzet/Parameters

Het digestaat dat gebruikt wordt in de experimenten is afkomstig van de labo-schaal anaerobe vergisting (AD) van koeienmest samen met N-gestript digestaat afkomstig van de stripping-scrubbingtests uitgevoerd 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 beide digestaten zijn gerapporteerd in factsheet "D3.3 Minerale P-meststof, geëxtraheerd en opnieuw geprecipiteerd uit de vaste fractie van digestaat".

De P in de vaste fractie wordt geëxtraheerd met alternatieve zuren voor zwavelzuur nl. ammoniumsulfaat (3,6x verdund), ammoniumcitraat en afvalzwavelzuur (44x verdund). De karakterisatie van de alternatieve zuren wordt weergegeven in tabel 1. De verhouding vloeistof:vaste stof wordt in de uitloogstap op 2:1 vastgelegd en het mengsel wordt vervolgens 24 uur lang continu geroerd. De verdunningen van het zuur worden uitgevoerd om een eind-pH tussen 4,5-5,5 te verkrijgen. De uitloogprestaties van de alternatieve zuren worden vervolgens vergeleken met zwavelzuur onder dezelfde omstandigheden. Volgend hierop werd een precipitatiestap uitgevoerd door NaOH toe te voegen tot een pH 8-8,5 om uiteindelijk een P-rijk product te verkrijgen in de vorm van struviet, met mogelijke toepassing als meststof. Meer details over de precipitatiestap worden beschreven in "D3.3 Minerale P-meststof, geëxtraheerd en opnieuw geprecipiteerd uit de vaste fractie van digestaat". Figuur 1 toont de P-uitloog- en P-precipitatiestappen.

**Tabel 1** – Karakteristieken van de geteste zuren tijdens de P-uitloging uit de vaste fractie van digestaat afkomstig van koeienmest.

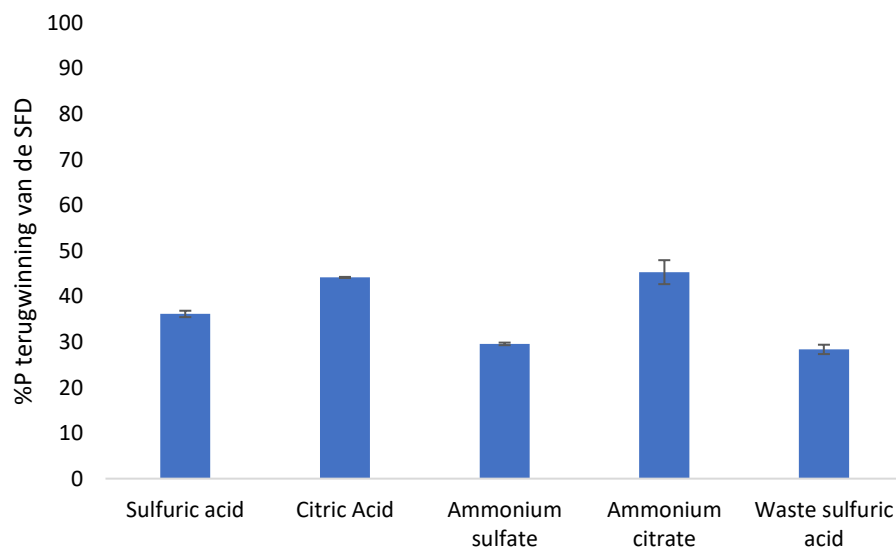
Parameters	Alternatieve zuren toegepast in P-uitloging		
	Ammoniumsulfaat	Ammoniumcitraat	Afvalzwavelzuur
pH	< 2.00	4.35 ± 0.02	< 2.00
EC (mS/cm)	232.33 ± 2.47	21.24 ± 0.28	> 9999
Totale N (g/kg VM)	4.52 ± 0.07	4.41 ± 0.06	< 0.10
P (mg/L)	< 0.15	0.21 ± 0.02	0.82 ± 0.01
K (mg/L)	1.00 ± 0.23	0.46 ± 0.18	1.00 ± 0.25
Ca (mg/L)	1.05 ± 0.37	0.49 ± 0.25	2.90 ± 0.10
Na (mg/L)	< 0.15	3.76 ± 0.03	4.98 ± 1.00
Mg (mg/L)	< 0.15	< 0.15	0.49 ± 0.07



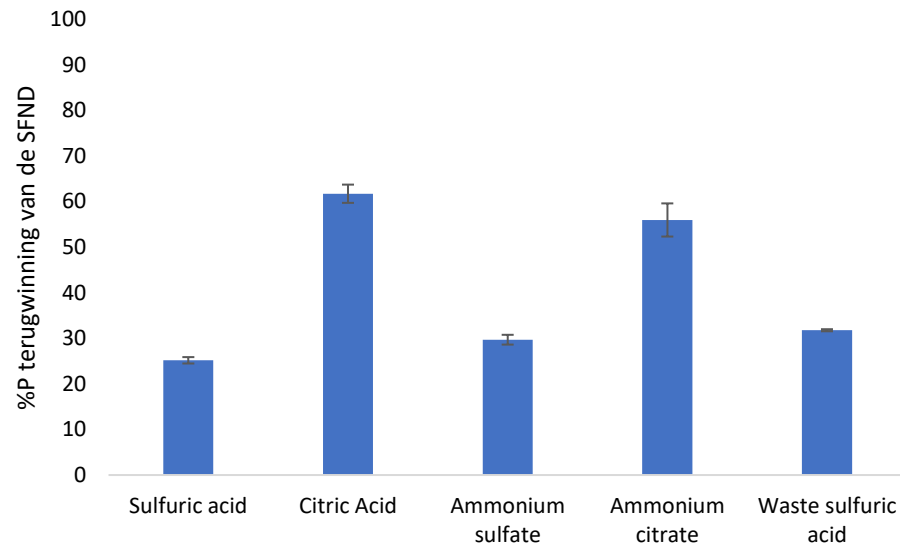
**Figuur 1** - P-uitloging en precipitatie: a) SFD en SFND gemengd met P-uitloogmiddel in een schudmachine; b) producten na P-precipitatie en scheiding met centrifuge (P-rijk product komt overeen met het vaste deel); c) struvietachtig neerslag na drogen en malen.

## Resultaten

Een overzicht van de P-terugwinningspercentages uit de vaste fracties van digestaat (SFD) en N-gestriipt digestaat (SFND) wordt getoond in respectievelijk Figuur 2 en Figuur 3.



**Figuur 1** - Fosfor terugwinning na zure uitloging van de dikke fractie van het digestaat met alternatieve zuren, in vergelijking met zwavelzuur.



**Figuur 2** – Fosfor terugwinning na zure uitloging van de dikke fractie van het N-gestript digestaat met alternatieve zuren, in vergelijking met zwavelzuur..

De prestaties van het ammoniumsulfaat en afvalzwavelzuur zijn, zowel voor SFD als SFND, vergelijkbaar met het zwavelzuur, deze laatste behaalt 36% P terugwinning voor SFD en 25% voor SFND. In het geval van SFD presteert het zwavelzuur iets beter dan het zwavelafvalzuur en ammoniumsulfaat, terwijl in het geval van SFND het zwavelafvalzuur iets beter presteert dan het conventionele zuur, met een P-terugwinning tot 32%. Vergeleken met het conventionele zwavelzuur resulteren ammoniumcitraat en citroenzuur echter in de hoogste terugwinning van P uit de SFND, met respectievelijk 45% en 44%. Hetzelfde wordt waargenomen bij de SFND, met nog hogere terugwinningspercentages van 62% en 56% wanneer respectievelijk citroenzuur en ammoniumcitraat als uitloogmiddel worden gebruikt.

Gelet op de terugwinning van fosfor uit de vaste fractie van digestaat in een zure oplossing, zou ammoniumcitraat minder risico's met zich meebrengen bij de verwerking vanwege de hogere pH in vergelijking met zwavelzuur, naast het feit dat het een duurzamere optie is omdat het wordt teruggewonnen en hergebruikt uit de N-stripping van digestaat. De keuze voor ammoniumcitraat als uitloogzuur zou mogelijk leiden tot een valorisatie van dit product als P-uitloogmiddel en mogelijk tot een grotere interesse in de N-stripping/scrubbingmethode zelf, vanwege een extra inkomstenbron voor de gebruikers.

Hoewel zowel citroenzuur als ammoniumcitraat beter presteren dan de andere geteste zuren, vindt de terugwinning van het P uit de zure oplossing naar de struvietvorm in een volgende precipitatiestap niet plaats wanneer deze twee zuren worden gebruikt als uitloogmiddel. Zowel citroenzuur als ammoniumcitraat belemmeren de vorming van struviet, een product met een potentieel als P-meststof. Kofina et al. (2007) zagen een vermindering in de vorming van struviet wanneer citroenzuur werd toegepast in synthetische afvalwateroplossingen die oververzadigd waren met struviet, waarbij een vermindering tot 75-80% in struvietvorming werd gerapporteerd. Perwitasari et al. (2017) observeerden ook een vermindering in de struvietneerslagsnelheidsconstanten wanneer een verhoogde hoeveelheid citroenzuur werd toegevoegd aan kristalliserende oplossingen, in omstandigheden die bevorderlijk zijn voor struvietvorming.

Het ammoniumcitraat resulteert in een vergelijkbare remming, hoogstwaarschijnlijk door zijn vergelijkbare chemische samenstelling als citroenzuur, aangezien het citroenzuur betreft na het vangen van ammoniak in het N-stripping/scrubbingproces. In die zin, als struvietachtig P-precipitaat als eindproduct wordt nagestreefd, worden zowel ammoniumcitraat als citroenzuur niet aanbevolen als uitloogmiddel, tenzij het doel is om het P in het vloeibare eindproduct te krijgen. Aangezien het hoofddoel van deze studie het verkrijgen van een potentiële P-meststof in vaste vorm is, zouden ammoniumsulfaat, het bijproduct van het strippen/scrubbing, en het afvalzwavelzuur van alle geteste alternatieven voor zwavelzuur de aanbevolen alternatieven zijn. Deze teruggewonnen zuren zijn duurzamere opties als P-uitloogmiddel, omdat ze de afhankelijkheid van zuiver zwavelzuur kunnen verminderen en er een nieuw marktpotentieel voor kan worden gecreëerd.

### Conclusie/Opmmerkingen

- Citroenzuur en ammoniumcitraat presteren beter dan zwavelzuur als P-uitloogmiddel, met respectievelijk 62% en 56% bij toepassing bij de SFND.
- Hoewel citroenzuur en ammoniumcitraat beter presteren dan zwavelzuur en de andere alternatieve zuren in de P-uitloogstap, resulteert hun aanwezigheid in de precipitatiestap in een remming van de struvietvorming.
- Ammoniumsulfaat en afvalzwavelzuur presteren vergelijkbaar met zwavelzuur als P-uitloogmiddel in de SFD, met ongeveer 30% P-terugwinning.
- Gezien het doel om een eindproduct te verkrijgen in de vorm van struviet als potentiële P-meststof, zijn zowel ammoniumsulfaat als afvalzwavelzuur duurzamere alternatieven voor zwavelzuur, vanwege hun vergelijkbare prestaties en de valorisatie van deze producten.

### 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.

**Contact:** [thais.guedessilveira@ugent.be](mailto:thais.guedessilveira@ugent.be) (EN) ; [cagri.akyol@ugent.be](mailto:cagri.akyol@ugent.be) EN ; [erik.meers@ugent.be](mailto: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

