

Eindrapport

Analysemethode voor het bepalen van de zuiverheid van struviet

C. Vanhoof en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM
2014/SCT/R/26

Februari 2014



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

Sinds enkele jaren is er een stijgende interesse voor de recuperatie van nutriënten uit afval. Eén van de technologieën in volle ontwikkeling is de winning van struviet (magnesium ammonium fosfaat, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) uit fosfaatrijk afvalwater, mest of urine. De struvietkristallen bevatten magnesium, stikstof en fosfor en vinden een toepassing in de landbouw als meststof. De gebruikte technologie om struviet te winnen bepaalt de zuiverheid van het gevormde struviet. Enkel zuiver struviet kan als meststof aanzien worden. Onzuiver struviet – ook wel "struviet-aangerijkt zuiveringsslib" genoemd – wordt beschouwd als zuiveringsslib. Om op een éénduidige manier onderscheid te kunnen maken tussen zuiver struviet en struviet-aangerijkt zuiveringsslib is er nood aan analysemethodes om de zuiverheid van struviet na te gaan.

Deze studie toont aan dat om een uitspraak te kunnen doen over de zuiverheid en de samenstelling van struviet de inzetbaarheid van complementaire technieken noodzakelijk is. Door een combinatie van een elementanalyse (N, H) met element analyser, ICP-AES analyse na aqua regia digestie (Mg, P, metalen), totaal koolstof bepaling met TOC analyser, EDXRF screening (Mg, P, metalen) en een XRD analyse kunnen meetwaarden worden bekomen die een beeld geven over de samenstelling en de zuiverheid van het geproduceerde struviet.

Wat betreft de analytiek kan voor de bepaling van de meeste parameters worden gerefereerd naar bestaande CMA methoden. Belangrijk hierbij is dat de analyses werden uitgevoerd op een monster dat max. gedroogd werd bij 40°C. Dit dient te worden opgenomen in de procedure voor de monstervoorbehandeling (CMA/5/B.1). Drogen bij een hogere temperatuur resulteert in een afbraak van de kristallijne structuur van het struviet en een vervluchtiging van het ammonium.

- De bepaling van de elementen N, H, Mg en P van de gewonnen struviet maakt het mogelijk om een beeld te krijgen van de struvietsamenstelling. De elementen N en H kunnen bepaald worden met de element analyser cfr CMA/2/IV/4. Tot op heden is de bepaling van H in de matrix 'meststof en bodemverbeterend middel' niet opgenomen in het CMA, echter deze meting kan simultaan uitgevoerd worden met de element analyser bij de bepaling van N. Voor de bepaling van Mg en P, alsook voor de bepaling van de zware metalen, kan de CMA methode CMA/2/IV/19 worden toegepast. De zuurdestructiemethode is beschreven in CMA/2/IV/6.
- De bepaling van totaal C kan uitgevoerd worden cfr CMA/2/II/A.7 met de TOC analyser.
- De EDXRF techniek voor het screenen van de monsters en de XRD meting voor de bepaling van de kristallijne structuur van het eindproduct zijn niet opgenomen in het CMA, maar leveren wel waardevolle informatie op over de element samenstelling enerzijds en welke kristallijne materialen aanwezig zijn anderzijds.

Voor de bepaling van de zuiverheid van struviet voor indeling in zuiver struviet en struviet-aangerijkt zuiveringsslib is het aanbevolen om de bovenstaande complementaire technieken in te zetten:

- De element analyses laten toe om een massabalans op te stellen en de molaire ratio's van $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ te berekenen.
- Het gehalte aan totaal koolstof kan een maat zijn voor de aanwezigheid van zuiveringsslib. Indien de gewonnen struviet onvoldoende gespoeld is om de resterende biomassa/slib te verwijderen, zal een verhoogde waarde voor het C-gehalte bekomen worden. Deze gegevens kunnen ook aangewend worden om struviet in te delen in klassen met een verschillende zuiverheidsgraad, om also een duidelijk onderscheid te kunnen maken tussen

struviet met een verwaarloosbaar gehalte aan organische stof en struviet aangerijkt met organische stof.

- De EDXRF screening laat toe om eventueel andere verontreinigingen/elementen te detecteren. Het gehalte aan Si, Fe, K, Ca,... kan aangewend worden om een inschatting te krijgen of struviet al dan niet 'vervuild' is met zand. Indien in het struviet verontreinigingen voorkomen van zware metalen, kunnen op basis van de EDXRF meting indicatieve waarden afgeleid worden.
- De XRD meting geeft aan welke kristallijne materialen aanwezig kunnen zijn naast struviet zoals SiO_2 (zand), calciumcarbonaat. De XRD analyse laat enkel een kwalitatieve bepaling toe en geen kwantitatieve bepaling.

Door de complementariteit van de verschillende meettechnieken is het zinvol om de bekomen data te bundelen zodat men een totaal beeld krijgt over de samenstelling en de zuiverheid van het geproduceerde struviet.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	III
Lijst van tabellen	IV
Lijst van figuren	V
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Achtergrondinformatie	3
2.1. <i>Het belang van fosfor</i>	3
2.2. <i>Hoe kan fosfor gerecupereerd worden uit afvalstromen?</i>	6
2.3. <i>Wat is struviet?</i>	8
2.4. <i>Onzuiverheden in struviet</i>	9
2.5. <i>Plantbeschikbaarheid van struviet</i>	10
2.6. <i>Grondstofverklaring (OVAM) en ontheffingen (FOD) voor struviet</i>	11
HOOFDSTUK 3. Analysemethoden en -resultaten voor de bepaling van de zuiverheid van struviet	12
3.1. <i>Beschrijving struvietmonsters en analysemethoden</i>	12
3.2. <i>Resultaten droge stof en element bepalingen</i>	15
3.3. <i>Resultaten EDXRF screening</i>	18
3.4. <i>Resultaten XRD analyses</i>	19
3.5. <i>Resultaten TGA analyses (thermogravimetrische analyses)</i>	24
3.6. <i>Besluit analysemethoden voor de bepaling van de zuiverheid van struviet</i>	28
HOOFDSTUK 4. Europese projecten gerelateerd aan duurzaam gebruik van fosfor	31
HOOFDSTUK 5. Besluit	33
Literatuurlijst	35

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Fosfaatbeschikbaarheid van superfosfaat en struviet (Bron: Crustell)	10
Tabel 2 Resultaten droge stof en element bepalingen	16
Tabel 3 Massabalans en molaire ratio's van de verschillende struvietmonsters	17
Tabel 4 Resultaten van de EDXRF screening	18

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Struviet productie gewonnen uit centraat (Bron: NuReSys)	7
Figuur 2 Struviet productie gewonnen uit digestaat (Bron: NuReSys)	7
Figuur 3 Ongewenst struvietvorming in leidingen	9
Figuur 4 Overzicht van de geanalyseerde monsters	13
Figuur 5 XRD analyse van monster 20130864 (NuReSys, aardappelverwerking)	19
Figuur 6 Detailweergave van XRD analyse van monster 20130864 (NuReSys, aardappelverwerking)	20
Figuur 7 XRD analyse van monster 20130865 (NuReSys, vegetale olie)	20
Figuur 8 XRD analyse van monster 20130866 (NuReSys, RWZI slib)	21
Figuur 9 XRD spectra van de 3 NuReSys monsters afkomstig van 3 verschillende stromen	21
Figuur 10 XRD spectra van monster 20132656 (Crustell, Bio-Share)	22
Figuur 11 XRD spectra van monster 20132656 (Crustell, Bio-Share) - detail	23
Figuur 12 XRD spectra van monster 20132657 (NuReSys - Aquafin RWZI)	23
Figuur 13 XRD spectra van monster 20132658 (product MAP)	24
Figuur 14 TGA analyse van monster 20130864 (NuReSys, aardappelverwerking)	25
Figuur 15 TGA analyse van monster 20130865 (NuReSys, vegetale olie)	25
Figuur 16 TGA analyse van monster 20130866 (NuReSys, RWZI slib)	26
Figuur 17 TGA analyses van de 3 NuReSys monsters afkomstig van 3 verschillende stromen (rood: aardappelverwerking; groen: vegetale olie; blauw: RWZI slib)	26
Figuur 18 TGA analyse van monster 20132656 (Crustell, Bio-Share)	27
Figuur 19 XRD spectra van monster 20132658 (NuReSys - Aquafin RWZI)	27
Figuur 20 TGA analyse van monster 20132658 (product MAP)	28

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Sinds enkele jaren is er een stijgende interesse voor de recuperatie van nutriënten uit afval. Eén van de technologieën in volle ontwikkeling is de winning van struviet (magnesiumammoniumfosfaat, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) uit fosfaatrijk afvalwater, mest of urine. De struvietkristallen bevatten magnesium, stikstof en fosfor en vinden een toepassing in de landbouw als meststof. Struviet zou in de toekomst als alternatief kunnen dienen voor de klassieke fosformeststoffen, waarvan de reserves langzamerhand uitgeput raken.

De gebruikte technologie bepaalt de zuiverheid van het gevormde struviet. Enkel zuiver struviet kan als meststof aanzien worden. Onzuiver struviet – ook wel "struviet-aangerijkt zuiveringsslib" genoemd – wordt beschouwd als zuiveringsslib. Dit impliceert dat er strengere gebruiksbepalingen voor gelden (voortvloeiend uit de Europese slibrichtlijn 86/278/EEG), zoals onder andere een wachttijd van 6 weken bij gebruik op weiden en voedergewassen en een gebruikverbod op gronden waarop groenten, fruit en aardappelen worden geteeld.

Er wordt een toenemende vraag verwacht naar het verhandelen van (zuiver) struviet als meststof. Dit heeft immers als voordeel dat de gebruiksbepalingen niet meer gelden. Ook zou de meststof struviet door meststoffenproducenten gebruikt kunnen worden bij de productie van samengestelde meststoffen. Er zijn echter ook milieu-hygiënische nadelen, struviet kan verontreinigd worden door metalen (bv. As) tijdens het precipitatieproces¹.

In de eerste plaats is er nood aan een analysemethode voor het bepalen van de zuiverheid van struviet, om op een eenduidige manier het onderscheid tussen de meststof struviet en het struviet-aangerijkt zuiveringsslib te kunnen maken enerzijds en het gehalte aan aan zware metalen te bepalen anderzijds. Volgende analytische aanpak werd hiervoor voorgesteld en geëvalueerd:

- Bepaling van het totaal (organisch) koolstofgehalte (TC): gezien zuiver struviet geen C-bevat, is het (organisch) koolstofgehalte dat aanwezig is een maat voor de aanwezigheid van zuiveringsslib.
- Bepaling van N/H/Mg/P gehalten en verhoudingen: dit geeft een maat van de zuiverheid van struviet. Het N- en H-gehalte worden bepaald met een element analyser. Het Mg- en P-gehalte worden bepaald met energie dispersieve X-stralenfluorescentie (EDXRF). Dit heeft mede als voordeel dat mogelijk aanwezige contaminanten (As,...) kunnen worden meebepaald met EDXRF.

De (beperkte) validatie en kalibratie van de element analyse (C,H, N) en de EDXRF analyse (Mg, P, metalen) zullen met "zuiver" struviet worden uitgevoerd, vervolgens zullen analyses op verschillende reële monsters worden uitgevoerd. Ter onderbouwing van het validatieonderzoek zullen ook XRD-analyses worden uitgevoerd.

HOOFDSTUK 2. ACHTERGRONDINFORMATIE

2.1. HET BELANG VAN FOSFOR

Gezien de groeiende schaarste aan minerale fosformeststoffen, wordt meer en meer ingezet op de recuperatie van fosfor². In opdracht van de Europese commissie DG Environment werd een studie uitgevoerd over 'Duurzaam fosfor gebruik'³. Dit uitvoerig verslag geeft een overzicht van de huidige stand van zaken betreffende de wetenschappelijke kennis aangaande de fosfor uitdaging en het onderzoek naar het duurzaam gebruik van dit belangrijke element. De studie geeft aan dat er duidelijke, goed gedocumenteerde redenen zijn voor een meer duurzaam gebruik van fosfor in de EU. De EU is bovendien afhankelijk van invoer en omdat fosforbronnen met goede kwaliteit verminderen, zullen we steeds meer afhankelijk worden van fosfor reserves die minder toegankelijk en meer vervuild zijn met elementen, zoals cadmium en uranium.

In het actieplan van het Vlaams Materialenprogramma⁴ is hefboom 7 een bio-economie waarvoor OVAM verantwoordelijk is. Actiepunt (nr 32) omvat de valorisatie van nutriënten uit reststromen en het faciliteren van de vermarkting van gerecupereerde nutriënten en organische koolstof. Het Vlaams Nutriëntenplatform⁵ speelt hierbij een actieve rol.

Bij duurzaam gebruik van fosfor speelt het sluiten van de fosfor-waardeketen een cruciale rol. VLACO heeft een document uitgeschreven aangaande het belang van fosfor⁶. Gezien dit document een duidelijk beeld geeft van de huidige stand van zaken, de knelpunten, de toekomstmogelijkheden en de acties lopende op Vlaams en Europees niveau werd de volledige tekst integraal overgenomen:

Alle leven op aarde is afhankelijk van fosfor (P). Het is een essentieel element in de cellen van planten en dieren, we kunnen niet zonder leven. Mensen hebben fosfor nodig voor de productie van voedsel (plantaardig en dierlijk), dus P is onmisbaar voor voedselzekerheid. We dienen P toe aan onze bodems als meststof, zodat dit kan worden opgenomen door planten. Deze P komt van organische meststoffen (dierlijke mest, compost, digestaat, andere bronnen, ...) en van minerale meststoffen.

Met de toenemende wereldpopulatie, is ook de vraag naar fosformeststoffen sterk gestegen, en zal dit in de toekomst nog blijven toenemen. Voor de productie van minerale meststoffen is men bijna uitsluitend afhankelijk van direct winbare voorraden fosfaatrots uit mijnen die zich hoofdzakelijk situeren in Marokko/Westelijke Sahara, China en de VS. De Europese Unie is, op enkele kleine minerale fosforreserves na, quasi voor 100% afhankelijk van import van minerale fosfor. Naast praktische aspecten zorgt dit ook voor een sterke geopolitieke gevoeligheid (afhankelijkheid) en variërende prijzen.

Het is niet ondenkbaar dat fosfaatrijke landen hun grondstoffen veilig zullen stellen door middel van een exportverbod, en er zo voor zouden kunnen zorgen dat Europa's voedselvoorziening in het gedrang komt. Europa zal in de toekomst zelfvoorzienend moeten zijn voor fosfor.

Peak phosphorus theory

Naar analogie met de ‘peak oil theory’, wordt er dan ook al volop gesproken over een ‘peak phosphorus theory’, waarbij er op mondiaal niveau vanaf 2034 (de berekeningen lopen nog zeer sterk uiteen al naar gelang de bron) een daling komt in de productie van ruw fosfaat, terwijl de vraag omwille van de toenemende wereldbevolking dan nog steeds blijft stijgen. Zonder actie dreigt een absoluut tekort aan fosfor.

Het controversiële aan het ganse verhaal is dat ons huidige P-management vooral wordt gekenmerkt door een verspilling of diffuse verspreiding van fosfor in ons milieu. Zo denken we aan het uit- of afspoelen van fosfor via grond- en oppervlaktewater, waardoor rivieren, meren, zeeën en oceanen te kampen krijgen met verschijnselen zoals eutrofiëring. Met name de Baltische Zee is hiervan een schoolvoorbeeld.

Het is NU tijd voor actie!

Naast het efficiënter aanwenden van fosfor op landbouwbodems, zullen we ons in Europa vooral moeten toeleggen op P-recyclage. Immers, organische reststromen bevatten de P die voor ons zo essentieel is. We spreken hierbij van het sluiten van de P-waardeketen.

Verder moeten we de principes ‘meer duurzaam gebruik’ en ‘recycleren’ niet alleen toepassen op P, maar ook op de andere nutriënten en materialen, en dit via slimme samenwerking tussen de verschillende actoren en met oog op globale duurzaamheid. Daarbij moeten we oog blijven hebben voor alle aspecten van bodemvruchtbaarheid, dus ook de organische stof in de bodem.

Vlaanderen – Europa en de rest van de wereld

De reserves aan minerale fosfaten zijn verre van gelijk gespreid. Slechts een aantal landen hebben minerale fosforvoorraden die op een economisch interessante wijze kunnen worden geëxploiteerd. Echter in Vlaanderen hebben we een netto-overschot aan fosfor, voornamelijk veroorzaakt door de sterk uitgebouwde dierlijke productie (nu en in het verleden), waarbij een grote P-instroom plaats vindt via diervoeder.

Naast het jaarlijkse mestoverschot (dierlijke mest bevat nog een grote hoeveelheid fosfor) op de veebedrijven, zijn ook onze landbouwbodems sterk tot zeer sterk aangerijkt met fosfor. De problemen die zich op mondiaal vlak stellen (tekorten aan P als essentieel bodemnutriënt) zijn bij ons niet van toepassing, wel integendeel: we zouden fosfor kunnen exporteren naar gebieden waar er tekorten zijn. We moeten immers gaan naar het sluiten van de nutriëntenkringlopen op ruimere schaal (mondiaal).

Andere regio's met een dichte veepopulatie (Nederland, Denemarken, Bretagne) bevinden zich in een gelijkaardige situatie. Vlaanderen heeft strenge lozingsnormen voor afvalwater, welke ervoor zorgen dat een verregaande zuivering nodig is. Met technieken die hiervoor worden toegepast, kan men ook nog een hoeveelheid fosfor uit het afvalwater halen. Bij voldoende zuiverheid kan dit ook worden toegepast als meststof. Dit houdt in dat we ons vanuit Vlaanderen verder kunnen gaan profileren als een koploper in P-recuperatie.

Fosfor en fosfor alleen?

Nee, zeker niet. Fosfor staat weliswaar, in tegenstelling tot andere macronutriënten stikstof (N) en kalium (K), wel onder de grootste druk qua verzekerde voorziening. Minerale N-meststoffen kunnen met de nodige hoeveelheid energie uit elementaire N aanwezig in de lucht gewonnen worden. Kalium wordt gewonnen uit diverse minerale deposities en is ook ruimer beschikbaar.

Voor een duurzame productie op lange termijn heeft de bodem ook organische stof nodig. Dit bevat ook nutriënten, die echter niet steeds snel beschikbaar zijn. In de toekomst moeten we daarom voldoende aandacht blijven houden voor de humustoestand van onze bodems en niet louter focussen op de mineralen. De uitdaging voor Vlaanderen is om de uitvoer van fosfor te realiseren zonder dat hierbij alle organische stof verloren gaat voor onze bodems. De wetgeving moet ook de ruimte mogelijk maken om organische stof toe te dienen.

Een Europees engagement

Op 6 en 7 maart 2013 is de eerste Europese Duurzame Fosfor Conferentie doorgegaan in Brussel (ESPC2013). Dit event werd georganiseerd door het Europese Fosforplatform, een initiatief van een aantal Europese partners in de fosfor-waardeketen, waarin Vlaco via het Vlaamse nutriëntenplatform participeert. Brussel werd als locatie gekozen om de P-problematiek hoog op de Europese politieke agenda te krijgen. De boodschap is hier op een duidelijke manier naar voor gebracht.

Het is de verzoeking dat Europa het P-verhaal (meer duurzaam gebruik, meer recyclage) oppikt en een wetgevend kader aanbiedt dat P-recuperatie (o.a. uit afvalstoffen, mest) aanmoedigt. Tijdens en na de Conferentie ESPC2013 hebben vele stakeholders zich geëngageerd om het P-verhaal verder te ondersteunen en hebben, net zoals Vlaco, de intentieverklaring ondertekend. Meer informatie is terug te vinden op <http://www.phosphorusplatform.org/>

Wat gebeurt er verder op Vlaams niveau?

De wegen beginnen samen te komen. Vlaanderen is nu reeds een voorloper op het vlak van selectieve inzameling van afvalstoffen, en de valorisatie tot nieuwe grondstoffen. Het fosforverhaal past dan ook perfect binnen de beleidslijnen en de prioriteiten die Vlaanderen zich oplegt. In het Pact 2020 van Vlaanderen in Actie is een ViA-transitie 'Nieuw Industrieel Beleid en Duurzaam Materialenbeheer' opgenomen.

Onze economie moet van een lineair model omgebouwd worden tot een kringlooeconomie, waarbij materiaalkringlopen (met inbegrip van nutriënten) worden gesloten. Fosforrecyclage past perfect binnen de doelstellingen.

Vlaams Nutriëntenplatform

In 2012 bundelden ondernemers, overheid en onderzoeks- en kennisinstellingen hun krachten in een nutriëntenoverlegplatform om van Vlaanderen een topregio te maken inzake efficiënte nutriëntenvvalorisatie.

De lange termijn doelstellingen van het nutriëntenoverlegplatform zijn:

- Nutriënten efficiënter aanwenden
- De in Vlaanderen beschikbare nutriënten maximaal recyclen, met in eerste instantie maximaal hergebruik binnen de Vlaamse economie (zelfvoorzienigheid) en in tweede instantie vermarkten door export van nutriënten.
- Succesvolle Vlaamse kennis en technologie op het gebied van recuperatie en opwerking tot grondstoffen maximaal valoriseren in binnen- en buitenland.

Vlaco maakt deel uit van de kerngroep van het Vlaams nutriëntenplatform en draagt op deze wijze haar steentje bij tot het sluiten van de P-kringloop.

Het Vlaams Nutriëntenplatform heeft in januari 2013 een synthesesnota omtrent 'Sluiten van de nutriëntenkringlopen in Vlaanderen' opgesteld. Verder worden internationale contacten verzorgd en uitgebouwd. Immers, de fosfor-uitdaging speelt zich op mondiaal niveau af.

Doorbraakprojecten fosfaatrecuperatie

Zoals hierboven aangehaald ligt in de fosforuitdaging een opportuniteit om een transitie binnen het sluiten van nutriëntenkringlopen te realiseren. De Vlaamse Regering wil dit ondersteunen in het kader van het ViA-thema 'Duurzaam Materialenbeheer'. Met een aantal strategische partners uit de bedrijfswereld, onderzoek, kenniscentra en de overheid werd een 3-daagse intensieve brainstormsessie gehouden ter voorbereiding van het opzetten van concrete business-cases rond P-recuperatie. Concreet in onze 'winkel' zien we mogelijkheden rond het verder valoriseren van compost en digestaat als duurzame P-meststof. Terwijl compost omwille van het hoge gehalte aan stabiele organische stof eerder een duurzame bodemverbeteraar is en moet blijven in de toekomst, zijn er vooral op het vlak van digestaat en digestaatanbehandeling (alsook dierlijke mest) mogelijkheden tot recuperatie van fosfor.

Het zal er vooral op aan komen om digestaat nog meer als een kwaliteitsvolle meststof te profileren (hierbij neemt de Vlaco-kwaliteitscontrole een centrale plaats in), maar naast milieuhygiënische troeven ook nog uit te spelen als een duurzame P-meststof op maat. Dit betekent het verder nabehandelen van digestaat zodat de nutriënten homogener zijn qua beschikbaarheid, drogen (goedkoper in transport) en waar nodig opmengen met andere meststoffen. Vanaf 2013 wordt er samen met geëngageerde bedrijven en administraties verdergewerkt aan twee concrete businesscases, meer bepaald één rond slib en afvalstromen en een andere case rond mestverwerking.

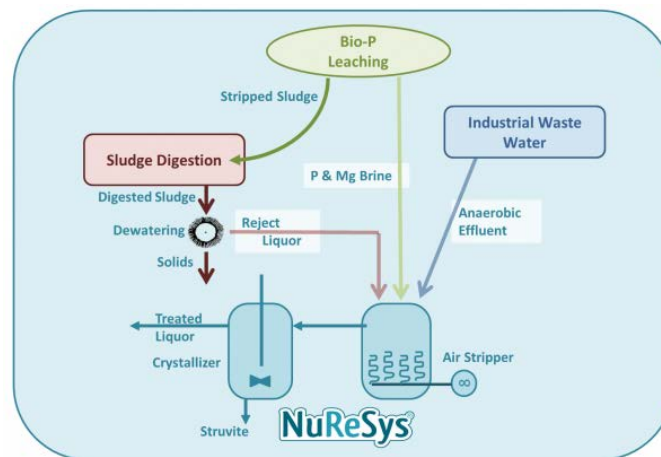
In Vlaanderen is het wetgevend kader aanwezig om afvalstoffen te valoriseren tot nieuwe grondstoffen. OVAM beoordeelt hiervoor de milieuhygiënische aspecten. In VLAREMA⁷ Bijlage 2.3.1 *Voorwaarden inzake samenstelling en gebruik als meststof of bodemverbeterend middel*, zijn de voorwaarden beschreven om het statuut van afvalstof naar grondstof om te zetten. Het betreft verontreinigen aan metalen en organische verbindingen. Indien voldaan wordt aan de voorgeschreven eisen, zal OVAM indien van toepassing een grondstofverklaring verlenen. Om de betreffende grondstof (zoals struviet) in de handel te brengen als meststof is het noodzakelijk om bijkomend een ontheffing aan te vragen bij de Federale Overheidsdienst (FOD) Volksgezondheid, Veiligheid van de Voedselketen en Leefmilieu.

2.2. HOE KAN FOSFOR GERECEPEREERD WORDEN UIT AFVALSTROMEN?

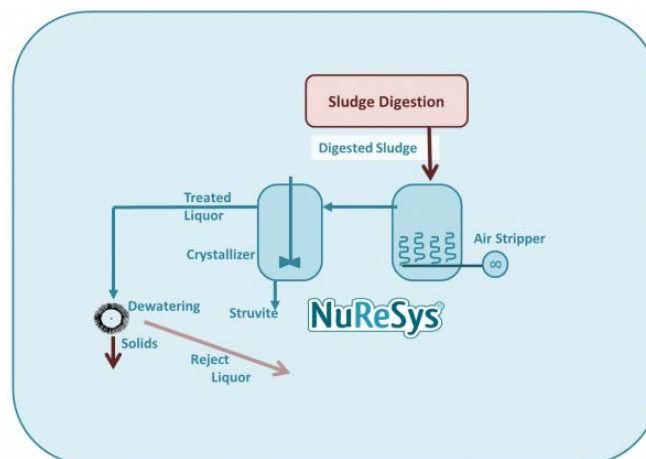
Fosfor kan gerecupeerd worden vanuit verschillende afvalstromen zoals afvalwaterbehandeling, urine, mest, meel en beendermeel. In een publicatie van Schröder *et al.*⁸ is een overzicht van de verschillende fosfor bronnen en de processen waar fosfor kan gerecupereerd worden en herbruikt.

Bij de *afwaterbehandeling* kan fosfor gerecupeerd worden uit zowel het proceswater, het rejectiewater (bij ontwatering van het slib), het zuiveringsslib en assen (bekomen na slibverbranding). Verschillende procestechnologieën zijn beschikbaar om fosfor uit de diverse stromen te recupereren^{9,10}. De producten van deze technologieën verschillen in kwaliteit en karakteristiek. Een inventarisatie van de verschillende technologieën en een korte beschrijving ervan werd uitgevoerd door STOWA¹¹.

Bij behandeling van afvalwater is het kristallisatie en precipitatieproces de meest gangbare methodiek waarbij fosfor wordt gerecupereerd onder de vorm van MgNH_4PO_4 (MAP of struviet) of calciumfosfaat. Deze processen kunnen toegepast worden op zowel het proceswater/rejectiewater als het digestaat (na anaerobische digestie)^{12,13}. In Figuur 1 en Figuur 2 zijn schematisch de processtromen weergegeven. Struviet wordt gevormd onder alkalische condities waarbij magnesium wordt toegevoegd om de kristalvorming te bevorderen. Struviet is niet wateroplosbaar, maar is wel bio-beschikbaar en kan dienst doen als traagwerkende meststof. Calciumfosfaat daarentegen is niet bio-beschikbaar, maar kan gebruikt worden bij electro thermische fosforproductie. Bij kristallisatie kan een hoge zuiverheid bekomen worden, bij precipitatie daarentegen is het eindproduct minder zuiver en bevat het oa. zand en organisch materiaal.



Figuur 1 Struviet productie gewonnen uit centraat (Bron: NuReSys)



Figuur 2 Struviet productie gewonnen uit digestaat (Bron: NuReSys)

Naast het kristallisatie en precipitatie is het eveneens mogelijk om de nat chemische destructie met zuur, oxidans,... en de thermische destructie toe te passen voor de recuperatie van fosfor. Bij toepassing van de nat chemische destructie wordt het slib gedestructureerd met zuur en/of andere oxidantia. Vervolgens wordt onder alkalische omstandigheden en na toevoeging van magnesium struviet of calciumfosfaat gevormd. Bij recuperatie van fosfor uit assen kan een nat-chemische

destructieproces of een thermische destructie worden toegepast. Gevormde producten zijn oa. calcium-, calcium-aluminiumfosfaat of magnesiumfosfaat.

Naast het winnen van struviet uit afvalwater is het eveneens mogelijk om struviet te produceren uit *humane urine*¹⁴. Verontreinigingen die in dit proces kunnen voorkomen zijn oa. farmaceutische producten en zware metalen. Ronteltal *et al.*¹⁵ onderzocht het gedrag van farmaceutische producten en zware metalen tijdens struviet precipitatie in urine. Urine monsters werden gedopeerd met hormonen, farmaceutische producten (non-ionisch, zuur en base) en zware metalen. De studie toonde aan dat tijdens de struviet precipitatie de aanwezige hormonen en de farmaceutische producten voor meer dan 98% in oplossing bleven en het gehalte aan zware metalen in de struviet is slechts een kleine fractie van het totale aanwezige (lage) gehalte. Naast de aanwezigheid van toxische organische stoffen kunnen pathogenen een rol spelen. Testen uitgevoerd door onderzoekers uit Wageningen op urine monsters naar de aanwezigheid van Enterbacteriaceae waren negatief¹⁶. Bijkomend onderzoek is wenselijk om meer inzicht te krijgen omtrent de aanwezigheid van mogelijke contaminanten en de bijhorende risico's.

Het winnen van struviet uit de *dunne fractie van varkensmest* werd eveneens positief toegepast¹⁷. Qua procestechnologie en qua minerale vorm hoeft een struviet van dierlijke mest zich niet te onderscheiden van die van een andere afval- of proceswaterstroom. Juridisch ligt dit anders omdat struviet van dierlijke mest qua verhandeling door bepalingen van de Nitraatrichtlijn als dierlijke mest wordt aangemerkt. Bij gebruik van dierlijke mest dient bijkomend de regelgeving zoals beschreven in het Mestdecreet te worden toegepast. Mogelijke verontreinigingen zijn hormonen, farmaceutische producten en pathogenen; echter weinig gegevens zijn hieromtrent reeds beschikbaar.

2.3. WAT IS STRUVIET?

Struviet ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ook wel magnesiumammoniumfosfaat (MAP) genoemd, is een wit kristallijne substantie die bestaat uit equimolaire concentraties van Mg, ammonium (NH_4^+) en fosfaat (PO_4^{3-}), gecombineerd met 6 moleculen water^{18,19}. Struviet wordt geproduceerd onder alkalische condities en bevat 5.7 gew% N, 12.6 gew% P en 9.9 gew% Mg. De vorming kan plaats vinden bij een molverhouding van 1:1:1 $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$. Struviet is slecht oplosbaar onder neutrale en alkalische condities, maar redelijk goed oplosbaar in zuur medium. MAP kristallisatie gebeurt spontaan wanneer de gecombineerde concentraties van oplosbaar Mg^{2+} , NH_4^+ en PO_4^{3-} hun verzadigingsgraad bereiken of overschrijden. Het kristallisatieproces wordt beïnvloed door verschillende factoren zoals pH, molaire verhoudingen van Mg^{2+} , NH_4^+ en PO_4^{3-} , temperatuur van de oplossing en de aanwezigheid van andere ionen. De belangrijkste procesparameters zijn wel de operationele pH waarde en de molaire verhoudingen van Mg^{2+} , NH_4^+ en PO_4^{3-} . Om de kwaliteit van het gevormde struviet te controleren, kunnen de fysische en chemische eigenschappen bepaald worden²⁰.

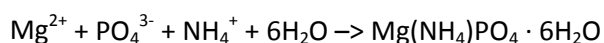
Struvietvorming kan gewenst zijn maar kan ook een onbedoeld schadelijk effect zijn. In het laatste geval treed er ongewenste aangroei op in leidingen en aan de randen van andere installatiedelen. Deze aangroei is zeer hard en veroorzaakt verstoppingen. Deze verschijnselen vinden plaats bij afvalwaterbehandeling maar ook bij proceswaterbehandeling e.d. De laatste jaren echter vinden er ontwikkelingen plaats waarbij struviet bewust wordt gevormd bij de behandeling van (communaal) afvalwater. Enerzijds om het fosfaat vast te leggen in het zuiveringsslib zodat het niet in het oppervlaktewater terecht komt. Anderzijds om het struviet terug te winnen als duurzame meststof of duurzame bron van fosfaat²¹.



Figuur 3 Ongewenst struvietvorming in leidingen

Nadat het resterende zuiveringsslib van rioolwaterzuiveringsinstallaties (of mest) in een anaërobe vergistingsreactor met behulp van bacteriën is omgezet in biogas, blijft het uitgewerkte zuiveringsslib (of mest), digestaat genoemd, over. Dit digestaat kan aangewend worden voor het winnen van struviet. Anderzijds kan het eveneens gedroogd worden. Het uit de vergistingsreactor en bij het drogen van het digestaat vrijkomende geconcentreerde afvalwater, het rejectiewater, bevat hoge concentraties fosfaat en stikstof in de vorm van ammonium en nitraat, waaruit struviet kan gewonnen worden.

Aan het rejectiewater wordt onder alkalische condities in een kristallisatiereactor magnesiumhydroxide, magnesiumoxide of magnesiumchloride, toegevoegd. Hierdoor slaat struviet neer volgens de reactie:



Door de nieuwe inzichten en technieken om fosfor te verwijderen uit afvalstromen, heeft het gebruik van struviet als kunstmeststof opnieuw aan interesse gewonnen²². Struviet is, naast een bron van fosfor, ook een bron van stikstof en magnesium. Op basis van de chemische formules zijn de nutriëntengehalten voor zuiver struviet 5,7 % N, 28,9 % P₂O₅ en 16,0 % MgO. Fosfaat is dus het belangrijkste bestandsdeel. Struviet kan daarom aanzien worden als een fosfaatmeststof. In afhankelijkheid van de aanwezige hoeveelheid nevenbestanddelen (vooral organische stof) en kristalwater kunnen de gehalten aan nutriënten afwijken van de hierboven gegeven samenstelling. In veel minder hoogwaardige struvietproducten zal een aanzienlijke hoeveelheid organische stof (20-50 %) aanwezig zijn, wat leidt tot veel lagere gehalten aan nutriënten. Eveneens liggen de verhoudingen tussen de nutriënten vast.

2.4. ONZUIVERHEDEN IN STRUVIET

Momenteel wordt fosfor hoofdzakelijk gewonnen uit fosfaatertsen die een significante hoeveelheid toxische metalen bevatten. Bijgevolg heeft het gebruik van fosfaatmeststoffen geproduceerd uit deze ertsen, een impact op de bodemverontreiniging en resulteert dit in de accumulatie van toxische stoffen in planten en heeft het effect op de menselijke gezondheid. Voornamelijk cadmium (Cd) en uranium (U) spelen hier een belangrijke rol. Hoge gehalten van deze toxische stoffen zijn aanwezig in de fosfaatertsen^{23,24}.

Struviet bevat, in vergelijking met kunstmeststoffen vervaardigd uit fosfaatertsen, een zeer lage hoeveelheid aan zware metalen. Dit bevordert het gebruik ervan als ruw materiaal in de kunstmestindustrie. Uysal *et al.*²¹ evalueerde het gehalte aan zware metalen en het PCB gehalte in

struviet, gewonnen uit de waterige fase van het effluent van een anaerobe vergisting van zuiveringsslib. Alhoewel het effluent zelf hoger gehalten aan metalen en PCB bevatten, werden deze niet teruggevonden in de waterige fase van het effluent, en in de gewonnen struviet kristallen.

Afhankelijk van de inputstroom kan de aanwezigheid van verontreinigingen meer of minder cruciaal zijn. Indien struviet wordt gewonnen uit proceswater van bv. aardappelverwerkend bedrijf, is de kans op hoge gehalten aan aanwezige verontreinigingen (metalen, organische stoffen) klein. Bij winning van struviet uit zuiveringsslib van RWZI verhoogt de kans op aanwezigheid van deze parameters.

Afhankelijk van de gebruikte technologie voor de productie van struviet is de gewonnen struviet meer of minder vervuild met biomassa. Bij gebruik van het precipitatieproces is de struviet meer vervuild met oa. zand en organische stoffen, bij toepassing van het kristallisatieproces wordt zuiverder struviet gevormd. Belangrijk hierbij is dat bij 'vervulde' struviet deze gespoeld moet worden om verontreinigingen zoals zand, organische stof,... maximaal mogelijk te verwijderen.

Indien struviet wordt gewonnen uit humane urine en/of dunne fractie van varkensmest, bestaat er een risico op verontreinigingen afkomstig van farmaceutische producten, hormonen en pathogenen. Weinig data zijn tot op heden bekend over de mogelijke aanwezigheid van deze contaminanten^{14,15,16}. Bijkomend onderzoek en monitoring van contaminanten met het oog op het uitvoeren van een risico assessment, zijn noodzakelijk om te kunnen aantonen dat sporen van farmaceutische producten, hormonen en andere contaminanten al dan niet een risico vormen voor zowel het milieu als de volksgezondheid.

2.5. PLANTBESCHIKBAARHEID VAN STRUVIET

De fosfaatbeschikbaarheid van een meststof kan worden gekarakteriseerd door de oplosbaarheid van het fosfaat in oplosmiddelen met een uiteenlopende sterkte: water, alkalisch ammoniumcitraat, neutraal ammoniumcitraat, 2% citroenzuur en mineraalzuur. De fosfaatoplosbaarheid van struviet in water is minder dan 1 % terwijl dit voor traditionele fosfaatmeststoffen zoals supertripelfosfaat hoger is dan 75 %. Ook in alkalische ammoniumcitraat ligt de oplosbaarheid zeer laag. Daarmee is de oplosbaarheid slechter dan die van de referentiemeststoffen. Struviet lost wel goed op in een neutrale ammoniumcitraatoplossing (EC 2003/2003).

Tabel 1 Fosfaatbeschikbaarheid van superfosfaat en struviet (Bron: Crustell)

	pH	Superfosfaat	Ammonium struviet
Water	7	76	0,73
Alkalisch ammoniumcitraat	6,5	83	6
Neutraal ammoniumcitraat	5.5	84	92
2% citroenzuur	5	88	100
Mineraalzuur	4-4,5	100	100

2.6. GRONDSTOFVERKLARING (OVAM) EN ONTHEFFINGEN (FOD) VOOR STRUVIET

In Vlaanderen zijn door OVAM grondstofverklaringen verleend voor het gebruik van struviet als grondstof voor de aanwending als meststof of bodemverbeterend middel. De gewonnen struviet gebruikmakend van de kristallisatie- en precipitatietechnologie, is telkens afkomstig van de afvalwaterzuivering van een aardappelverwerkend bedrijf. Bij het verlenen van een grondstofverklaring worden bij OVAM enkel de milieuhygiënische aspecten van het gebruik van struviet beoordeeld. Het gehalte aan zware metalen, droge stof, organische stof en de pH worden als parameters opgevolgd. De struviet dient te voldoen aan de samenstellingsvoorwaarden inzake maximumgehalten voor verontreinigde stoffen zoals beschreven in Bijlage 2.3.1 van VLAREMA.

In België zijn door de Federale Overheidsdienst (FOD) Volksgezondheid, Veiligheid van de Voedselketen en Leefmilieu (tot op heden) 4 ontheffingen verleend voor het in de handel brengen van struviet als meststof. Bij het verlenen van een ontheffing wordt naast de zuiverheid van het product ook de landbouwkundige eigenschappen geëvalueerd. Relevante parameters zijn: ammoniumstikstof (minstens 4 à 5% N), fosforzuuranhydride (P_2O_5) oplosbaar in neutraal ammoniumcitraat (minstens 8%), fosforzuuranhydride (P_2O_5) oplosbaar in mineraal zuur (minstens 20%, fosforzuuranhydride (P_2O_5) oplosbaar in 2% citroenzuur, magnesiumoxide oplosbaar in mineraal zuur.

HOOFDSTUK 3. ANALYSEMETHODEN EN -RESULTATEN VOOR DE BEPALING VAN DE ZUIVERHEID VAN STRUVIET

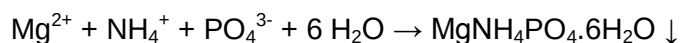
Er is nood aan analysemethoden voor het bepalen van de zuiverheid van struviet, dwz om op een eenduidige manier het onderscheid tussen de meststof struviet en het struviet-aangerijkt zuiveringsslib te kunnen maken enerzijds en het gehalte aan aan zware metalen te bepalen anderzijds. Volgende analytische aanpak werd voorgesteld en is in deze studie geëvalueerd:

- Bepaling van het totaal (organisch) koolstofgehalte (TC): gezien zuiver struviet geen C-bevat, is het (organisch) koolstofgehalte dat aanwezig is een maat voor de aanwezigheid van zuiveringsslib.
- Bepaling van N/H/Mg/P gehalten en verhoudingen: dit geeft een maat van de zuiverheid van struviet. Het N- en H-gehalte worden bepaald met een element analyser. Het Mg- en P-gehalte worden bepaald met energie dispersieve X-stralenfluorescentie (EDXRF). Dit heeft mede als voordeel dat mogelijk aanwezige contaminanten (As,...) kunnen worden meebepaald met EDXRF.

3.1. BESCHRIJVING STRUVIETMONSTERS EN ANALYSEMETHODEN

Voor het bekomen van struvietmonsters van diverse stromen werden de bedrijven Crustell (NL) en NuReSys (B) gecontacteerd.

Crustell heeft voor zijn product Bio-Share²⁵ (struviet) een ontheffing van het FOD (Federale Overheidsdienst Volksgezondheid, Veiligheid van de voedselketen en Leefmilieu) voor het verhandelen van struviet als meststof. Het product is gewonnen uit proceswater van de aardappelverwerkende industrie en wordt geproduceerd met behulp van het zogenoemde Colsen proces. In een striptank wordt CO₂ verwijderd door beluchting. Hierbij loopt de pH op tot ruim boven de 8. Vervolgens wordt het water naar een reactietank gepompt, waar MgO wordt toegevoegd in een 10 % overmaat ten opzichte van het fosfaat. Daarbij loopt de pH verder op tot pH 8,5 – 9. Onder deze alkalische omstandigheden vindt dan de volgende neerslagreactie plaats:



Het gevormde neerslag bestaat uit kristallen magnesium ammonium fosfaat (struviet). Deze bezinken in de reactor en worden afgescheiden. De afgescheiden kristallen magnesium ammonium fosfaat worden in een hydrocycloon gewassen met water. Vervolgens wordt ontwaterd met een kamfilterpers tot een droge stof gehalte van minimaal 40 %.

NuReSys heeft 5 operationele installaties (mondelinge mededeling jan 2013). Bij Agristo NV, een aardappelverwerkend bedrijf, wordt m.b.v. een NuReSys installatie struviet gewonnen afkomstig van de afvalwaterzuivering van het aardappelverwerkend bedrijf. Het bedrijf heeft hiervoor een ontheffing van het FOD voor het verhandelen van struviet als meststof. De NuReSys-P-techniek i.e. een kristallisatieproces, wordt toegepast voor het terugwinnen van de aanwezige fosfaat²⁶. In de eerste reactor wordt door het afstrippen van de CO₂ de pH op het gewenste peil gebracht. In de tweede reactor wordt MgCl₂ toegevoegd, waarvan het Mg zich bindt op de aanwezige P en N en zo struviet (of magnesium ammonium fosfaat) vormt. Het patent van NuReSys gaat over het 'interieur' van de tweede reactor en de algoritmen die de snelheid van het roerwerk en de manier

van doseren van de reagentia aansturen. Hierdoor wordt het mogelijk om werkelijk struvietkorrels te vormen, die met hun soortelijk gewicht van 1,7 kg/dm³ makkelijk van het effluent te scheiden zijn.

Bijkomend werden door NuReSys 2 struviet monsters ter beschikking gesteld gewonnen uit vegetale olie en uit slib van een communale waterzuivering.

Een pilootinstallatie op een site van Aquafin is momenteel ingezet voor het terugwinnen van fosfaat en stikstof uit digestaat en dit met de NuReSys-P technologie. Het digestaat is het effluent van de vergister van het actieve spuislib van de rioolwaterzuiveringsinstallatie. Ook hiervan werd een struviet monster geanalyseerd.

Tenslotte werd het product ammonium magnesium fosfaat hexahydraat 98% (NH₄MgPO₄·6H₂O) (Alfa Aesar) aangekocht om als referentie te gebruiken bij het uitvoeren van de verschillende analyses.

Opmerking: Het bedrijf Clarebout Potatoes NV. heeft voor hun vestigingen in Nieuwerkerke-Heuvelland en in Warneton eveneens een ontheffing van het FOD voor het in de handel brengen van het product 'ammonium magnesium fosfaat' als meststof. Deze struviet wordt gewonnen uit afvalwater dat vrijkomt bij de bereiding van de aardappelen en zij maken hierbij gebruik van de NuReSys technologie. Van deze 2 bedrijven werden geen monsters geanalyseerd in deze studie.

Samengevat werden volgende monsters (zie Figuur 4) geanalyseerd:

- Nuresys – aardappelverwerking (VITOCODE 20130864)
- Nuresys – vegetale olie (VITOCODE 20130865)
- Nuresys – Slib van communale waterzuivering (VITOCODE 20130866)
- Crustell – BioShare (aardappelverwerking) (VITOCODE 20132656)
- Aquafin – digestaat van RWZI Leuven (VITOCODE 20132657)
- Product ammonium magnesium fosfaat hexahydraat 98% (VITOCODE 20132658)



Figuur 4 Overzicht van de geanalyseerde monsters

Voor de karakterisatie van de struviet monsters werden verschillende parameters bepaald gebruikmakend van verschillende methodieken.

Van alle monsters werd de droge stof bepaald op 105°C cfr compendiummethode CMA/2/IV/1²⁷.

Alle monsters werden geanalyseerd met EDXRF (energie dispersieve X-stralen fluorescentie) spectrometrie. Met deze techniek is het mogelijk om op een snelle, niet-destructieve wijze kwalitatieve en (semi-)kwantitatieve bepalingen van elementen uit te voeren. Deze techniek heeft als voordeel dat er geen voorafgaandelijke destructie dient uitgevoerd te worden, de analyses kunnen rechtstreeks op het gedroogde en fijngemalen monster worden uitgevoerd. Het is een geschikte methode voor de screening van vaste monsters. De struviet monsters werden gedroogd bij 40°C^a, fijngemalen en geanalyseerd als pellet (na menging met 10% bindermateriaal (wax)). Resultaten van het gehalte aan Mg, P en metalen werden bekomen.

Bij toepassing van ICP-AES (inductief gekoppeld plasma – atomaire emissiespectrometrie) is het mogelijk om kwantitatief Mg, P en metalen te bepalen. Voor deze analyse is het noodzakelijk om de te bepalen elementen in oplossing te brengen. Na drogen bij 40°C^a en fijngemalen werden de struvietmonsters gedestruëerd met een HNO₃:HCl (aqua regia) zuurmengsel, gebruikmakend van een verwarmbare destructieblok cfr CMA/2/IV/6 § 5.6. De analyses met ICP-AES werden uitgevoerd cfr CMA/2/I/B.1.

De elementen N en H werden bepaald met een element analyser volgens de Dumas methode (verbranding bij 850°C) cfr CMA/2/IV/4.

Het totaal koolstof (TC) gehalte werd bepaald met een TOC analyser cfr CMA/2/II/A.7. Het TC gehalte wordt bepaald door meting van het CO₂ vrijgesteld door verbranding van het gedroogd monster bij 1300°C. Al de in het monster aanwezige koolstof wordt geconverteerd naar CO₂ in een zuurstof bevattende gasstroom vrij van CO₂, welke eveneens zorgt voor het transport van de vrijgestelde CO₂ naar de infrarood-meter. De struviet monsters werden gedroogd bij 40°C^a en fijngemalen voor deze analyses.

XRD (X-stralendiffractie) spectrometrie wordt gebruikt om kristallijne materialen te karakteriseren en hun structuren te bepalen. XRD-analysen werden uitgevoerd op de struvietmonsters om de zuiverheid van de minerale fase te evalueren. Analysen werden uitgevoerd op de monsters as such en op een aantal monsters gedroogd bij 105°C.

Tenslotte werden thermogravimetrische (TGA) analyses uitgevoerd. Hierbij wordt het gewichtsverlies aan monster geregistreerd tijdens het gecontroleerd opwarmen (20°C/min) van het monster van kamertemperatuur tot 1000°C. De analyses werden uitgevoerd op de monsters as such.

Samengevat werden volgende metingen uitgevoerd:

- Droge stof bepaling bij 105°C
- EDXRF screening als pellet (Mg, P, metalen)
- ICP-AES analyse na aqua regia digestie (Mg, P, metalen)
- Elementanalyse (N, H) met element analyser
- Totaal koolstof bepaling met TOC analyser
- XRD analyse
- TGA analyse

^a Uitgezonderd monsters 20130864, 20130865, 20130866: deze monsters werden luchtdroog geanalyseerd.

3.2. RESULTATEN DROGE STOF EN ELEMENT BEPALINGEN

De bepaling van de droge stof werd uitgevoerd bij 105°C.

Echter voor de bepaling van de andere parameters werden de metingen uitgevoerd op het verse product ofwel op het product gedroogd bij 40°C. Drogen bij een temperatuur hoger dan 40°C is niet geschikt omdat struviet dan de aanwezige ammoniumstikstof en het mineraal kristalwater deels verliest. De herleiding van de waardegevende bestanddelen op de droge stof (bij 105°C) geven dan een onjuist beeld van de kwaliteit van het product. XRD analyses uitgevoerd op een monster gedroogd bij 105°C geven duidelijk aan dat het kristallijne struviet is afgebroken tot een amorfe structuur.

De resultaten van de droge stof en de elementanalyses zijn voor de geanalyseerde monsters weergegeven in Tabel 2. Alle resultaten liggen in de lijn van verwachting. Theoretisch gezien bestaat struviet ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) uit 5.71 gew% N, 12.6 gew% P of 28.9 gew% P_2O_5 , en 9.9% Mg of 16% MgO .

Bij evaluatie van de gehalten aan zware metalen wordt vastgesteld dat voor alle monsters deze beduidend lager liggen dan de maximaal toegestane gehalten aan verontreinigen (VLAREMA, Bijlage 2.3.1). Bij het monster 20132656 worden in vergelijking met de andere monster hogere waarden gedetecteerd. Dit kan toe te schrijven zijn aan de gebruikte technologie voor de struvietvorming. Het Colson proces is gebaseerd op een precipitatiereactie waarbij de kans op verontreinigingen hoger is dan bij gebruik van het kristallisatieproces (zoals bij de andere gewonnen struviet monsters). Niettegenstaande liggen de bekomen resultaten aan zware metalen ver beneden de normwaarde.

Een vergelijkbare conclusie kan getrokken worden bij de meetwaarden voor totale koolstof. Bij zuiver struviet zal theoretisch geen koolstof aanwezig zijn. Niettegenstaande wordt bij het product ammonium magnesium fosfaat een laag gehalte (± 0.4 gew% C) aan koolstof gedetecteerd. Bij toepassing van de NuReSys technologie worden vergelijkbare lage gehalten aan C van minder dan 0.5 gew% C gemeten, eveneens voor struviet gewonnen uit RWZI digestaat. Bij toepassing van de Colson procestechnologie (20132656) i.e. een precipitatiëproces, ligt de C-waarde van het Crustell struviet, gewonnen uit de aardappelverwerking, hoger nl bij 3.3 gew% C. De gehalten aan verontreinigingen bij struvietprecipitatie uit RWZI-slib gaan mogelijks nog hoger zijn waardoor er problemen met VLAREMA-conformiteit kunnen optreden. In de literatuur is eveneens beschreven dat de kans op aanwezige koolstof (resterende biomassa) bij toepassing van het precipitatiëproces hoger kan zijn in vergelijking met toepassing van het kristallisatieproces.

Op basis van de bekomen resultaten werd voor de verschillende monsters een massabalans opgesteld (Tabel 3). Deze werd berekend uit de som van de gehalten (in gew%) aan N, H, Mg, P, O en geeft aan hoeveel struviet in het eindproduct aanwezig is. De massabalans berekend uit de theoretische waarden bedraagt 100% en deze van het geanalyseerde zuivere product MAP (20132658) 98.4%. Voor de struvietmonsters bekomen met de NuReSys technologie (20130864, 20130865, 20130866, 20132657) wordt voor de massabalans een gehalte gelegen tussen 97.5 en 99% bekomen. Indien het C-gehalte ook in rekening wordt gebracht, situeert de massabalans tussen 98 en 99.3%. Voor het struvietmonster geproduceerd volgens het Colson proces, wordt voor de massabalans een waarde van 95.6% bekomen. Rekening houdend met het C-gehalte van 3.3%, verhoogt deze naar 98.9%.

Tabel 2 Resultaten droge stof en element bepalingen

	CMA methode	NuReSys - aardappelverwerking (20130864)	NuReSys - vegetale olie (20130865)	NuReSys - slib RWZI (20130866)	Crustell – Bio-Share (20132656)	NuReSys - Aquafin RWZI (20132657)	Product MAP ⁽¹⁾ (20132658)	Theoretische waarde of norm ⁽²⁾
Droge stof (%)	CMA/2/IV/1	56.1	55.9	58.4	43.6	56.8	55.6	
N (gew%)	CMA/2/IV/4	5.1	5.2	5.1	4.7/4.7	5,4/5,4	5,2/5,2	5.71
H (gew%)	(CMA/2/IV/4) ⁽³⁾	6.2	6.1	6.0	5.8/5.7	6,2/6,3	6,4/6,3	6.58
C (gew%)	CMA/2/II/A.7	0.25	0.10	0.3	3.3/3.3	0,44/0,45	0,41/0,42	-
Mg (gew%)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	9.73	9.71	9.06	9.17	9,23	9,87	9.9
P (gew%)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	12.8	12.6	12.2	10.7	11.5	11.7	12.6
P ₂ O ₅ (gew%)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	29.3	28.9	28.0	24.5	26,4	26,8	28.9
As (mg/kg)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	< 0.5	1.4	< 1.25	0.58	< 0,5	< 0,5	150 ⁽²⁾
Cd (mg/kg)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	< 0.125	< 0.125	< 0.312	0.9	< 0,125	< 0,125	6 ⁽²⁾
Cr (mg/kg)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	0.46	0.75	1.3	5.9	1,7	0,58	250 ⁽²⁾
Cu (mg/kg)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	0.94	0.45	11	34	3,2	0,54	375 ⁽²⁾
Pb (mg/kg)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	0.95	0.89	3.9	2.6	3,9	0,87	300 ⁽²⁾
Ni (mg/kg)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	< 0.25	11	1.2	7.3	1,3	14	50 ⁽²⁾
Zn (m/kg)	CMA/2/IV/6 §5.6 CMA/2/IV/19	5.7	5.0	22	179	28	1,3	900 ⁽²⁾

(1) Magnesium ammonium fosfaat hexahydraat 98%

(2) VLAREMA, Bijlage 2.3.1A Samenstellingsvoorwaarden maximum gehalten aan verontreinigende stoffen

(3) De bepaling van H kan simultaan met de N bepaling worden uitgevoerd m.b.v. de element analyser. Momenteel is de bepaling van H niet opgenomen in de CMA methode voor meststof en bodemverbeterende middelen.

Tabel 3 Massabalans en molaire ratio's van de verschillende struvietmonsters

	Theoretische waarde	NuReSys - aardappelverwerking (20130864)	NuReSys - vegetale olie (20130865)	NuReSys - slib RWZI (20130866)	Crustell – Bio-Share (20132656)	NuReSys - Aquafin RWZI (20132657)	Product MAP ⁽¹⁾ (20132658)
Massabalans							
N (gew%)	5.71	5.1	5.2	5.1	4.7/4.7	5.4/5.4	5.2/5.2
H (gew%)	6.58	6.2	6.1	6.0	5.8/5.7	6.2/6.3	6.4/6.3
Mg (gew%)	9.90	9.73	9.71	9.06	9.17	9.23	9.87
P (gew%)	12.6	12.8	12.6	12.2	10.7	11.5	11.7
O (gew%) ⁽²⁾	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2
Som (%) (=struviet)	100	99.0	98.8	97.6	95.6	97.5	98.4
C (gew%)	-	0.25	0.10	0.3	3.3/3.3	0.44/0.45	0.41/0.42
Totaal = som + C	100	99.3	98.9	97.9	98.9	98	98.8
Molaire ratio							
Mg	1.00	0.98	0.98	0.92	0.98	0.93	1.00
NH ₄	1.00	0.89	0.91	0.89	0.91	0.95	0.91
PO ₄	1.00	1.01	1.00	0.97	1.00	0.91	0.93

(1) Magnesium ammonium fosfaat hexahydraat 98%

(2) Het O-gehalte werd niet analytisch bepaald, voor de berekening werd bij alle monsters de theoretische waarde genomen.

Struviet wordt geproduceerd onder alkalische condities en bevat 5.7 gew% N, 12.6 gew% P en 9.9 gew% Mg. De vorming vindt plaats bij een molverhouding van 1:1:1 Mg:NH₄:PO₄. Bijgevolg werd uit de bekomen meetwaarden voor Mg, N en P de molaire ratio berekend (Tabel 3). Bij het zuivere product MAP (20132658) werd een molverhouding van 1.00 : 0.91 : 0.93 Mg:NH₄:PO₄ bekomen. Een verschil van max. 10% wordt vastgesteld, wat binnen de meetfout ligt van de verschillende toegepaste analysetechnieken. Voor de andere struvietmonsters worden vergelijkbare molaire ratio's bekomen.

3.3. RESULTATEN EDXRF SCREENING

Bij het uitvoeren van EDXRF analyses wordt gebruik gemaakt van voorafgekalibreerde kalibratielijnen. Dit biedt de mogelijkheid om een breed gamma aan monstertypes te screenen met 1 meetmethode en de totaal element samenstelling (courante elementen gaande van Na tot U) te bepalen. In vergelijking met ICP-AES analyses na zuurdestructie kan de fout op het analyseresultaat hoger zijn, en bijgevolg worden (semi-)kwantitatieve meetresultaten van de verschillende elementen bekomen.

De EDXRF resultaten van de verschillende struviet monsters zijn weergegeven in Tabel 4.

Opmerking: Van de EDXRF resultaten werden enkel de resultaten van de meest relevante elementen getoond. Voor een groot deel van de elementen werden concentraties beneden de detectielimiet gemeten.

De bekomen resultaten van Mg, P en de zware metalen geven een beeld van de te verwachten concentratie. Bijkomend wordt informatie bekomen over elementen zoals Al, Si, K, Ca, Fe. Deze elementen kunnen een indicatie zijn over de aanwezigheid van zandpartikels (vnl Si). In de struviet monsters bekomen uit RWZI (20130866 en 20132657) enerzijds en uit het precipitatieproces (20132656) anderzijds, werden hogere waarden voor deze elementen gemeten in vergelijking met het zuivere MAP product. In het Bio-Share (20132656) wordt eveneens een hogere waarde aan Ca gedetecteerd (2.82%). Uit de XRD analyse zal blijken dat calciumcarbonaat aanwezig is in het eindproduct.

De resultaten van de zware metalen sluiten aan bij de resultaten bekomen met ICP-AES na zuurdigestie. Er werden geen andere verontreinigingen van elementen gemeten in de verschillende struviet monsters.

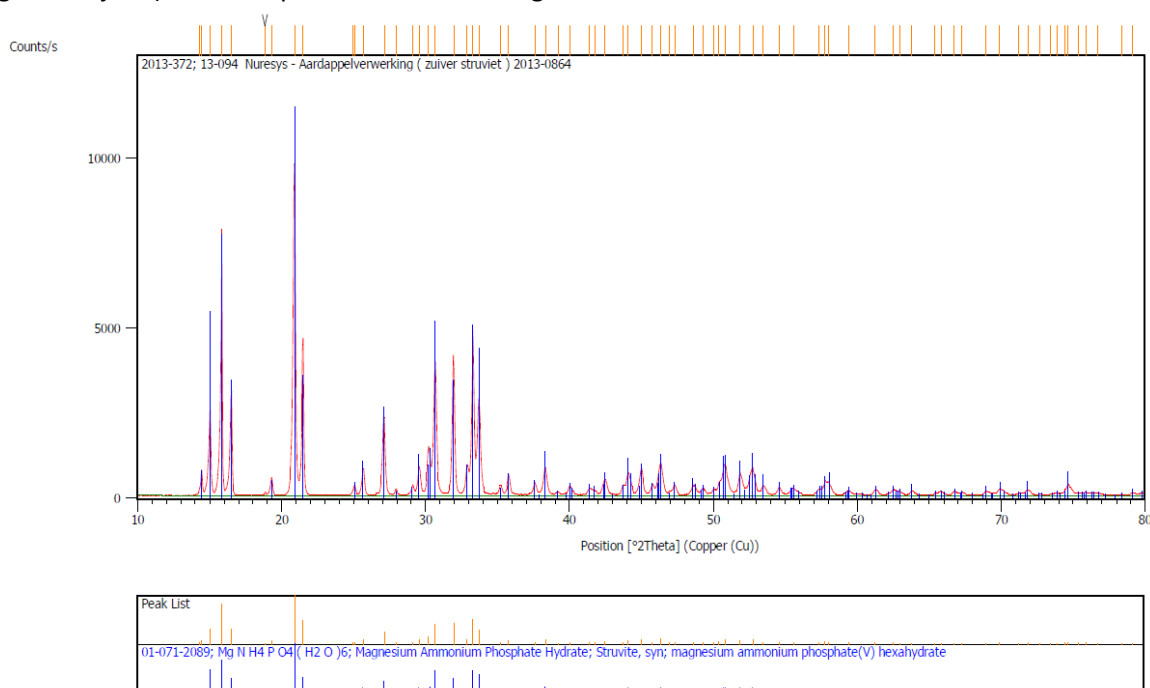
Tabel 4 Resultaten van de EDXRF screening

	NuReSys – aardappel- verwerking (20130864)	NuReSys - vegetale olie (20130865)	NuReSys - slib RWZI (20130866)	Crustell – Bio-Share (20132656)	NuReSys - Aquafin RWZI (20132657)	Product MAP ⁽¹⁾ (20132658)
Mg (gew%)	12.5	12.1	12.6	10.9	11,8	12,9
P (gew%)	13,9	13,4	14,6	11,3	13,3	14,1
P ₂ O ₅ (gew%)	31.7	30.6	33.3	25.9	30,5	32,4
Al (gew%)	0.14	0.10	0.17	0.17	0.13	0.10
Si (gew%)	0.17	0.10	0.54	0.44	0.26	0.10
K (gew%)	1.2	< 0.1	< 0.1	0.67	< 0.1	< 0.1
Ca (gew%)	< 0.1	< 0.1	0.21	2.82	0.17	0.12
Fe (gew%)	< 0.1	< 0.1	0.75	0.12	0.40	< 0.1

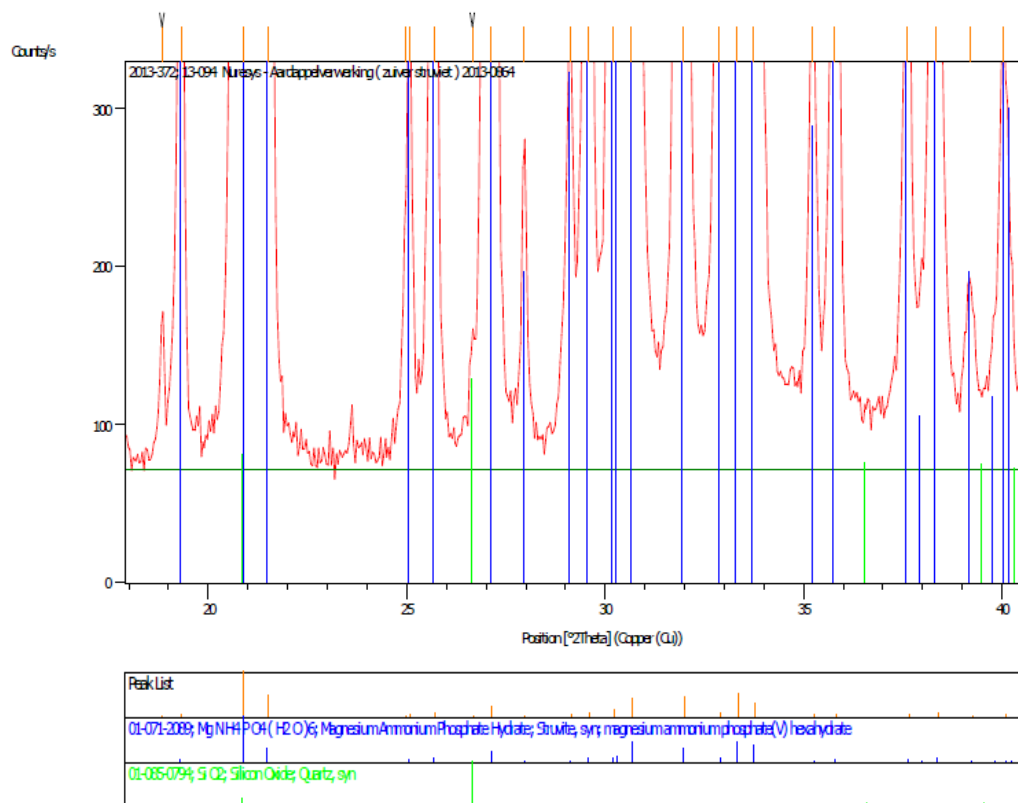
	NuReSys – aardappelverwerking (20130864)	NuReSys - vegetale olie (20130865)	NuReSys - slib RWZI (20130866)	Crustell – Bio-Share (20132656)	NuReSys - Aquafin RWZI (20132657)	Product MAP ⁽¹⁾ (20132658)
As (mg/kg)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Cd (mg/kg)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Cr (mg/kg)	< 10	< 10	< 10	15	< 10	< 10
Cu (mg/kg)	< 5	< 5	6.0	25	< 5	< 5
Pb (mg/kg)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Ni (mg/kg)	< 5	6.5	< 5	< 5	< 5	10
Zn (m/kg)	7.7	6.4	21.3	176	17	< 5

3.4. RESULTATEN XRD ANALYSEN

In Figuur 5 is het XRD spectrum (rode lijn) weergegeven voor het monster 20130864 (NuReSys, aardappelverwerking). De gedetecteerde pieken in het spectrum zijn in overeenstemming met deze van het product struviet (blauwe lijnen). In Figuur 6 is ingezoomd op de piekpositie van SiO₂ (groene lijnen) wat in beperkte mate aanwezig is in het monster.

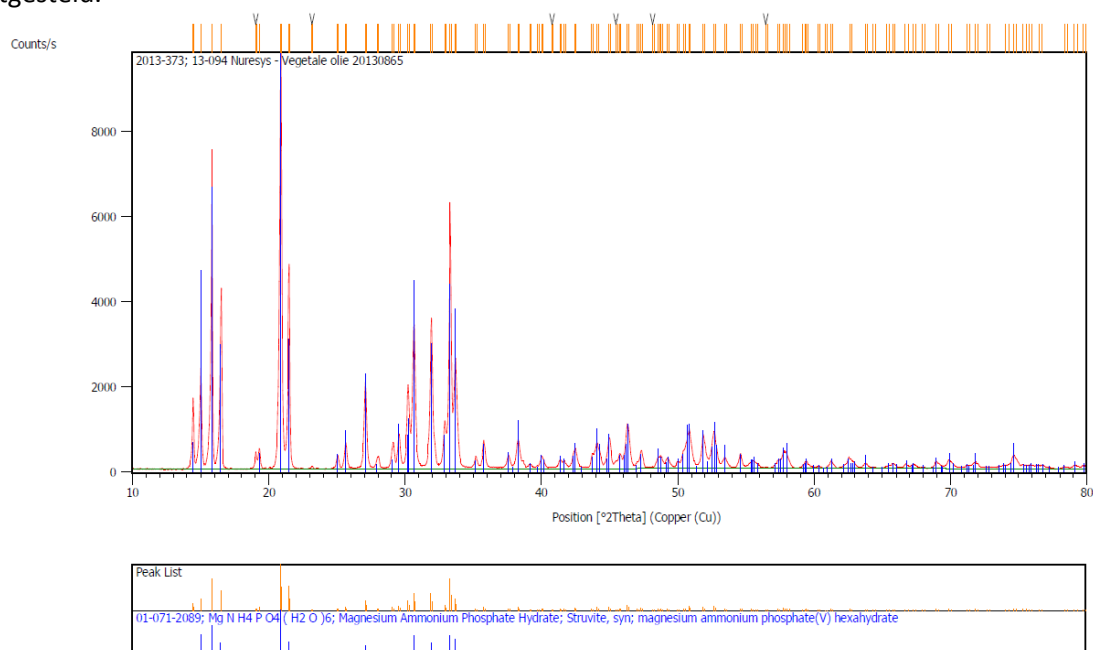


Figuur 5 XRD analyse van monster 20130864 (NuReSys, aardappelverwerking)



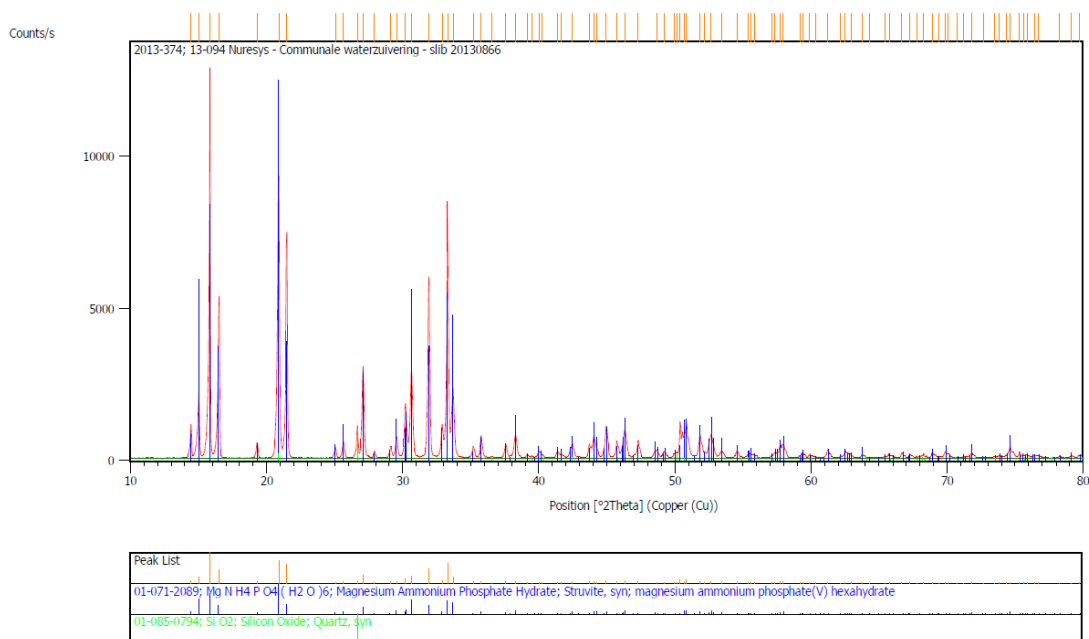
Figuur 6 Detailweergave van XRD analyse van monster 20130864 (NuReSys, aardappelverwerking)

In Figuur 7 is het XRD spectrum weergegeven voor het monster 20130865 (NuReSys, vegetale olie). De gedetecteerde pieken in het spectrum zijn in overeenstemming met deze van het product struviet (blauwe lijnen). Er werden geen andere verontreinigingen (met een kristallijne structuur) vastgesteld.



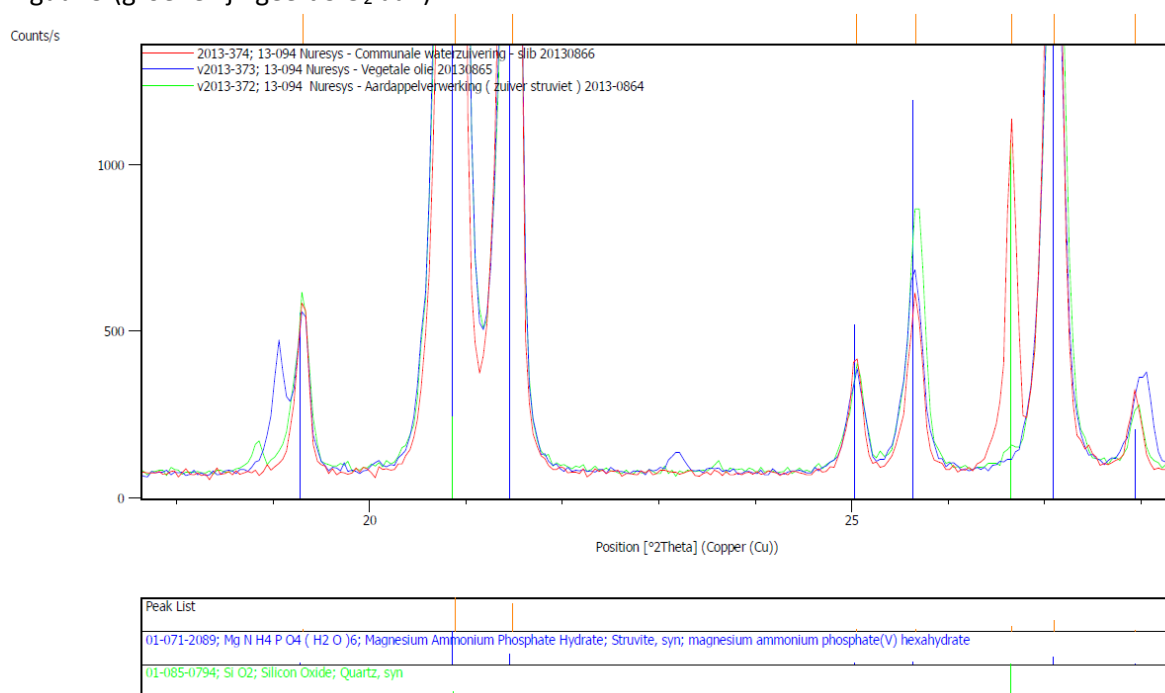
Figuur 7 XRD analyse van monster 20130865 (NuReSys, vegetale olie)

In Figuur 8 is het XRD spectrum weergegeven voor het monster 20130866 (NuReSys, RWZI slib). De gedetecteerde pieken in het spectrum zijn in overeenstemming met deze van het product struviet (blauwe lijnen). Naast struviet werd een kleine fractie siliciumoxide (groene lijnen) waargenomen.



Figuur 8 XRD analyse van monster 20130866 (NuReSys, RWZI slib)

Bij vergelijking van de 3 NuReSys monsters afkomstig van de 3 verschillende stromen werd bij alle monsters duidelijk struviet vastgesteld. In het monster afkomstig van RWZI slib is er t.o.v. de andere 2 monsters (aardappelverwerking, vegetale olie) meer SiO_2 aanwezig, zoals weergegeven in Figuur 9 (groene lijn geeft SiO_2 aan).

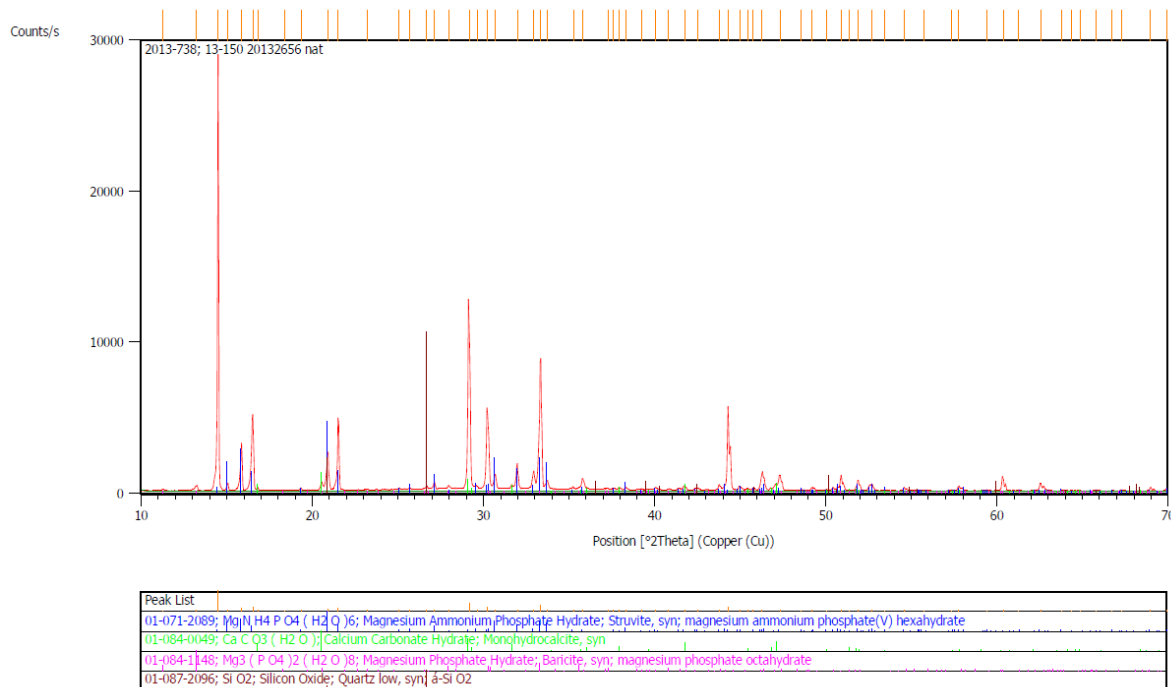


Figuur 9 XRD spectra van de 3 NuReSys monsters afkomstig van 3 verschillende stromen

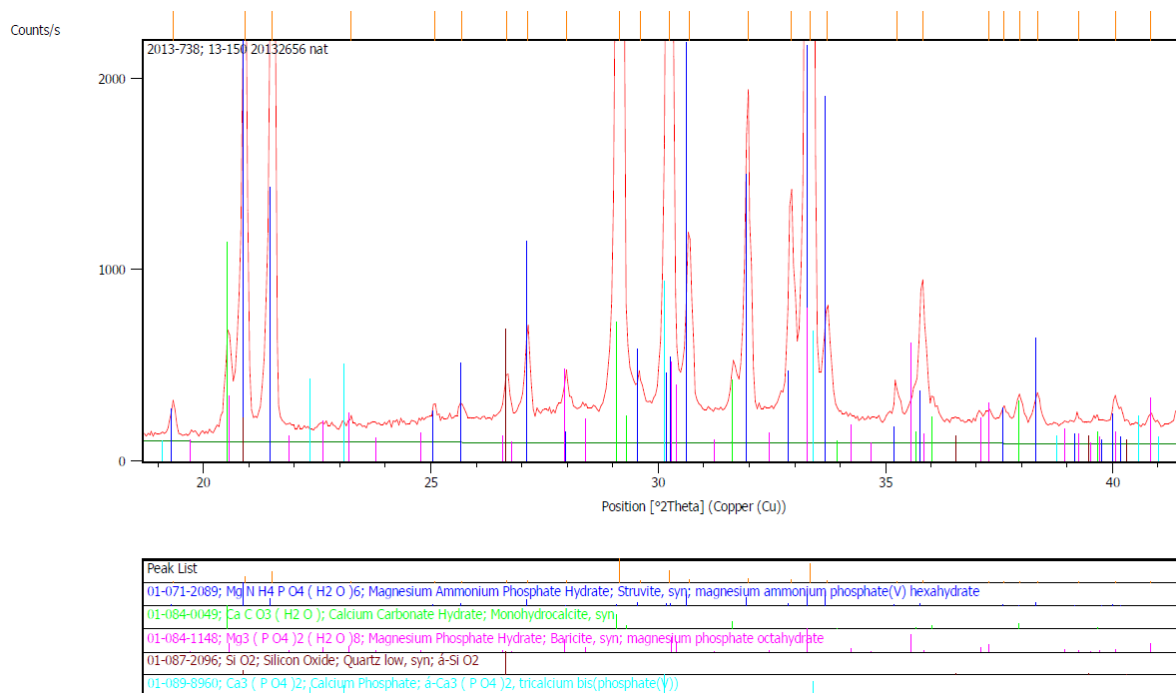
In Figuur 10 en Figuur 11 (detail) zijn XRD spectra weergegeven van het monster 20132656 (Crustell, Bio-Share). Naast struviet (blauwe lijnen) zijn ook volgende componenten waarneembaar:

- siliciumoxide (bruine lijn bij 26-27 °2Theta positie)
- calciumcarbonaat (groene lijnen bij 20-21, 29-30, 31-32, 36, 38 °2Theta positie)
- magnesium fosfaat.octahydraat (lichtpaarse lijn)

Bij de EDXRF analyse werd 2.8% Ca gemeten en bij de totaal C bepaling 3.3% C. Op basis van de XRD meting kan men afleiden dat de gemeten koolstof in het monster deels als carbonaten aanwezig is en gebonden is aan calcium.

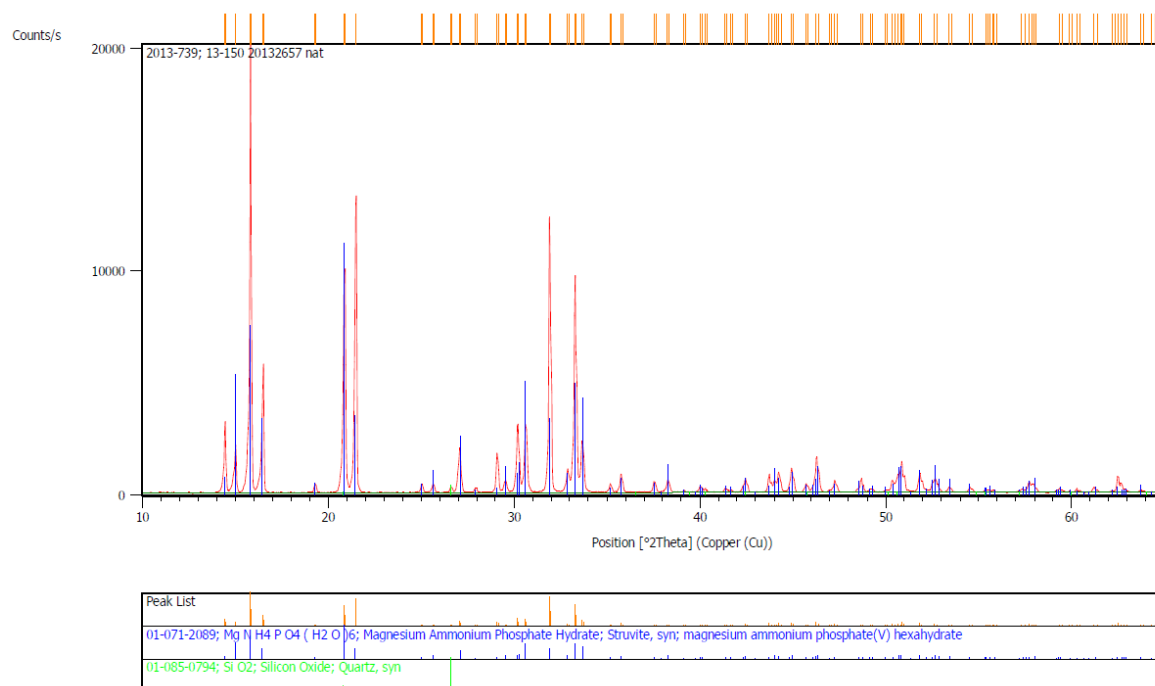


Figuur 10 XRD spectra van monster 20132656 (Crustell, Bio-Share)



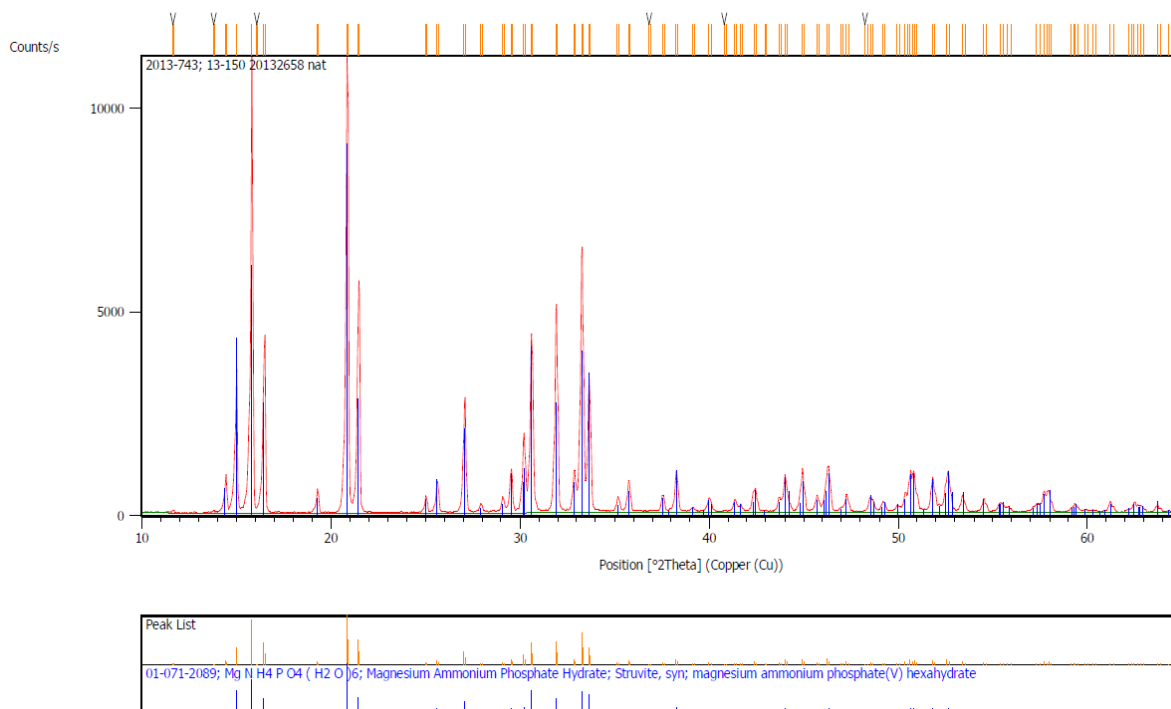
Figuur 11 XRD spectra van monster 20132656 (Crustell, Bio-Share) - detail

In Figuur 12 is het XRD spectrum weergegeven voor het monster 20132657 (NuReSys, Aquafin RWZI). De gedetecteerde pieken in het spectrum zijn in overeenstemming met deze van het product struviet (blauwe lijnen). Naast struviet werd een kleine fractie siliciumoxide (groene lijnen) waargenomen.



Figuur 12 XRD spectra van monster 20132657 (NuReSys - Aquafin RWZI)

In Figuur 13 is het XRD spectrum weergegeven voor het monster 20132658 (Product MAP, ammoniummagnesiumfosfaat). De gedetecteerde pieken in het spectrum zijn in overeenstemming met deze van het product struviet (blauwe lijnen).

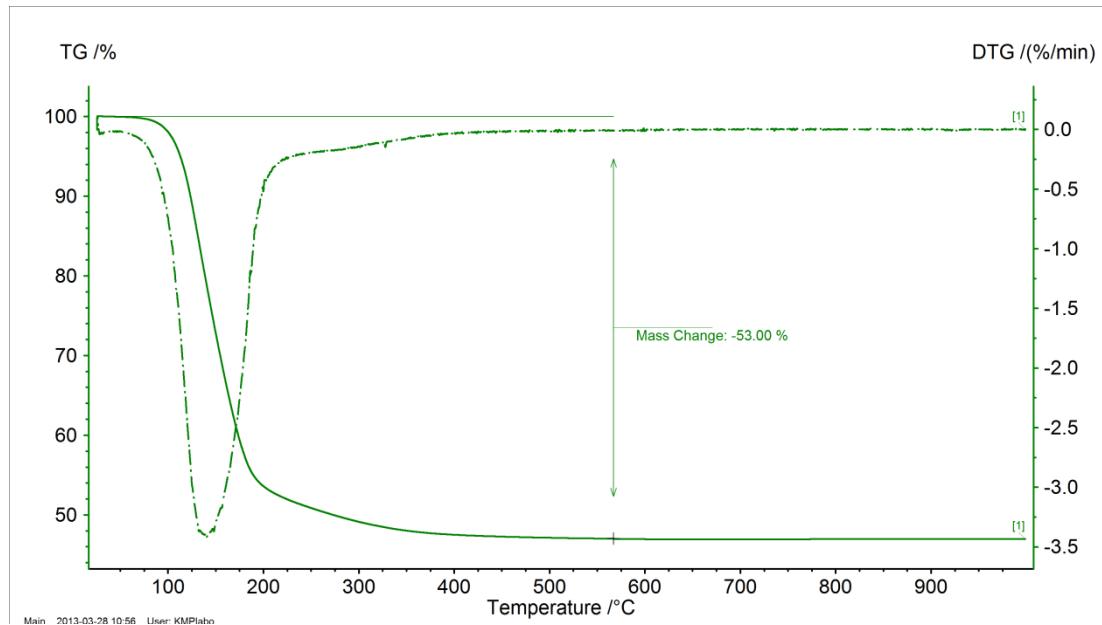


Figuur 13 XRD spectra van monster 20132658 (product MAP)

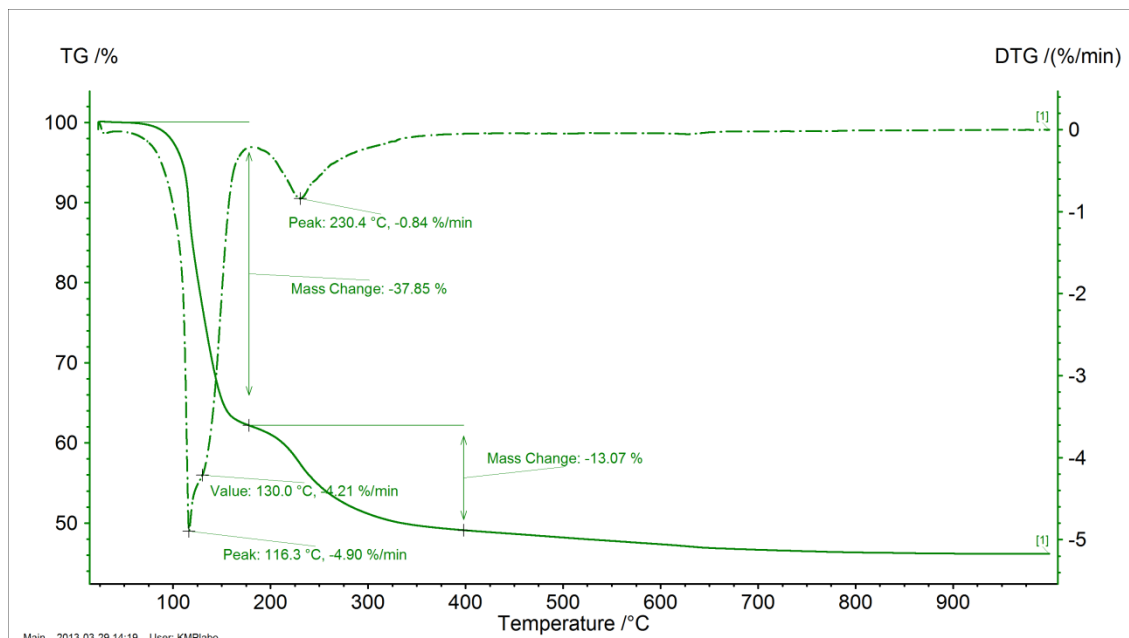
3.5. RESULTATEN TGA ANALYSEN (THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSEN)

In Figuur 14 t.e.m. Figuur 20 zijn de TGA spectra weergegeven voor de verschillende monsters. Bij thermogravimetrische analyses registreert men hoeveel gewichtsverandering van een bepaalde stof optreedt in functie van de temperatuur. In de linkse Y-as wordt het gewicht% weergegeven, aangeduid als TG (thermogravimetrie). De gewichtsverliescurve wordt weergegeven met een volle lijn. De rechter Y-as omvat de 1^{ste} afgeleide van de gewichtsverliescurve, aangeduid als DTG in %/min en weergegeven met een stippellijn. De piek(en) van deze curve geeft het punt(en) aan van de grootste gewichtsverandering van de gewichtsverliescurve (= inflectiepunt).

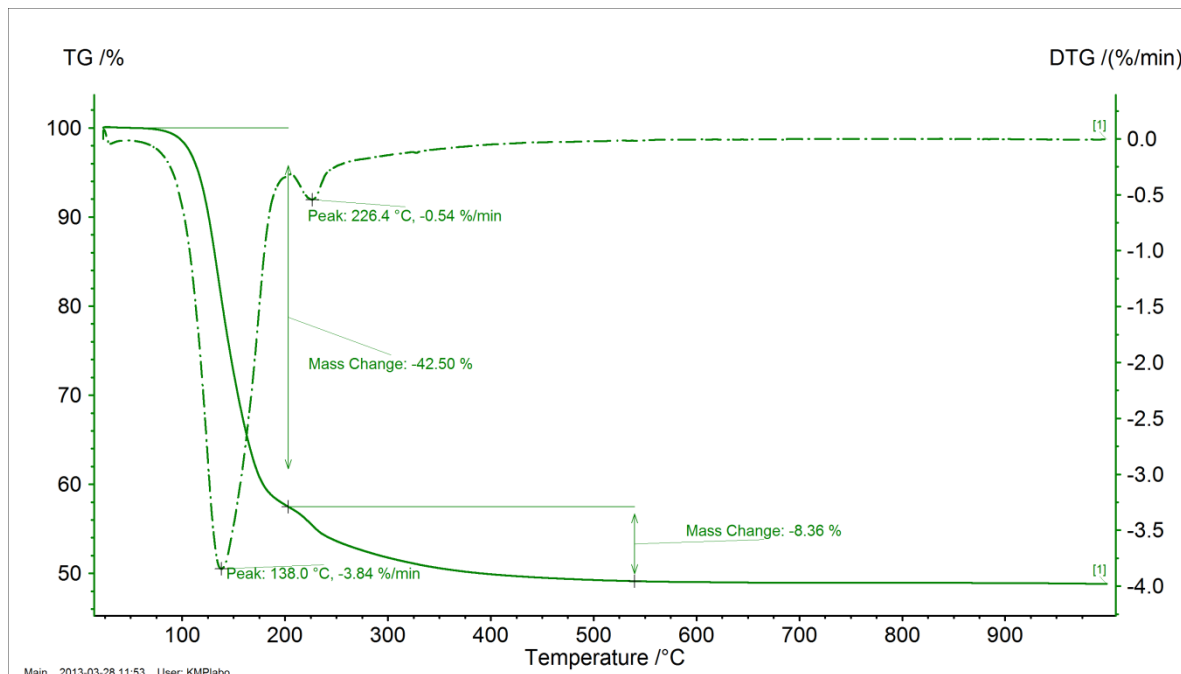
Voor de verschillende monsters zijn vergelijkbare patronen weergegeven. Vanaf een temperatuur van ongeveer 40°C begint struviet te dehydrateren en af te breken. Tijdens de opwarming zullen vluchtige stoffen zoals NH₃ en H₂O worden vrijgezet. Voor de verschillende monsters bekomen met de NuReSys technologie en het product MAP wordt een totaalmassaverlies t.o.v. het originele monster van 50 à 55% genoteerd. Voor het Crustell Bio-Share bedraagt het massaverlies t.o.v. het originele monster 64%. Bij dit monster was het droge stofgehalte ook lager (44% DS) dan de andere monsters (DS van 55 à 58%).



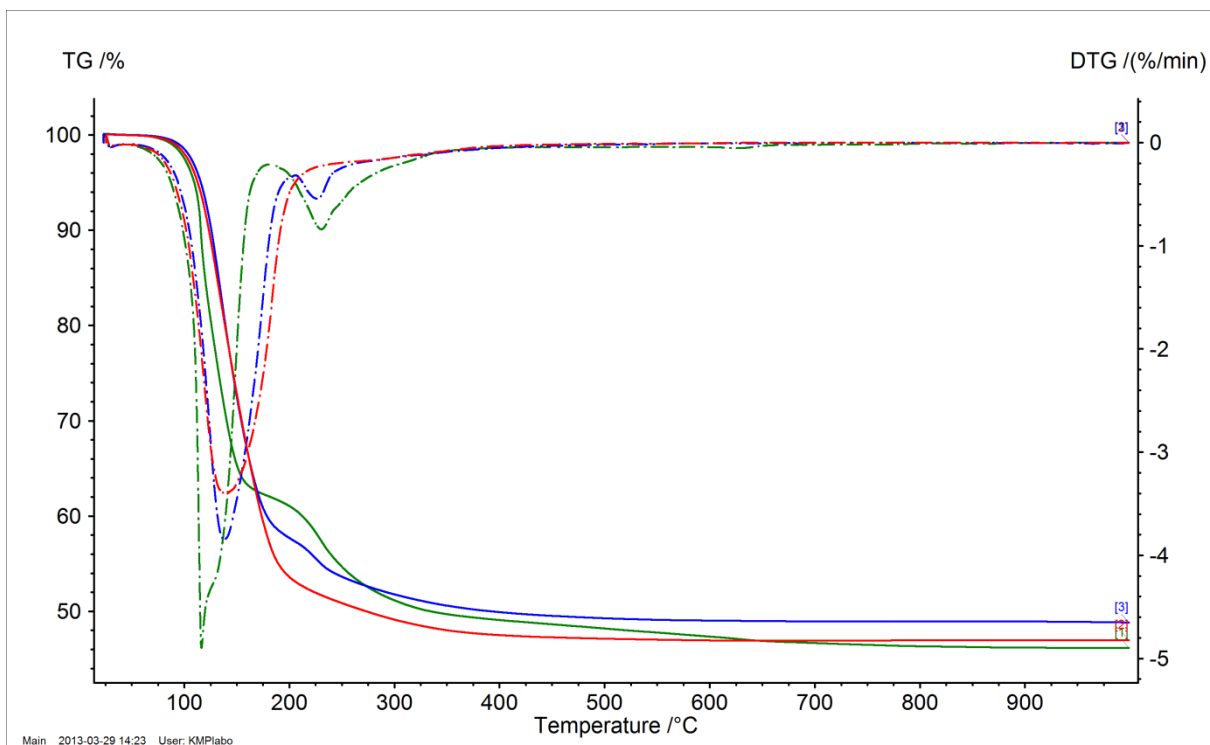
Figuur 14 TGA analyse van monster 20130864 (NuReSys, aardappelverwerking)



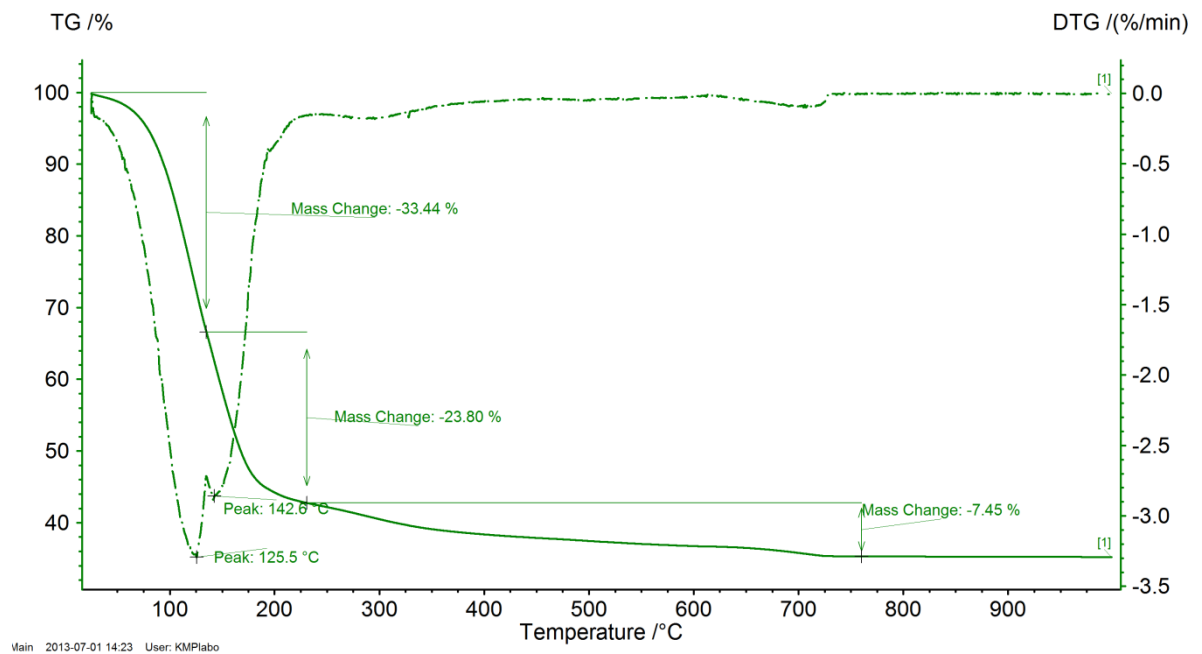
Figuur 15 TGA analyse van monster 20130865 (NuReSys, vegetale olie)



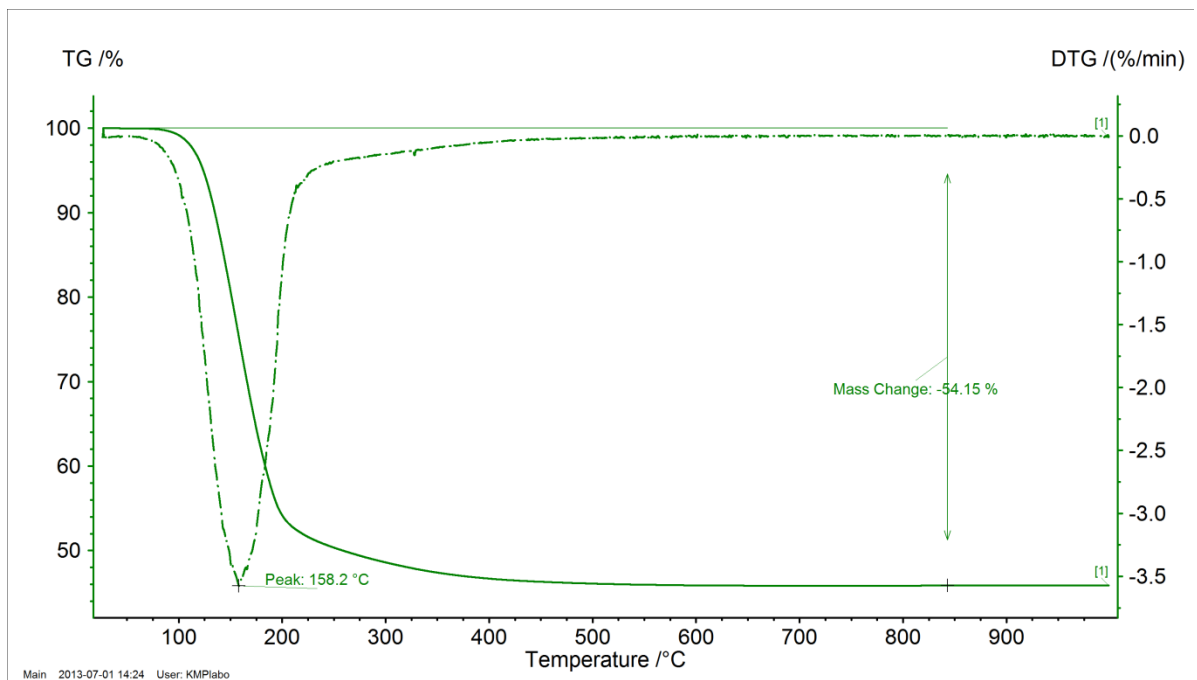
Figuur 16 TGA analyse van monster 20130866 (NuReSys, RWZI slib)



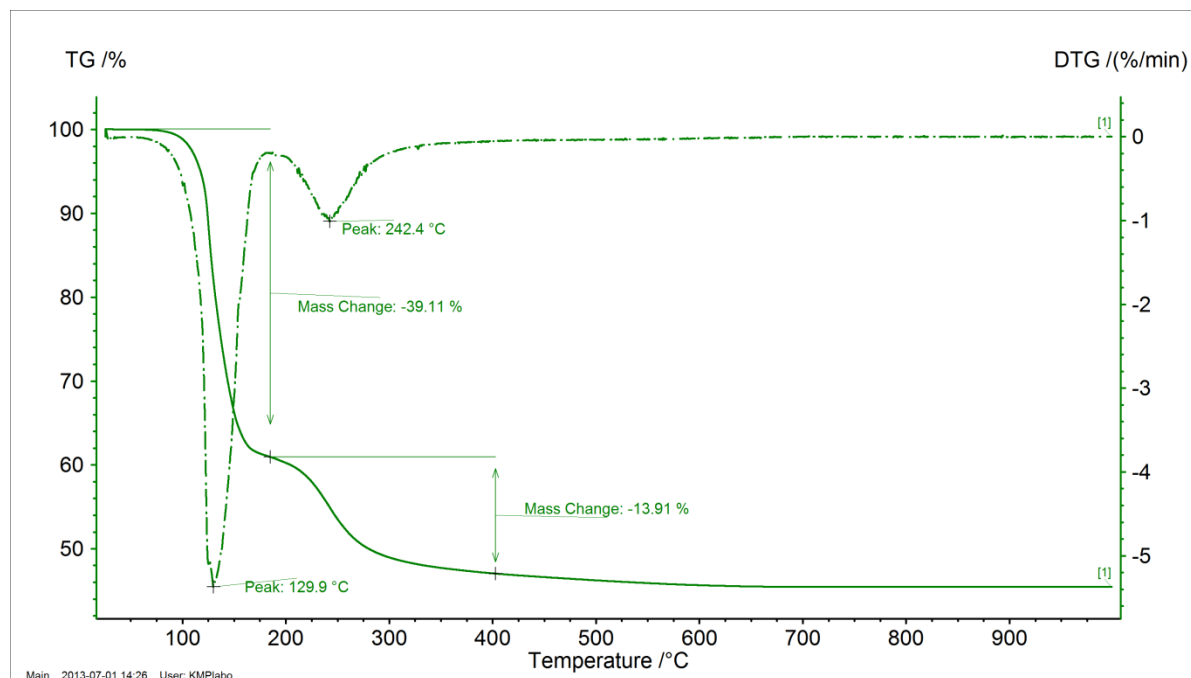
Figuur 17 TGA analyses van de 3 NuReSys monsters afkomstig van 3 verschillende stromen (rood: aardappelverwerking; groen: vegetale olie; blauw: RWZI slib)



Figuur 18 TGA analyse van monster 20132656 (Crustell, Bio-Share)



Figuur 19 XRD spectra van monster 20132658 (NuReSys - Aquafin RWZI)



Figuur 20 TGA analyse van monster 20132658 (product MAP)

3.6. BESLUIT ANALYSEMETHODEN VOOR DE BEPALING VAN DE ZUIVERHEID VAN STRUVIET

Bij het verlenen van een grondstofverklaring worden bij OVAM de milieuhygiënische aspecten van het gebruik van struviet beoordeeld. Het gehalte aan (8) zware metalen, droge stof, organische stof en de pH worden als parameters opgevolgd. De struviet dient te voldoen aan de samenstellingsvoorwaarden inzake maximumgehalten voor verontreinigde stoffen zoals beschreven in Bijlage 2.3.1 van VLAREMA. Voor het in de handel brengen van struviet als meststof wordt door het FOD een ontheffing verleend. Naast de zuiverheid van het product worden ook de landbouwkundige eigenschappen geëvalueerd. Voor wat betreft de bepaling van de zuiverheid is het belangrijk dat een onderscheid kan gemaakt worden tussen zuiver struviet en struviet-aangerijkte zuiveringsslib. Nadat beide stoffen als product mogen verhandeld worden, moet de houder die ze op de markt brengt zich informeren of de REACH-verplichting van toepassing is en indien nodig moet hieraan ook voldaan worden. Dit laatste punt komt ook aan bod in Stakeholders Workshop van P-Rex (zie HOOFDSTUK 4).

Deze studie toont aan dat om een uitspraak te kunnen doen over de zuiverheid en de samenstelling van struviet de inzetbaarheid van complementaire technieken noodzakelijk is. Combinatie van een elementanalyse (N, H) met element analyser, ICP-AES analyse na aqua regia digestie (Mg, P, metalen), totaal koolstof bepaling met TOC analyser, EDXRF screening (Mg, P, metalen) en een XRD analyse resulteert in meetwaarden die een beeld geven over de samenstelling en de zuiverheid van het geproduceerde struviet.

Wat betreft de analytiek kan voor de bepaling van de meeste parameters worden gerefereerd naar de bestaande CMA methoden. Belangrijk hierbij is dat de analyses werden uitgevoerd op een monster dat max. gedroogd werd bij 40°C. Dit dient te worden opgenomen in de procedure voor de monstervoorbehandeling (CMA/5/B.1). Drogen bij een hogere temperatuur resulteert in een afbraak van de kristallijne structuur van het struviet en een vervluchtiging van het ammonium.

- De bepaling van de elementen N, H, Mg en P van de gewonnen struviet maakt het mogelijk om een beeld te krijgen van de struvietsamenstelling. De elementen N en H kunnen bepaald worden met de element analyser cfr CMA/2/IV/4. Tot op heden is de bepaling van H in de matrix 'meststof en bodemverbeterend middel' niet opgenomen in het CMA, echter deze meting kan simultaan uitgevoerd worden met de element analyser bij de bepaling van N. Voor de bepaling van Mg en P, alsook voor de bepaling van de zware metalen, kan de CMA methode CMA/2/IV/19 worden toegepast. De zuurdestructiemethode is beschreven in CMA/2/IV/6.
- De bepaling van totaal C kan uitgevoerd worden cfr CMA/2/II/A.7 met de TOC analyser.
- De EDXRF techniek voor het screenen van de monsters en de XRD meting voor de bepaling van de kristallijne structuur van het eindproduct zijn niet opgenomen in het CMA, maar leveren wel waardevolle informatie op over enerzijds de element samenstelling en anderzijds welke kristallijne materialen aanwezig zijn.

De verschillende methoden werden gevalideerd door analyse van een zuiver product ammonium magnesium fosfaat (MAP). Op basis van de bekomen data voor N, H, Mg en P werd enerzijds de massabalans opgesteld en anderzijds de molaire ratio berekend van $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ (theoretisch 1:1:1). De massabalans (berekend uit gew% N, gew% H, gew% Mg, gew% P en 65.2 gew% O) van het zuivere product ammonium magnesium fosfaat (MAP) resulteerde in een waarde van 98.4%. De molverhouding bedroeg 1.00 : 0.91 : 0.93 $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$. Bij het berekenen van de molaire ratio werd een verschil van max. 10% vastgesteld, wat binnen de meetfout ligt van de verschillende toegepaste analysetechnieken.

Voor wat betreft de molaire ratio's, werden voor alle struvietmonsters molverhoudingen bekomen die aansluiten bij de theoretische waarden. Voor de geproduceerde struvietmonsters werd, met uitzondering van 1 monster, een massabalans van meer dan 97% bekomen. Bij Bio-share (Crustell) bedroeg deze 95%, wat aangeeft dat het eindproduct nog andere elementen bevat. Door bepaling van het totaal C-gehalte werd voor dit monster een gehalte van 3.3% bekomen, terwijl dit voor het zuivere product ammonium magnesium fosfaat slechts 0.41% bedraagt. De waarde voor de massabalans van dit struvietmonster bedroeg uiteindelijk 98.4%.

Screening van struviet monsters met EDXRF heeft zeker een meerwaarde en maakt het mogelijk om een algemeen beeld te krijgen van de elementsamenstelling. Het gehalte aan Si, Fe, K, Ca,... kan aangewend worden om een inschatting te krijgen of struviet al dan niet 'vervuild' is met zand. Indien in het struviet verontreinigingen voorkomen van zware metalen, kunnen op basis van de EDXRF meting indicatieve waarden afgeleid worden. Bij de analyse van het monster Bio-share (Crustell) werd een verhoogde concentratie aan Ca vastgesteld. Combinatie van dit resultaat met het totaal C-gehalte en de XRD meting laten toe om af te leiden dat het eindproduct naast struviet ook calciumcarbonaat bevat.

XRD analyses kunnen bevestigen of het kristallijne struviet gevormd is. Bovendien kan ook geverifieerd worden of andere kristallijne materialen aanwezig zijn. Bij een aantal van de geanalyseerde monsters werd oa. de aanwezigheid van SiO_2 partikels (maat voor aanwezigheid van zand), alsook calciumcarbonaat gedetecteerd. De XRD analyse laat enkel een kwalitatieve bepaling toe en ging kwantitatieve bepaling.

Voor de bepaling van de zuiverheid van struviet voor indeling in zuiver struviet en struviet-aangerijkt zuiveringsslib is het aanbevolen om volgende complementaire technieken in te zetten:

- elementanalyse (N, H) met element analyser
- ICP-AES analyse na aqua regia digestie (Mg, P, metalen)

- totaal koolstof bepaling met TOC analyser
- EDXRF screening (Mg, P, volledige range van elementen)
- XRD analyse

Op basis van de meetresultaten kunnen de volgende besluiten genomen worden:

- De element analyses laten toe om een massabalans op te stellen en de molaire ratio's te berekenen.
- Het gehalte aan totaal koolstof kan een maat zijn voor de aanwezigheid van zuiveringsslib. Indien de gewonnen struviet onvoldoende gespoeld is om de resterende biomassa/slib te verwijderen, zal een verhoogde waarde voor het C-gehalte bekomen worden. Deze gegevens kunnen ook aangewend worden om struviet in te delen in klassen met een verschillende zuiverheidsgraad, om alzo een duidelijk onderscheid te kunnen maken tussen struviet met een verwaarloosbaar gehalte aan organische stof en struviet gemengd met organische stof.
- De EDXRF screening laat toe om eventueel andere verontreinigingen/elementen te detecteren.
- De XRD meting geeft aan welke kristallijne materialen aanwezig kunnen zijn naast struviet zoals SiO_2 (zand), calciumcarbonaat.

HOOFDSTUK 4. EUROPESE PROJECTEN GERELATEERD AAN DUURZAAM GEBRUIK VAN FOSFOR

Het 'European Sustainable Phosphorus Platform' (ESPP) is een initiatief van verschillende Europese partners die ergens in de hele fosfor waardeketen hun bijdrage leveren. Het ESPP is actief betrokken bij het streven naar duurzaam omgaan van fosfor en het sluiten van de fosfor waardeketen. Alle informatie omtrent duurzaam omgaan met fosfor gerelateerd aan beleid, technologieën, onderzoek als conferenties en meetings is beschikbaar en raadpleegbaar via de website (<http://www.phosphorusplatform.eu>). Op maandelijkse basis wordt de 'Scope Newsletter' gepubliceerd welke de laatste ontwikkelingen op het vlak van duurzaam fosfor gebruik in kaart brengt. De Newsletter is raadpleegbaar via de website.

In het kader van het FP7 programma 'Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency', is een P-REX onderzoeksproject (looptijd: 1/9/2013 – 31/8/2015) lopende waarin nieuwe en beschikbare technologieën voor de recyclage van fosfor op basis van full-scale installaties zullen worden geëvalueerd (zowel technisch als economische haalbaarheid). Gebaseerd op echte operationele gegevens van hun prestaties en de haalbaarheid zal systematisch worden geëvalueerd en gevalideerd, evenals de kwaliteit van de verkregen recycling producten zal worden gecontroleerd. Samen met de analyse van de marktbarrières en het marktpotentieel voor nieuwe recyclagetechnologieën en hun producten, zullen strategieën en aanbevelingen worden ontwikkeld voor een efficiënt en wijdverbreid hergebruik van fosfor alsook marktpenetratie met betrekking tot specifieke regionale omstandigheden, met als doel om het percentage van de Europese fosfor recycling van gemeentelijk afvalwater aanzienlijk te verhogen. Bijkomende informatie is beschikbaar op de projectwebsite (<http://p-rex.eu>).

P-REX heeft bovendien als doelstelling een pre-normatieve matrix te ontwikkelen, waarbij de kwaliteitskenmerken en specificaties voor gerecycleerde fosfaatproducten worden gedefinieerd, voor gebruik als meststof of als grondstof voor meststofproductie. Dit omvat oa. chemische eigenschappen, plant beschikbaarheid en oplosbaarheid, zuiverheid, contaminanten, watergehalte, fysische vorm.

In September 2013 werd door de P-REX partners een Stakeholder Workshop georganiseerd omtrent 'Recycled Phosphorus Fertilizer – Market chances and Requirements, Podebrady (Cz)'. Diverse toelichtingen werden gegeven omtrent de P-recyclage problematiek, de beschikbare P-recyclagetechnologieën, meststoffenmarkt,... Daarnaast werden er interactieve sessies georganiseerd omtrent de volgende topics:

1. Experiences with fostering of innovation in different countries. How can we improve European multi stakeholder cooperation? Moderation by Arnoud Passenier, Dutch Nutrient Platform accompanied by Jana Matysikova, ASIO.
2. Market structure and how to develop a business with recycled phosphorus. Discussion of a draft pre- normative matrix. Moderation by Carl Dewaele, Nuresys and Christian Kabbe KWB.
3. Market barriers and how to overcome them? Moderation by Louis Herrman, Outotec and Dirk Halet, VLAKWA.
4. From waste to product. Issues like REACH at the end of waste status. Moderation by Chris Thornton, European Sustainable Phosphorus Platform and Christine Vanhoof VITO.

5. Legal framework: What needs to be harmonized within Europe? Moderation by Francisco Presicce DG Environment , accompanied by Michaela Pokorna, ASIO
6. End-user perspective – demand and needs of fertilizer industry, farmers, etc. Moderation Jan Neuber Otto A. Müller Recycling GmbH and Max Schulmann, Finnish Farmers Association.
7. Successful demonstration/business studies. Moderation Willem Scipper (ex Thermphos) accompanied by Kirsten Remmen FHNW.

Een samenvatting van deze workshop is beschreven in de Scope Newsletter 98 en raadpleegbaar via volgende link <http://www.phosphorusplatform.eu/images/download/ScopeNewsletter98.pdf>. De presentaties van deze workshop zijn beschikbaar op: <http://p-rex.eu/index.php?id=5>.

In London werd op 24 september 2013 een meeting georganiseerd met belanghebbenden uit de landbouw, de autoriteiten, de behandeling van afvalwater, de kunstmestindustrie, de afvalsector en recycling operators om te discussiëren over de regelgeving met betrekking tot het gebruik van gerecycleerde fosfaten in de landbouw. In de Scope Newsletter 98 is een samenvatting weergegeven van de meeting.

HOOFDSTUK 5. BESLUIT

Deze studie toont aan dat om een uitspraak te kunnen doen over de zuiverheid en de samenstelling van struviet de inzetbaarheid van complementaire technieken noodzakelijk is. Door een combinatie van een elementanalyse (N, H) met element analyser, ICP-AES analyse na aqua regia digestie (Mg, P, metalen), totaal koolstof bepaling met TOC analyser, EDXRF screening (Mg, P, metalen) en een XRD analyse worden meetwaarden bekomen die een beeld geven over de samenstelling en de zuiverheid van het geproduceerde struviet.

Wat betreft de analytiek kan voor de bepaling van de meeste parameters worden gerefereerd naar de bestaande CMA methoden. Belangrijk hierbij is dat de analyses werden uitgevoerd op een monster dat max. gedroogd werd bij 40°C. Dit dient te worden opgenomen in de procedure voor de monstervoorbehandeling (CMA/5/B.1). Drogen bij een hogere temperatuur resulteert in een afbraak van de kristallijne structuur van het struviet en een vervluchtiging van het ammonium.

- De bepaling van de elementen N, H, Mg en P van de gewonnen struviet maakt het mogelijk om een beeld te krijgen van de struvietsamenstelling. De elementen N en H kunnen bepaald worden met de element analyser cfr CMA/2/IV/4. Tot op heden is de bepaling van H in de matrix 'meststof en bodemverbeterend middel' niet opgenomen in het CMA, echter deze meting kan simultaan uitgevoerd worden met de element analyser bij de bepaling van N. Voor de bepaling van Mg en P, alsook voor de bepaling van de zware metalen, kan de CMA methode CMA/2/IV/19 worden toegepast. De zuurdestructiemethode is beschreven in CMA/2/IV/6.
- De bepaling van totaal C kan uitgevoerd worden cfr CMA/2/II/A.7 met de TOC analyser.
- De EDXRF techniek voor het screenen van de monsters en de XRD meting voor de bepaling van de kristallijne structuur van het eindproduct zijn niet opgenomen in het CMA, maar leveren wel waardevolle informatie op over de element samenstelling enerzijds en welke kristallijne materialen aanwezig zijn anderzijds.

Voor de bepaling van de zuiverheid van struviet voor indeling in zuiver struviet en struviet-aangerijkt zuiveringsslib is het aanbevolen om de bovenstaande complementaire technieken in te zetten:

- De element analyses laten toe om een massabalans op te stellen en de molaire ratio's van $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ te berekenen.
- Het gehalte aan totaal koolstof kan een maat zijn voor de aanwezigheid van zuiveringsslib. Indien de gewonnen struviet onvoldoende gespoeld is om de resterende biomassa/slib te verwijderen, zal een verhoogde waarde voor het C-gehalte bekomen worden. Deze gegevens kunnen ook aangewend worden om struviet in te delen in klassen met een verschillende zuiverheidsgraad, om also een duidelijk onderscheid te kunnen maken tussen struviet met een verwaarloosbaar gehalte aan organische stof en struviet gemengd met organische stof.
- De EDXRF screening laat toe om eventueel andere verontreinigingen/elementen te detecteren. Het gehalte aan Si, Fe, K, Ca,... kan aangewend worden om een inschatting te krijgen of struviet al dan niet 'vervuild' is met zand. Indien in het struviet verontreinigingen voorkomen van zware metalen, kunnen op basis van de EDXRF meting indicatieve waarden afgeleid worden.

- De XRD meting geeft aan welke kristallijne materialen aanwezig kunnen zijn naast struviet zoals SiO_2 (zand), calciumcarbonaat. De XRD analyse laat enkel een kwalitatieve bepaling toe en ging kwantitatieve bepaling.

Door de complementariteit van de verschillende meettechnieken is het zinvol om de bekomen data te bundelen zodat men een totaal beeld krijgt over de samenstelling en de zuiverheid van het geproduceerde struviet.

LITERATUURLIJST

-
- ¹ Ning Ma and Ashaki A. Rouff, *Influence of pH and Oxidation State on the Interaction of Arsenic with Struvite During Mineral Formation*, Environ. Sci. Technol., 2012, 46, 8791–8798.
- ² R.W. Scholz, A.E. Ulrich, M. Eilittä, A. Roy, *Sustainable use of phosphorus: A finite resource*, Science of the Total Environment, 461-462 (2013), 799-803.
- ³ Science Communication Unit, University of the West of England, Bristol (2013), *Science for Environment Policy Indepth Report: Sustainable Phosphorus Use*, report produced for the European Commission DG Environment, October 2013. Available at: <http://ec.europa.eu/science-environment-policy>.
- ⁴ <http://www.vlaamsmaterialenprogramma.be/home>
- ⁵ <http://www.vlakwa.be/nutrientenplatform/>
- ⁶ Het belang van fosfor, VLACO website (2013), <http://www.vlaco.be/professionele-verwerking/eindproducten/fosfaatrecuperatie>
- ⁷ VLAREMA, Besluit van de Vlaamse Regering tot vaststelling van het Vlaams reglement betreffende het duurzaam beheer van materiaalkringlopen en afvalstoffen.
- ⁸ J.J. Schröder, D. Cordell, A.L. Smit, A. Rosemarin, *Sustainable Use of Phosphorus*, EU Tender ENV.B.1/ETU/2009/0025, report 357, 2010 Wageningen.
- ⁹ A. Nättorp, *Recovery Technologies and Products*, P-REX stakeholder meeting, Podebrady, September 2013, www.p-rex.eu.
- ¹⁰ C. Adam, *Techniques for P-recovery from waste water, sewage sludge and sewage sludge ashes – an overview*, BALTIC 21, Berlin, September 28-30, 2009.
- ¹¹ STOWA rapport 2011-24, *Fosfaatterugwinning in communale afvalwaterzuiveringsinstallaties*, Kruyt Grafisch Adviesbureau, 2011.
- ¹² W.H.M. Moerman, J. de Danschutter, B. de Ru, A. Veltman, G. Verwoert, B.A.H. Reitsma, J. van den Bulk, *Phosphate recovery as nuisance control for struvite clogging sensitive wastewater or sludge*, International Water Association NRR Conference, Harbin China, September 2012.
- ¹³ J. Kern, B. Heinzmann, B. Markus, A. –C Kaufmann, N. Soethe and C. Engels, *Recycling and assessment of struvite phosphorus from sewage sludge*, Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal, December 2008.
- ¹⁴ E. Tilley, B. Gantenbein, R. Khada, C. Zurbrügg, K.M. Udert, *Social and economic feasibility of struvite recovery from urine at the community level in Nepal*, presented at the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, Vancouver, Canada, May 2009.

- ¹⁵ M. Ronteltap, M. Maurer, W. Gujer, *The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine*, Water Research, 41 (2007), 1859-1868.
- ¹⁶ K. Gell, F.J. de Ruijter, P. Kuntke, M. de Graaff, A.L. Smit, *Safety and Effectiveness of Struvite from Black Water and urine as a Phosphorus fertilizer*, J. of Agricultural Science, vol 3, No 3, September 2011.
- ¹⁷ M.P. Huchzermeier, W. Tao, *Overcoming challenges to struvite recovery from anaerobically digested dairy manure*, Water Environment, volume 84, nuber 1, 2012.
- ¹⁸ Y. Liu, S. Kumar, J-H Kwag, C. Ra, *Magnesium and ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2013, 88, 181-189.
- ¹⁹ J.D. Doyle, S.A. Parsons, *Struvite formation, control and recovery*, Water Research 36 (2002), 3925-3940.
- ²⁰ M. Latifian, J. Liu, B. Mattiasson, *Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties*, Environmental Technology, vol 33, No 24, decmeber 2012, 2691-2697.
- ²¹ A. Uysal, Y.D. Yilmazel, G.N. Demirer, *The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester*, J. of Harardous Materials 191 (2010), 248-254.
- ²² Joachim de Corte, *Fosforverwijdering uit mest- en digestaatderivaten door middel van struvietprecipitatie*, Masterproef voorgedragen tot het behalen van de graad van Master na Master in de Milieusanering en het Milieubeheer, Academiejaar 2011 – 2012.
- ²³ C.B. Dissanayake, R. Chandrajith, *Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health*, J. Nam. Sci. Foundation Sri Lanka, 2009, 37 (3), 153-165.
- ²⁴ F. Zapata, R.N. Roy, *Use of phosphate rocks for sustainable agriculture*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome 2004.
- ²⁵ <http://www.crustell.com/nl/>
- ²⁶ <http://www.nuresys.org/>
- ²⁷ Compendium voor monsterneming en analyse in uitvoering van het Materialendecreet en het Bodemdecreet, <http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>.