



Fosfaatvormen in melkveemest en potentieel voor terugwinning

M. Timmerman, I.C. Regelink, N. Verdoes, G. Kupers en K. Blanken.



WAGENINGEN
UNIVERSITY & RESEARCH

Fosfaatvormen in melkveemest en potentieel voor terugwinning

M. Timmerman ¹⁾, I.C. Regelink ²⁾, N. Verdoes ¹⁾, G. Kupers ¹⁾, K. Blanken ¹⁾

1 Wageningen Livestock Research

2 Wageningen Environmental Research

Dit onderzoek is uitgevoerd door Wageningen Livestock Research, in opdracht van en gefinancierd door het Ministerie van Economische Zaken, in het kader van het Kennisbasisonderzoek thema 'Circular & Biobased Economy' (projectnummer KB-26-010-002) en het thema 'Resource Use Efficiency' (projectnummer KB-30-002-009).

Wageningen Livestock Research

Wageningen, Februari 2018

Rapport 1087

Timmerman, M., I.C. Regelink, N. Verdoes, G. Kupers, K. Blanken, 2017. *Fosfaatvormen in melkveemest en potentieel voor terugwinning*. Wageningen Livestock Research, Rapport 1087.

Samenvatting NL In dit rapport zijn de resultaten beschreven van het onderzoek naar fosfaatvormen en potentieel van fosfaatterugwinning uit melkveemest. Op verschillende melkveebedrijven met verschillende type mestscheiders en uitmestsystemen zijn monsters genomen van de drijfmest, dunne fractie, dikke fractie en/of faeces en geanalyseerd op de gehalten aan verschillende fosfaatvormen. Aanvullend is calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aan de dunne fracties toegevoegd om het orthofosfaat met het sediment te kunnen afscheiden en zijn de dikke fracties verdund en aangezuurd tot pH 6 en 5 om te bepalen hoeveel fosfaat vrijkomt als orthofosfaat. Op basis van deze analyses is het potentieel voor fosfaatterugwinning bepaald.

Summary UK This report describes the results of the research into the phosphate forms and the potential of recovery of phosphate from dairy manure. On different dairy farms with different types of manure separators, slurry robots and scrapers samples were taken from the manure, liquid fraction, thick fraction and/or faeces and analyzed on the content of different phosphate forms. Furthermore calcium hydroxide was added to the liquid fraction to separate the orthophosphate with the sediment and are the thick fractions diluted and acidified to pH 6 and 5 to determine the amount of phosphate being released as orthophosphate. On the basis of these analysis is the potential for recovery of phosphate determined.

Dit rapport is gratis te downloaden op <https://doi.org/10.18174/442094> of op www.wur.nl/livestock-research (onder Wageningen Livestock Research publicaties).

© 2018 Wageningen Livestock Research
Postbus 338, 6700 AH Wageningen, T 0317 48 39 53, E info.livestockresearch@wur.nl,
www.wur.nl/livestock-research. Wageningen Livestock Research is onderdeel van Wageningen University & Research.

Wageningen Livestock Research aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt worden door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke wijze dan ook zonder voorafgaande toestemming van de uitgever of auteur.



De certificering volgens ISO 9001 door DNV onderstreept ons kwaliteitsniveau. Op als onze onderzoeksopdrachten zijn de Algemene Voorwaarden van de Animal Sciences Group van toepassing. Deze zijn gedeponneerd bij de Arrondissementsrechtbank Zwolle.

Inhoud

	Samenvatting	5
1	Inleiding	7
	1.1 Achtergrond	7
	1.2 Doel	7
2	Materiaal en Methode	8
	2.1 Materiaal	8
	2.2 Monsternamemethode	9
	2.3 Analysemethoden	9
	2.3.1 Mestanalyses	9
	2.3.2 Analyse van fosfaatvormen in dunne fractie van mest	10
	2.3.3 Terugwinning van fosfaat uit de dunne fractie	11
	2.3.4 Terugwinning van fosfaat uit de dikke fractie	11
3	Resultaten	12
	3.1 Vergelijking analysemethoden orthofosfaat	12
	3.2 Samenstelling drijfmest	13
	3.3 Samenstelling dunne fractie	15
	3.4 Samenstelling dikke fractie	18
	3.5 Samenstelling faeces	20
	3.6 Terugwinning van fosfaat uit de dunne fractie	22
	3.7 Terugwinning van fosfaat uit de dikke fractie	23
4	Discussie	25
5	Conclusies	27
	Literatuur	28
	Bijlage 1 Fosforstromen in Nederland	29

Samenvatting

De melkveehouderij heeft nadrukkelijk te maken met de fosfaatregelgeving. Veel melkveebedrijven hebben te maken met een fosfaatoverschot en zullen een deel van hun fosfaat moeten afvoeren. Afzet van fosfaat in de vorm van drijfmest gaat gepaard met hoge transportkosten omdat drijfmest voor meer dan 90% bestaat uit water. Om de transportkosten terug te dringen is er vraag naar methoden en technieken waarmee het fosfaat uit de mest afgescheiden kan worden en verwerkt kan worden tot een geconcentreerd bemestingsproduct zodat afzet over grotere afstanden economisch haalbaar wordt. De resterende fosfaatverarmde mest kan vervolgens op eigen grond gebruikt worden.

Het doel van het onderzoek was te bepalen in welke vorm fosfaat aanwezig is in melkveemest en om daarmee het potentieel van afscheiding en terugwinning van fosfaat uit melkveemest te bepalen. Om het winningspotentieel in beeld te brengen zijn in dit onderzoek drie groepen onderscheiden:

- Orthofosfaat (i.e. het daadwerkelijk opgeloste orthofosfaat (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , etc.),
- Mineraal fosfaat (o.a. calciumfosfaat, struviet),
- Organisch fosfaat (o.a. fytaat, celwanden, fosfolipiden, etc.).

Het onderzoek is uitgevoerd op melkveebedrijven met een mestscheider of uitmestsystemen die de faeces van de roostervloer weghalen. Op de bedrijven zijn de volgende typen mestscheiders gebruikt voor het scheiden van de mest: vijzelpers, trommelscheider, rollenpers of decanter. Per type mestscheider zijn twee of drie melkveebedrijven bezocht en zijn monsters genomen van de drijfmest, dunne en dikke fractie. Op twee melkveebedrijven met een stalreinigingsrobot en één bedrijf met een mestschuif zijn mestmonsters genomen van de faeces. De drijfmesten en dikke fracties zijn geanalyseerd op de gehalten aan fosfaat en orthofosfaat. Aanvullend zijn de dikke fracties verdund en aangezuurd tot pH 6 en 5 om te bepalen hoeveel fosfaat vrijkomt als orthofosfaat. De dunne fracties zijn geanalyseerd op het gehalten aan orthofosfaat, mineraal fosfaat, organisch fosfaat en totaal fosfaat. Aanvullend is calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aan de dunne fracties toegevoegd om het orthofosfaat met het sediment te kunnen afscheiden.

Het uitgevoerde onderzoek heeft de volgende resultaten opgeleverd:

- Het fosfaatgehalte in de dikke fracties uit de mestscheiders varieerde van 1,21 tot 4,29 g/kg en was het hoogst in dikke fractie van de centrifuge. Het fosfaatgehalte in de dunne fracties uit de mestscheiders varieerde van 0,25 tot 1,88 g/kg en waren het laagst in de dunne fracties van de centrifuge.
- Het aandeel orthofosfaat in de drijfmest, dikke fracties en faeces maakte een klein deel (<8%) uit van de totale hoeveelheid fosfaat.
- Het aandeel orthofosfaat in de dunne fractie was minder dan 4% van de totale hoeveelheid fosfaat. Het aandeel mineraal fosfaat varieerde van 43 tot 81% van de totale fosfaat in de dunne fractie en organische fosfaat voor 18 tot 53%.
- Na toevoeging van calciumhydroxide aan de dunne fracties en centrifugeren kwam 23% van de massa, 54% van de drogestof, 83% van het totaal fosfaat en 36% van de orthofosfaat terecht in het sediment.
- Door de dikke fractie te verdunnen tot 6% drogestof en aan te zuren tot pH 6 komt 40 tot 59% van de totale hoeveelheid fosfaat beschikbaar als orthofosfaat. Dit aandeel neemt toe naar 42% tot 68% bij verder aanzuren tot pH 5.
- Het potentieel voor winning van fosfaat uit de drijfmest, faeces, dunne of dikke fractie is laag vanwege de lage orthofosfaat gehalten in deze mestsoorten. Het potentieel kan worden verhoogd door verdunnen en/of aanzuren van de mestfracties waardoor additioneel orthofosfaat vrijkomt uit de minerale fosfaatverbindingen.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Fosfor (P) is een essentieel element voor al het leven op aarde. Het inefficiënt gebruik van fosfor, in het bijzonder in de voedselketen, leidt tot af- en uitspoeling van fosfaat (P_2O_5) naar grond- en oppervlaktewater en vormt daarmee een bedreiging voor het aquatisch milieu. Inefficiënt gebruik van fosfaat zorgt daarnaast voor uitputting van de beschikbare rots-fosfaat wat een essentiële eindige natuurlijke hulpbron is die in een beperkt aantal landen beschikbaar is. Een hogere fosfaat-efficiëntie is dus essentieel om fosfaat voor toekomstige generaties beschikbaar te houden en om ons milieu te beschermen. In bijlage 1 staan de fosforstromen voor Nederland weergegeven over 2011. Deze laten zien dat over 2011 in Nederland een verlies van in totaal 23 miljoen kg P optrad, met name door het niet hergebruiken van fosfor uit zuiveringsslib van RWZI's en andere afvalstromen. In de Nederlandse landbouw gaat daarnaast nog eens 3 miljoen kg P verloren door uit- of afspoeling naar het grond- en oppervlaktewater en accumuleert 12 miljoen kg P in de bodem. Dit illustreert dat er grote verbeteringen mogelijk zijn om de fosforefficiëntie in Nederland te verhogen. De fosforefficiëntie kan worden verbeterd door het reduceren van fosfor verliezen en door hergebruik van fosfor uit reststromen (voedsel afval, dierlijke mest, menselijke mest), zonder dat dit de kwaliteit van de bodem en de voedselveiligheid negatief beïnvloedt. Dit vereist een combinatie van innovatieve en duurzame technologieën om: 1) de fosforefficiëntie op boerderijschaal en regionaal niveau te verbeteren, 2) reststromen te recyclen en 3) fosfor te winnen uit reststromen om fosfaatkunstmest en andere minerale fosfor substituten te produceren.

De fosfaatgebruiksnormen bepalen dat de toegestane fosfaatbemesting beperkt is tot evenwichtsbemesting. In 2016 was het totale fosfaataanbod vanuit dierlijke mest 25% hoger dan de totale plaatsingsruimte voor fosfaat in de Nederlandse landbouw waardoor op jaarbasis circa 40 miljoen kg fosfaat geëxporteerd moest worden (Koeijer *et al.*, 2017). Ook de melkveehouderij heeft nadrukkelijk te maken met de fosfaatregelgeving: fosfaatgebruiksnormen, fosfaatrechten, melkveewet (met AMvB grondgebondenheid), nationaal fosfaatplafond en de verplichte mestverwerking. Veel melkveebedrijven hebben te maken met een fosfaatoverschot en zullen een deel van hun fosfaat moeten afvoeren. Het aandeel melkveemest dat niet op het eigen bedrijf geplaatst kan worden, wordt veelal afgezet naar de akkerbouw. Afzet van fosfaat in de vorm van drijfmest gaat gepaard met hoge transportkosten omdat drijfmest voor meer dan 90% bestaat uit water. Om de transportkosten terug te dringen is er vraag naar methoden en technieken waarmee het fosfaat uit de mest afgescheiden kan worden en verwerkt kan worden tot een geconcentreerd product zodat afzet over grotere afstanden economisch haalbaar wordt. De resterende fosfaatverarmde mest kan vervolgens op eigen grond gebruikt worden.

1.2 Doel

Het doel van het onderzoek was te bepalen in welke vorm fosfaat aanwezig is in melkveemest en om daarmee het potentieel van afscheiding en terugwinning van fosfaat uit melkveemest te bepalen.

2 Materiaal en Methode

Het potentieel van terugwinning fosfaat uit dikke en dunne fractie van melkveemest is door middel van laboratorium proeven onderzocht. Hiervoor zijn twee methoden onderzocht; (i) terugwinning van fosfaat uit de dunne mestfractie in de vorm van calciumfosfaat door dosering van calciumhydroxide en (ii) zuurextractie van fosfaat uit de dikke fractie gevolgd door scheiding en dosering van calciumhydroxide (zuur-base spoor). Om de potentie van deze methoden te beoordelen is het van belang om de fosfaatgehalten en fosfaatvormen in de dikke en dunne fracties van melkveemest te kennen. Omdat de perspectieven van beide terugwinningsmethoden samenhangen met de fosfaatgehalten in de dunne dan wel dikke fractie van de mest is tevens behoefte aan kennis over fosfaatgehalten in relatie tot scheidingstechnieken.

2.1 Materiaal

Het onderzoek is uitgevoerd in de maanden september, oktober en november op melkveebedrijven met een mestscheider of met uitmestsystemen (stalreinigingsrobot, mestschuif) die de faeces snel van de roostervloer halen waardoor een scheiding optreedt tussen urine en faeces. Er zijn onderscheidende typen melkveebedrijven gekozen om zo een beeld te krijgen van de variatie die optreedt in fosfaat en orthofosfaat gehalten in de praktijk. Dit is gebeurd door bedrijven te bezoeken die verschillen qua rantsoensamenstelling zoals het aandeel (kuil)gras, aandeel mais en/of fosfaatgehalte in het totaal rantsoen. De rantsoensamenstelling wat gevoerd werd voorafgaand aan de monsternamen staat weergegeven in tabel 1, welke afkomstig waren van de rantsoenberekening van de voeradviseur van het bedrijf.

Tabel 1 Rantsoensamenstelling en gehalten aan fosfor en ruw eiwit in het rantsoen van de bezochte melkveebedrijven.

Bedrijf	Hoeveelheid in het rantsoen					Gehalten	
	Gras(kuil) (kg ds)	Mais (kg ds)	Overig ruwvoer (kg ds)	Mengvoer (kg ds)	Overige producten ¹⁾ (kg ds)	Fosfor (g P/kg ds)	Ruw Eiwit (g RE/kg ds)
A	10,4	2,4	1,3	1,8	5,5	3,7	153
B	8,5	5,7	1,0	4,4	2,2	3,4	159
C	4,2	11,3	0,0	0,0	7,3	4,0	159
D	3,0	9,0	4,2	6,0	0,3	3,4	157
E	8,7	7,1	1,2	0,0	5,4	3,2	165
F	7,1	4,9	1,7	0,9	6,9	3,9	162
G	9,0	5,8	1,8	0,0	6,8	3,2	153
H	7,8	3,3	0,0	4,8	1,9	3,6	168
I	6,6	7,1	0,0	3,7	2,2	3,8	155
J	8,0	4,7	0,0	7,8	0,2	3,4	156
K	8,4	7,1	0,0	3,6	1,6	3,4	143
L	8,6	0,0	5,4	7,1	2,7	4,0	150
M-melk ²⁾	9,5	4,9	0,0	3,6	4,2	3,6	162
M- droog ²⁾	3,6	3,6	2,5	0,0	2,9	3,5	153

1) Overige producten die bepaalde bedrijven voeren waren tarwegistconcentraten, enkelvoudige grondstoffen, mineralen en additieven.

2) Op bedrijf M zijn monsters genomen van de mestrobot bij de melkgevende en droge koeien.

Op de bedrijven werden verschillende mestscheiders gebruikt voor het scheiden van de mest. Per type mestscheider zijn twee of drie melkveebedrijven bezocht. Op de bedrijven zijn van de drijfmest, de dikke en dunne fractie mestmonsters genomen. Op twee melkveebedrijven met een stalreinigingsrobot en één bedrijf met een mestschuif zijn mestmonsters genomen van de faeces. Er zijn geen monsters genomen van de urine, omdat de urine van melkkoeien zo goed als geen fosfaat

bevat (Goselink *et al.*, 2015). In tabel 2 staan de gebruikte mestscheiders of uitmestsystemen die in het onderzoek op de bezochte melkveebedrijven zijn gebruikt.

Tabel 2 Toegepaste mestscheider of mestrobot ten tijde van het onderzoek.

Bedrijf	Scheidingstechniek	Merk - Type	Opmerkingen
A	Vijzelpers	Sepcom 65 m3	Geen
B	Vijzelpers	Sepcom 65 m3	Geen
C	Vijzelpers	Bauer s855	Geen
D	Trommelscheider	Doda 1 type	Al een tijdje gestopt met zand in de ligboxen
E	Trommelscheider	Doda 1 type	Zand in ligboxen, past tweetraps scheiding toe
F	Rollenpers	GEA Xpress 1 type	Kalk in boxen: 125 gr per koe/dag
G	Rollenpers	GEA Xpress 1 type	Kalk in boxen: 140 gr per koe/dag
H	Centrifuge	Haus 35 tot 40 m3/uur	Via strooisel in boxen: Lavaliet 75 gr per koe /dag
I	Centrifuge	Haus 35 tot 40 m3/uur	Koolstof via voer: 200 gr per koe/dag
J	Centrifuge	Haus 35 tot 40 m3/uur	Kalk in boxen: 100 gr per koe/dag
K	Mestschuif	Touwschuif	Geen
L	Stalreinigungsrobot	Betebe	Geen
M	Stalreinigungsrobot	JOZ	Geen

2.2 Monsternamemethode

Tijdens het scheiden van de mest heeft de monstername plaatsgevonden. Om zo representatief mogelijke monsters te nemen, werd de ingaande drijfmest naar de mestscheiders - voor zover dat mogelijk was - eerst gemengd en bij de tappunten werd eerst wat vloeistof afgelaten voordat de monsters werden genomen. Van de drijfmest, dunne en dikke fractie zijn met een tussenpauze van circa 15 minuten drie deelmonsters van circa 1,7 liter genomen tijdens het scheidingsproces, zodat in totaal ongeveer vijf liter werd verzameld. Deze drie deelmonsters werden vervolgens goed met elkaar gemengd tot een mengmonster van 5 liter. Van de drijfmest en dikke fractie werden uit het mengmonster twee monsters genomen van 1 liter en bewaard in luchtdichte monsterflessen. De vijf liter dunne fractie werd in zijn geheel in een luchtdichte emmer gedaan. Bij de stalreinigungsrobots zijn van de faeces met een tussenpauze van 15 minuten ook drie deelmonsters van circa 1,7 liter genomen tijdens het normale bedrijfsgebruik, zodat in totaal 5 liter werd verzameld wat goed met elkaar vermengd werd tot een mengmonster waaruit vervolgens twee monsters van 1 liter werd genomen. Alle monsters zijn na monstername zo snel als mogelijk in de koeling gezet en daarna in een vriescel bewaard tot aan analyse in het laboratorium.

2.3 Analysemethoden

2.3.1 Mestanalyses

De drijfmest, dunne en dikke fractie en faeces zijn in het laboratorium van Wageningen Livestock Research geanalyseerd op de volgende parameters:

- Droge stof gehalte (drogen bij 105 °C) (NEN 7432)
- Organische stof (o.b.v. gloeiverlies) (NEN 7432)
- Totaal-N (NEN 7434)
- Totaal-P uitgedrukt als P₂O₅ (NEN 7435)
- Orthofosfaat (NEN 6479)
- Calcium (ICP-bepaling na destructie met HCL/HNO₃)
- Magnesium (ICP-bepaling na destructie met HCL/HNO₃)

De analyseresultaten zijn uitgedrukt in gram per kilogram product tenzij anders aangegeven. Waar fosfor staat geschreven betekent dat dit uitgedrukt is in P en waar fosfaat staat betekent dat het uitgedrukt is in P₂O₅. Het orthofosfaat gehalte was in de dikke fractie niet zonder verdunning te bepalen. Als schatting is aangenomen dat het orthofosfaat gehalte in de waterfase van de dikke fractie gelijk is aan het gehalte in de waterfase van de dunne fractie.

2.3.2 Analyse van fosfaatvormen in dunne fractie van mest

Om het winningspotentieel in beeld te brengen is allereerst inzicht nodig in de fosfaatvormen in dunne fractie van mest. Binnen dit onderzoek zijn drie groepen onderscheiden:

- Orthofosfaat (i.e. het daadwerkelijk opgeloste orthofosfaat (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , etc.),
- Mineraal fosfaat (o.a. calciumfosfaat, struviet),
- Organisch fosfaat (o.a. fytaat, celwanden, fosfolipiden, etc.).

Vanwege het ontbreken van een standaard protocol voor het analyseren van orthofosfaat in mestmonsters is een vergelijkende studie uitgevoerd waarbij orthofosfaat is bepaald volgens drie verschillende methoden uitgevoerd door twee verschillende laboratoria. Om orthofosfaat in mestmonsters te kunnen meten is het noodzakelijk om de waterfase van de monsters af te scheiden, omdat de aanwezigheid van fosfaat colloïden een overschatting geeft van de orthofosfaat concentratie (Moorlegghem *et al.*, 2011). Hiervoor zijn drie methoden voorgesteld waarbij de waterfase van de dunne fractie wordt afgescheiden door herhaaldelijk centrifugeren (analysemethode 1) of een combinatie met centrifugeren, verdunnen en filtreren (analysemethode 2 en 3). Omdat onbekend is in hoeverre deze voorbehandelingen effect hebben op de gemeten orthofosfaat concentratie zijn de volgende drie methoden getest:

Analysemethode 1

1. De dunne fractie werd eerst gecentrifugeerd bij 4.500 rpm.
2. Het supernatant uit stap 1 werd vervolgens gecentrifugeerd bij 14.000 rpm.
3. Supernatant uit stap 2 werd 10x verdund zo kort mogelijk voor de bepaling van het orthofosfaatgehalte.
4. Verdunde supernatant centrifugeren bij 14.000 rpm. Monsters werden niet gefiltreerd.
5. Vervolgens werd het fosfaat bepaald zonder destructie m.b.v. een kleuringsreactie welke specifiek is voor orthofosfaat.

Analysemethode 2

1. 1 gram dunne fractie werd gemengd met 29 gram demiwater en direct daarna gecentrifugeerd op 10.000 rpm.
2. Supernatant werd afgegoten en gefiltreerd over 0.45 μm membraanfilters. Het filtreren van het supernatant verliep moeizaam door de aanwezigheid van colloïden. Na filtratie zijn de monsters twee maal verdund voor analyse.
3. Analyse van het filtraat orthofosfaat m.b.v. een kleuringsreactie zonder destructie.
4. De resultaten zijn weergegeven onder twee aannames;
 - o 2a: De gemeten orthofosfaat concentratie uitgedrukt per kg ingewogen dunne fractie (i.e. gemeten concentratie maal factor 30). Dit is geldig onder de aanname dat er géén extractie van orthofosfaat vanuit de vaste fase plaats vindt.
 - o 2b: De daadwerkelijk gemeten concentraties in het filtraat. Er wordt aangenomen dat het chemisch evenwicht tussen de fosfaatmineralen en de orthofosfaat concentratie niet veranderd door de additie van water.

Analysemethode 3

1. Dunne fractie centrifugeren bij 10.000 rpm.
2. Supernatant afscheiden en daarna 10x verdunnen met demiwater en direct filtreren over 0.45 μm .
3. Analyse van het filtraat orthofosfaat m.b.v. een kleuringsreactie zonder destructie.

Analysemethode 1 is uitgevoerd door het laboratorium van Wageningen Livestock Research terwijl methode 2 en 3 zijn uitgevoerd door het Chemisch Biologisch Laboratorium Bodem (CBLB) onderdeel van de Wageningen Universiteit.

Mineraal en organisch fosfaat

Het aandeel mineraal fosfaat is bepaald door extractie van 4 gram mest met 36 mL 0.5 M H_2SO_4 gevolgd door analyse van het filtraat op orthofosfaat door middel van een kleuringsmethode met correctie voor de reeds aanwezige orthofosfaat. Met deze methode wordt aangenomen dat fosfaatmineralen zoals calciumfosfaat, volledig in oplossing gaan. Het totale fosfaat gehalte

(orthofosfaat + mineraal + organisch) in de dunne fractie is bepaald na destructie met aqua regia behulp van een magnetron methode. Het aandeel organisch fosfaat is gedefinieerd als het verschil tussen orthofosfaat plus mineraal fosfaat en totaal fosfaat. De analyses zijn uitgevoerd door het Chemisch Biologisch Laboratorium Bodem (CBLB) onderdeel van de Wageningen Universiteit.

2.3.3 Terugwinning van fosfaat uit de dunne fractie

In aanvulling op de bepaling van het gehalte aan orthofosfaat in de dunne fractie is getracht het orthofosfaat uit de dunne fractie te winnen door dosering van calciumhydroxide (Ca(OH)_2). Deze methode is gebaseerd op het principe dat calcium met orthofosfaat neerslaat in de vorm van calciumfosfaat mineralen welke afgescheiden kunnen worden van de vloeistof. Het perspectief van deze methode is vooralsnog onbekend en hangt o.a. samen met het orthofosfaat gehalte in de dunne fractie. Daarnaast kan een deel van het fosfaat aanwezig zijn in de vorm van minerale colloïden (calciumfosfaat) en organische colloïden (o.a. fytaat). Het is onbekend in hoeverre colloïdale fosfaatvormen door middel van calciumhydroxide dosering teruggewonnen kunnen worden uit de dunne fractie. Vanwege de lage gehalten aan orthofosfaat in de dunne fracties is alleen calciumhydroxide toegevoegd aan de dunne fracties met de hoogste orthofosfaat concentratie per mestscheider en dat betroffen de dunne fracties afkomstig van de volgende bedrijven:

- Bedrijf A: vjzelpers
- Bedrijf D: trommelscheider
- Bedrijf F: rollenpers
- Bedrijf H: centrifuge

's Ochtends werd in een bekerglas van 800 ml een hoeveelheid van 500 à 600 ml dunne fractie gedaan. Aan de dunne fracties werd een overmaat calciumhydroxide (2x zoveel op mol-basis als orthofosfaat) toegevoegd om de orthofosfaat te laten neerslaan. Vervolgens werd het mengsel circa 1 uur geroerd m.b.v. een magneetroerder. Elk 30 à 60 minuten werd visueel de mate van bezinking gecontroleerd en indien mogelijk een streepje op het bekerglas gezet wat de hoogte van het bezinksel was. Afhankelijk van de mate van bezinking werd de proef aan het eind van de dag beëindigd of de volgende ochtend. Na bezinking werd het supernatant gescheiden van het sediment d.m.v. centrifugeren. De ingaande dunne fractie, het centrifugaat en sediment zijn gewogen en geanalyseerd op: drogestof, fosfaat, orthofosfaat en pH. Bij de uitvoering is geen controle behandeling meegenomen zonder calciumhydroxide dosering.

2.3.4 Terugwinning van fosfaat uit de dikke fractie

Circa 200 gram dikke fractie is met water verdund tot een mengsel met circa 6% drogestof en daarna met één molair zwavelzuur aangezuurd tot pH 6 en pH 5. Bij beide pH-waarden en de initiële pH is een submonster genomen waarvan de waterfase is afgescheiden door centrifugeren en filtreren. Het filtraat is geanalyseerd op orthofosfaat, totaal fosfaat, calcium en magnesium. De analyse is niet uitgevoerd voor mest van bedrijven A, B en E.

3 Resultaten

3.1 Vergelijking analysemethoden orthofosfaat

In tabel 3 staat de vergelijking tussen de analyseresultaten van analysemethoden 1, 2a, 2b en 3 voor de bepaling van het orthofosfaat gehalte in de dunne fracties.

Tabel 3 Vergelijking van het resultaat van verschillende analysemethoden (AM1 t/m AM3) voor de bepaling van het orthofosfaat gehalte in de dunne fracties alsmede de verhouding orthofosfaat/totaal fosfaat.

Bedrijf	Ortho-P ₂ O ₅ (mg/L)				Ortho-P ₂ O ₅ /totaal-P ₂ O ₅ (%)			
	AM1	AM2a	AM2b	AM3	AM1	AM2a	AM2b	AM3
A	22	593	20	30	1%	36%	1%	2%
B	20	366	12	22	2%	26%	1%	2%
C	5	891	30	61	0%	47%	2%	3%
D	30	550	18	25	3%	43%	2%	2%
E	6	742	25	59	0%	29%	1%	3%
F	1	564	19	63	0%	48%	2%	5%
G	4	497	17	76	0%	39%	2%	7%
H	23	257	9	0	4%	37%	1%	0%
I	0	129	4	22	0%	46%	2%	4%
J	3	368	12	23	0%	38%	2%	9%

Er blijken grote verschillen te zijn tussen de resultaten van de verschillende analysemethoden. Bij analysemethode 1, waarbij de waterfase door herhaaldelijk centrifugeren wordt afgescheiden, liggen de orthofosfaat gehalten tussen de 0 en 30 mg/l. Het eerst verdunnen van de mest met water gevolgd door centrifugeren en filtreren geeft orthofosfaat gehalten van 129 tot 891 mg/l (analysemethode 2a). Hierbij is de orthofosfaat concentratie in het filtraat teruggerekend naar de ingewogen hoeveelheid mest zoals gebruikelijk is bij de uitvoering van extracties (i.e. maal de verdunningsfactor). Indien de gemeten waarden in het filtraat worden gerapporteerd (analysemethode 2b) zijn de resultaten wel vergelijkbaar met methode 1 met gehalten tussen 4 en 30 mg/l. De verklaring hiervoor is dat de orthofosfaat concentratie in evenwicht is met calciumfosfaatmineralen in de mest. Dit evenwicht blijft ook na verdunning gehandhaafd. Daarnaast is analysemethode 3 uitgevoerd waarbij de mest is gecentrifugeerd en waarna het supernatant is verdund en gefiltreerd. Deze methode geeft in orde-grootte vergelijkbare resultaten als methode 1 en 2b, met gehalten tussen de 0 en 76 mg/l.

De analyseresultaten van het orthofosfaat gehalte in de drijfmest, dunne en dikke fractie en faeces zijn op basis van analysemethode 1 in deze rapportage opgenomen.

3.2 Samenstelling drijfmest

In tabel 4 staat de samenstelling van de onderzochte drijfmesten weergegeven.

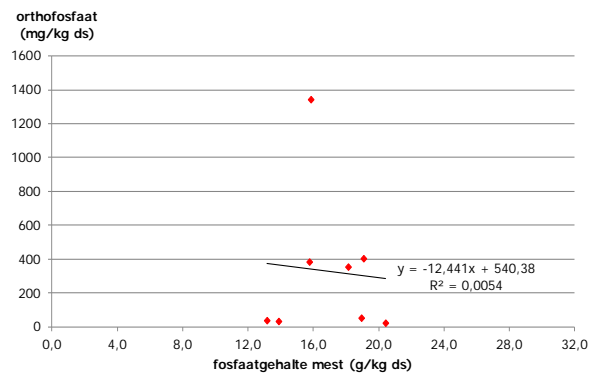
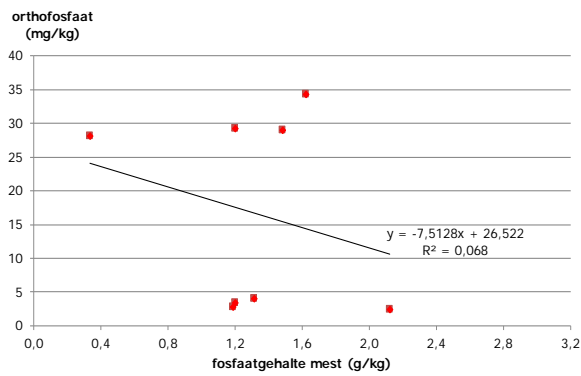
Tabel 4 Analyseresultaten van de ingaande drijfmest naar de mestscheiders per kg product.

Bedrijf	DS (g/kg)	OS (g/kg)	P ₂ O ₅ (g/kg)	Ortho-P ₂ O ₅ (mg/kg)	N-totaal (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)
A	85,0	61,4	1,62	34,3	4,65	1,63	0,89
B	81,6	57,0	1,48	29,1	4,34	2,03	0,93
C	103,9	86,7	2,12	2,5	5,13	1,61	0,88
D	99,8	76,1	1,31	4,1	4,07	1,89	0,95
E – ingaand ¹⁾	283,8	72,6	1,69	3,5	3,03	1,86	0,74
E – giergoot ¹⁾	85,6	55,4	1,21	66,5	4,03	1,20	0,59
F	63,3	55,9	1,20	3,5	4,09	1,34	0,54
G - mest ²⁾	86,1	69,1	1,17	4,4	3,71	1,63	0,91
G - sleuf ²⁾	39,9	21,8	0,38	9,3	4,47	0,39	0,44
H	75,9	52,1	1,20	29,3	4,93	0,87	0,81
I ³⁾	21,0	13,6	0,33	28,1	1,78	0,45	0,28
J	85,3	66,4	1,18	2,8	4,05	1,33	0,81

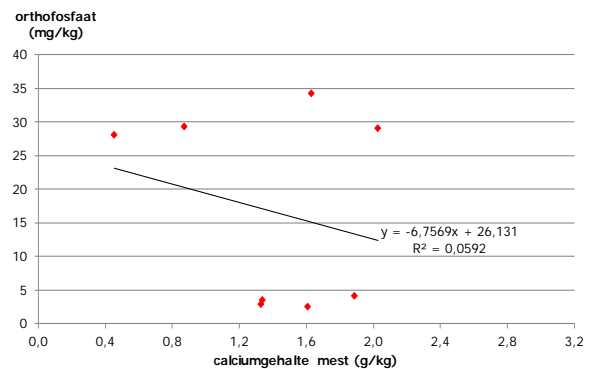
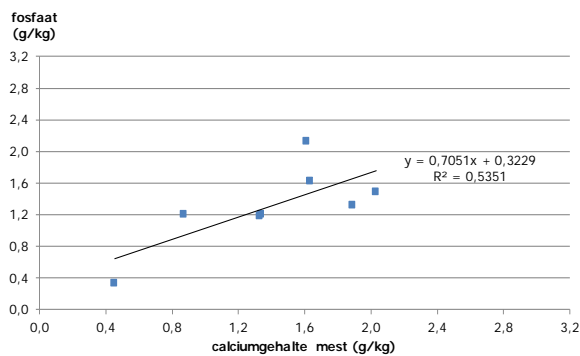
- 1) Bedrijf met een hellende vloer en giergoot. Vóór de afstort van de dikkere mest zit een smalle afstort voor de gier. Tijdens schuiven loopt vóór de schuif een plas dunne fractie, die door de gier afstort valt. De dikkere mest gaat er overheen en komt in de grote bezinkput (nodig vanwege het gebruik van zand in de boxen) en gaat vanuit de bezinkput naar de mestscheider.
- 2) Op dit bedrijf is de drijfmest afkomstig van een sleuenvloer. De sleuf-fractie is de fractie die door de sleuenvloer heen werd opgevangen.
- 3) Het zeer lage drogestof op dit melkveebedrijf werd veroorzaakt door spoelwater en erfwater wat bij de mest terecht kwam.

De tabel laat de volgende variatie in gehalten zien in de drijfmest: fosfaat van 0,33 tot 2,12 g/kg, orthofosfaat van 2,8 tot 66,5 mg/kg, aandeel van orthofosfaat t.o.v. totaal fosfaat van vrijwel 0 tot 8%, stikstof van 1,78 tot 5,13 g/kg, calcium van 0,45 tot 2,03 g/kg en magnesium van 0,28 tot 0,95 g/kg.

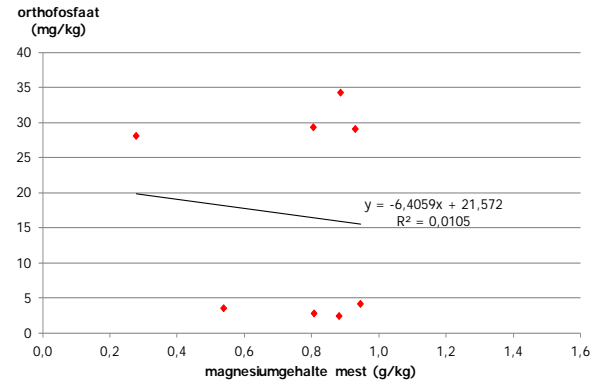
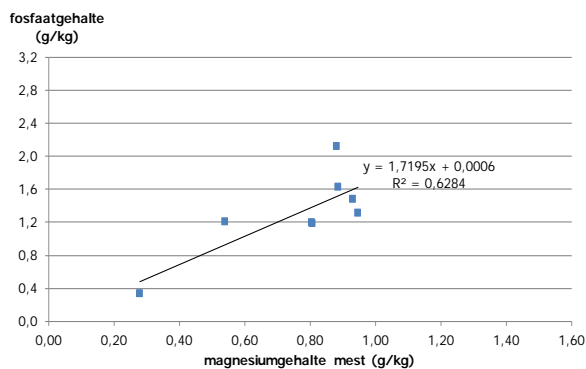
In figuren 1a t/m c staan de belangrijkste relaties m.b.t. fosfaat, orthofosfaat, calcium en magnesium in de drijfmest weergegeven met indicatieve trendlijnen. Hierbij zijn de bedrijven E en G buiten beschouwing gelaten, omdat op deze bedrijven reeds een voorscheiding had plaatsgevonden. Er blijkt geen relatie gelegd te kunnen worden tussen het orthofosfaat gehalte in de mest en het fosfaatgehalte in de mest op zowel product als op droge stof basis, omdat de spreiding in het orthofosfaat gehalte te groot is. Tussen het fosfaatgehalte en het calcium- en magnesiumgehalte lijkt er wel een verband te zijn. Hoe hoger het calcium- en magnesiumgehalte in de drijfmest hoe hoger het fosfaatgehalte is. Dit verband gaat niet op voor het orthofosfaat gehalte in de drijfmest in relatie tot het calcium- en magnesiumgehalte in de drijfmest, omdat de spreiding in het orthofosfaat gehalte te groot is.



Figuur 1a Het orthofosfaat gehalte in de drijfmest in relatie tot het fosfaatgehalte in de drijfmest op product en droge stof basis.



Figuur 1b Het fosfaat en orthofosfaat gehalte in de drijfmest in relatie tot het calciumgehalte in de drijfmest.



Figuur 1c Het fosfaat en orthofosfaat gehalte in de drijfmest in relatie tot het magnesiumgehalte in de drijfmest.

3.3 Samenstelling dunne fractie

In tabel 5 staan de analyseresultaten van de dunne fracties afkomstig van de mestscheiders weergegeven.

Tabel 5 Analyseresultaten van de dunne fracties uit de mestscheiders per kg product.

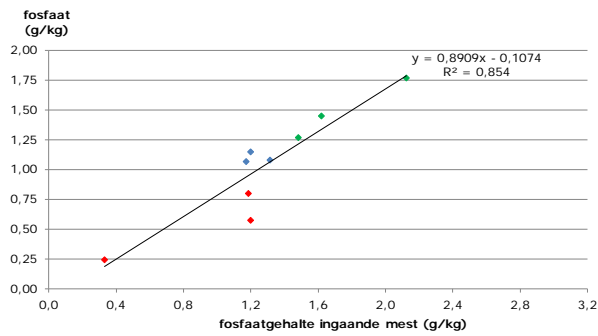
Bedrijf	Scheider	DS (g/kg)	OS (g/kg)	P ₂ O ₅ (g/kg)	Ortho- P ₂ O ₅ (mg/kg)	N-totaal (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	pH (-)
A	Vijzelpers	72,9	50,0	1,45	21,6	4,45	1,42	0,87	7,39
B	Vijzelpers	66,2	44,5	1,27	20,3	4,21	1,66	0,88	7,53
C	Vijzelpers	65,7	50,1	1,77	4,8	4,93	1,39	0,81	6,84
D	Trommelscheider	70,2	47,6	1,08	30,2	3,46	1,47	0,80	7,12
E ¹⁾	Trommelscheider	220,1	51,7	1,88	5,7	3,22	1,99	0,82	6,94
F	GEA Xpress	62,6	42,3	1,15	1,0	4,00	1,32	0,53	7,22
G	GEA Xpress	63,4	47,8	1,07	3,9	3,54	1,56	0,84	7,08
H	Centrifuge	48,9	32,8	0,57	23,4	4,51	0,61	0,54	7,66
I ²⁾	Centrifuge	18,5	11,7	0,25	0,1	1,62	0,40	0,24	7,58
J	Centrifuge	51,1	36,5	0,80	2,6	3,65	1,13	0,65	7,18

1) Op dit bedrijf werd zand in de boxen gebruikt wat leidde tot een groot aandeel zand in de dunne fractie en daarmee een hoog drogestofgehalte.

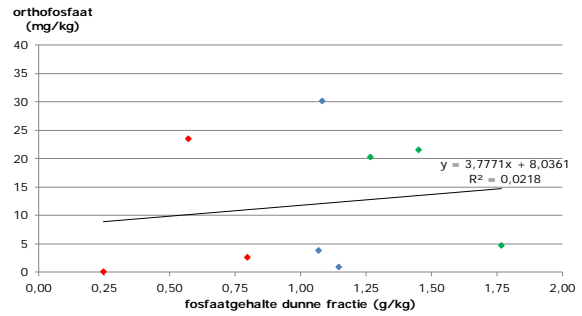
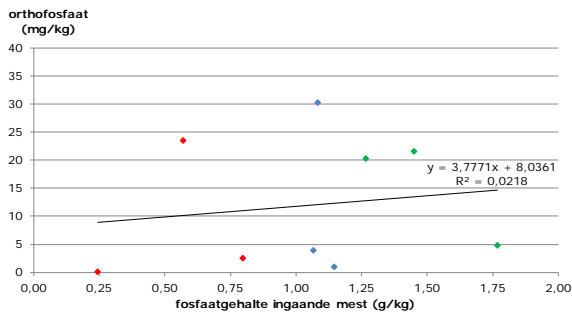
2) Het zeer lage drogestof op dit melkveebedrijf werd veroorzaakt door spoelwater en erfwater wat bij de mest terecht kwam.

De tabel laat de volgende variatie in gehalten zien in de dunne fracties: fosfaat van 0,25 tot 1,88 g/kg, orthofosfaat van 0,1 tot 30,2 mg/kg, aandeel van orthofosfaat t.o.v. totaal fosfaat van 0 tot 4%, stikstof van 1,62 tot 4,93 g/kg, calcium van 0,40 tot 1,99 g/kg, magnesium van 0,24 tot 0,88 g/kg en de pH van 6,8 en 7,6.

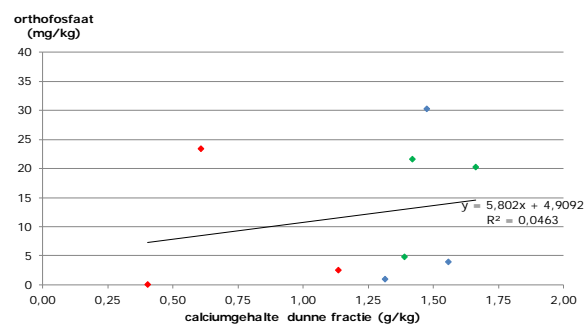
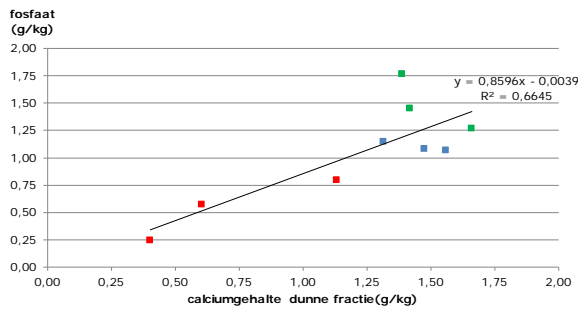
In figuren 2a t/m d staan de belangrijkste relaties m.b.t. fosfaat, orthofosfaat, calcium en magnesium in de dunne fractie weergegeven met indicatieve trendlijnen. Hierbij is bedrijf E buiten beschouwing gelaten vanwege het hoge aandeel zand in de dunne fractie. Er blijkt een verband te zijn tussen het fosfaatgehalte in de dunne fractie en het fosfaatgehalte in de ingaande mest. Wat opvalt is dat de bedrijven met een vijzelpers hogere fosfaatgehalten in de mest hebben dan de andere bedrijven. Er blijkt geen relatie gelegd te kunnen worden tussen het orthofosfaat gehalte in de dunne fractie en het fosfaatgehalte in de ingaande mest en dunne fractie. De spreiding in het orthofosfaat gehalte is te groot om verbanden te kunnen leggen met het fosfaatgehalte. Tussen het fosfaatgehalte en het calcium- en magnesiumgehalte lijkt er wel een verband te zijn. Hoe hoger het calcium- en magnesiumgehalte hoe hoger het fosfaatgehalte in de dunne fractie. Dit verband gaat niet op voor het orthofosfaat gehalte in relatie tot het calcium- en magnesiumgehalte in de dunne fractie, omdat de spreiding in het orthofosfaat gehalte te groot is.



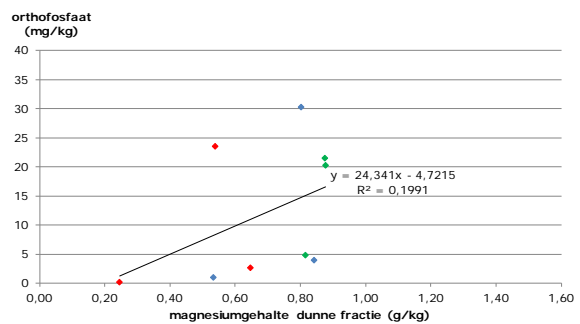
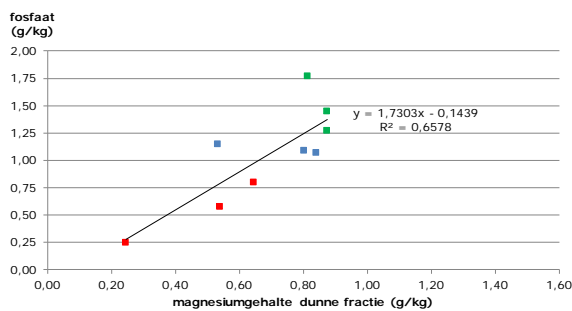
Figuur 2a Fosfaatgehalte in de dunne fractie in relatie tot het fosfaatgehalte in de ingaande mest (groen = vijzelpers; blauw = trommelscheider/rollenpers; rood = centrifuge)



Figuur 2b Het orthofosfaat gehalte in de dunne fractie in relatie tot het fosfaatgehalte in de ingaande mest (links) en het fosfaatgehalte in de dunne fractie (rechts) (groen = vijzelpers; blauw = trommelscheider/rollenpers; rood = centrifuge).

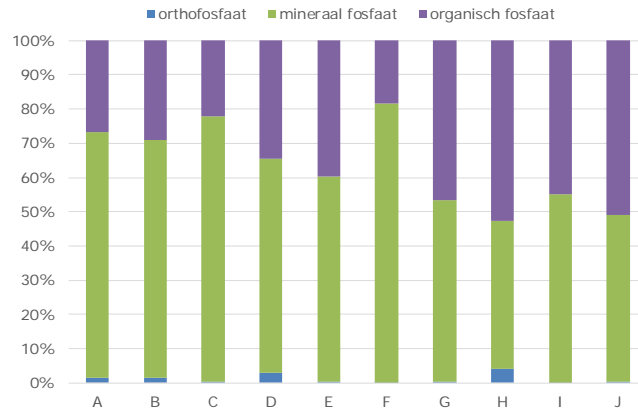


Figuur 2c Het fosfaat en orthofosfaat gehalte in de dunne fractie in relatie tot het calciumgehalte in de dunne fractie (groen = vijzelpers; blauw = trommelscheider/rollenpers; rood = centrifuge).



Figuur 2d Het fosfaat en orthofosfaat gehalte in de dunne fractie in relatie tot het magnesiumgehalte in de dunne fractie (groen = vijzelpers; blauw = trommelscheider/rollenpers; rood = centrifuge).

In figuur 3 staan het aandeel orthofosfaat, mineraal fosfaat en organisch fosfaat t.o.v. totaal fosfaat in de dunne fracties weergegeven. Het aandeel orthofosfaat varieerde van 0 tot 4%. Het mineraal fosfaat (i.e. anorganisch fosfaat, extraheerbaar met zwavelzuur) vormde het grootste aandeel met 43 tot 81% van de totale hoeveelheid fosfaat in de dunne fractie. Het organisch fosfaat varieerde van 18 tot 53% van de totale hoeveelheid fosfaat in de dunne fractie. Het overgrote deel van het fosfaat in de dunne fractie blijkt aanwezig te zijn in de vorm van mineraal fosfaat, i.e. calciumfosfaat en magnesiumfosfaat



Figuur 3 Het orthofosfaat, mineraal fosfaat en de organisch fosfaat als aandeel in de totale fosfaat in de dunne fracties.

In figuur 3 staan het aandeel orthofosfaat, mineraal fosfaat en organisch fosfaat t.o.v. totaal fosfaat in de dunne fracties weergegeven. Het aandeel orthofosfaat varieerde van 0 tot 4%. Het mineraal fosfaat (i.e. anorganisch fosfaat, extraheerbaar met zwavelzuur) vormde het grootste aandeel met 43 tot 81% van de totale hoeveelheid fosfaat in de dunne fractie. Het organisch fosfaat varieerde van 18 tot 53% van de totale hoeveelheid fosfaat in de dunne fractie. Het overgrote deel van het fosfaat in de dunne fractie blijkt aanwezig te zijn in de vorm van mineraal fosfaat, i.e. calciumfosfaat en magnesiumfosfaat

3.4 Samenstelling dikke fractie

In tabel 6 staan de analyseresultaten van de dikke fracties afkomstig van de mestscheiders weergegeven.

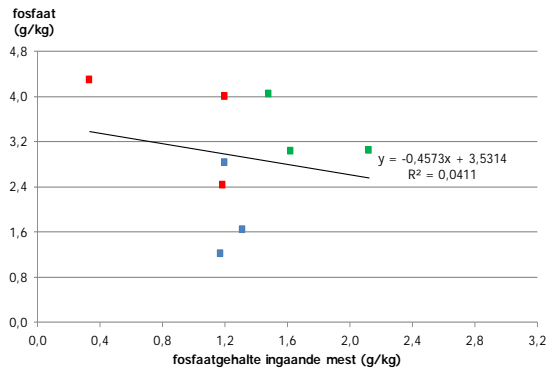
Tabel 6 Analyseresultaten van de dikke fracties uit de mestscheiders per kg product.

Bedrijf	Scheider	DS (g/kg)	OS (g/kg)	P ₂ O ₅ (g/kg)	Ortho-P ₂ O ₅ ³⁾ (mg/kg)	N (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)
A	Vijzelpers	316	277	3,03	15,9	6,48	3,78	1,52
B	Vijzelpers	310	264	4,03	15,0	6,46	6,12	2,41
C	Vijzelpers	261	239	3,05	3,8	5,48	2,14	1,16
D	Trommelscheider	254	188	1,63	24,2	4,46	2,62	1,05
E ¹⁾	Trommelscheider	372	107	1,30	4,6	2,89	2,02	0,73
F	GEA Xpress	281	245	2,81	0,7	5,51	2,87	1,25
G	GEA Xpress	222	198	1,21	3,2	4,22	2,39	1,17
H	Centrifuge	209	153	4,00	19,5	5,82	2,62	2,30
I ²⁾	Centrifuge	144	112	4,29	0,1	4,36	1,83	1,78
J	Centrifuge	191	159	2,42	2,2	4,95	2,22	1,36

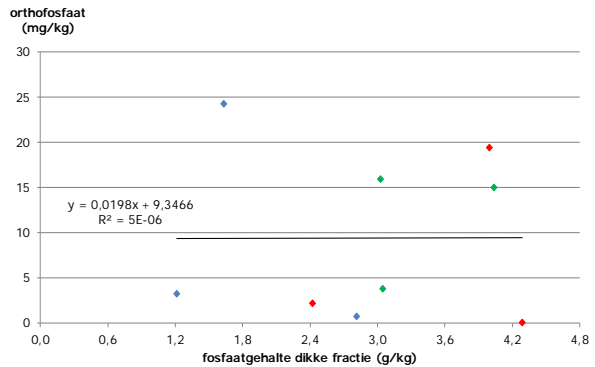
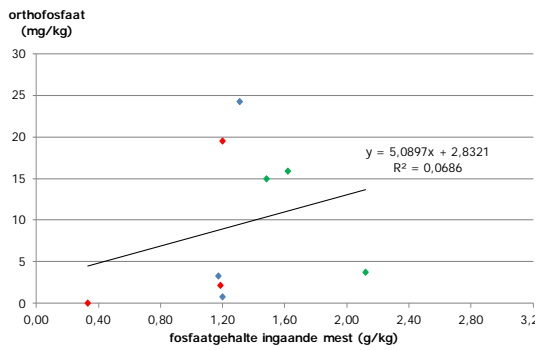
- 1) Op dit bedrijf werd gebruikt van zand in de boxen wat leidde tot een groot aandeel zand in de dikke fractie en daarmee een hoog drogestofgehalte.
- 2) Het zeer lage drogestof op dit melkveebedrijf werd veroorzaakt door spoelwater en erfwater wat bij de mest terecht kwam.
- 3) Het orthofosfaat gehalte was in de dikke fractie niet zonder verdunning te bepalen. Als schatting is aangenomen dat het orthofosfaat gehalte in de waterfase van de dikke fractie gelijk is aan het gehalte in de waterfase van de dunne fractie.

De tabel laat de volgende variatie in gehalten zien in de dikke fracties: fosfaat van 1,21 tot 4,29 g/kg, berekende orthofosfaat van 0,1 tot 24,2 mg/kg, aandeel van orthofosfaat t.o.v. totaal fosfaat van 0 tot 1,5%, stikstof van 2,89 tot 6,48 g/kg, calcium van 1,83 tot 6,12 g/kg en magnesium van 0,73 tot 2,41 g/kg.

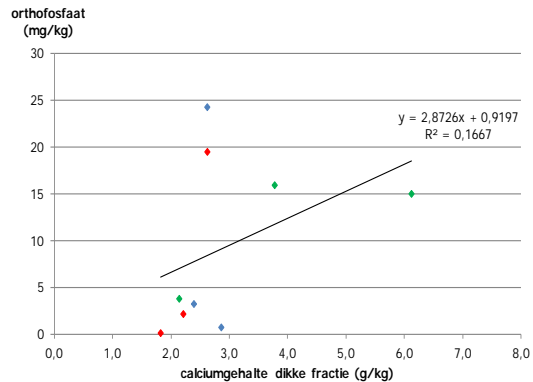
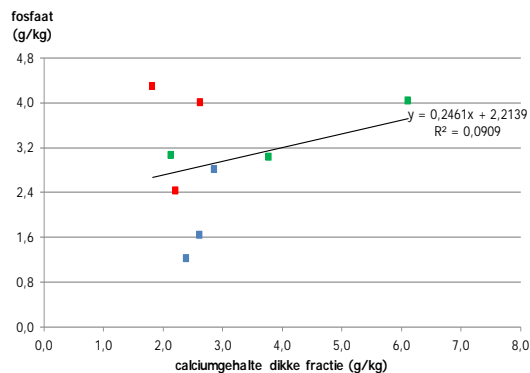
In figuren 4a t/m d staan de belangrijkste relaties m.b.t. fosfaat, orthofosfaat, calcium en magnesium in de dikke fractie weergegeven met indicatieve trendlijnen. Hierbij is bedrijf E buiten beschouwing gelaten vanwege het hoge aandeel zand in de dikke fractie. Er blijkt geen duidelijk verband te zijn tussen het fosfaatgehalte in de dikke fractie en het fosfaatgehalte in de ingaande mest. Er blijkt geen relatie gelegd te kunnen worden tussen het orthofosfaat gehalte in de dikke fractie en het fosfaatgehalte in de ingaande mest en de dikke fractie. De spreiding in het orthofosfaat gehalte is te groot om verbanden te kunnen leggen met het fosfaatgehalte. Tussen zowel het fosfaat als het orthofosfaat gehalte en het calciumgehalte blijkt er geen verband te zijn. Echter tussen het fosfaatgehalte en het magnesiumgehalte lijkt er wel een verband te zijn. Hoe hoger het magnesiumgehalte hoe hoger het fosfaatgehalte in de dikke fractie. Dit verband gaat niet op voor het orthofosfaat gehalte in relatie tot het magnesiumgehalte in de dikke fractie, omdat de spreiding in het orthofosfaat gehalte te groot is.



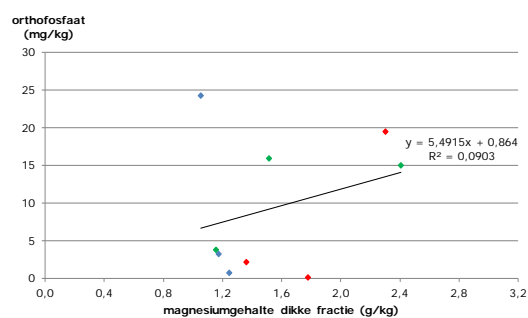
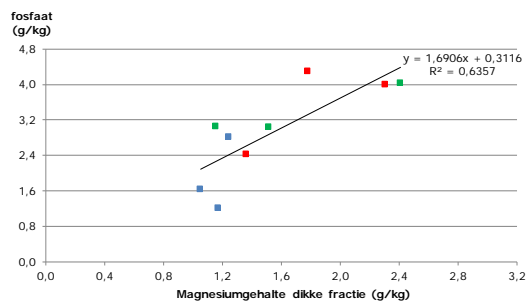
Figuur 4a Fosfaatgehalten in de dikke fractie in relatie tot het fosfaatgehalte in de ingaande mest (groen = vijzelpers; blauw = trommelscheider/rollenpers; rood = centrifuge).



Figuur 4b Het orthofosfaat gehalte in de dikke fractie in relatie tot het fosfaatgehalte in de ingaande mest (links) en het fosfaatgehalte in de dikke fractie (rechts) (groen = vijzelpers; blauw = trommelscheider/rollenpers; rood = centrifuge).



Figuur 4c Het fosfaat en orthofosfaat gehalte in de dikke fractie in relatie tot het calciumgehalte in de dikke fractie (groen = vijzelpers; blauw = trommelscheider/rollenpers; rood = centrifuge)



Figuur 4d Het fosfaat en orthofosfaat gehalte in de dikke fractie in relatie tot het magnesiumgehalte in de dikke fractie (groen = vijzelpers; blauw = trommelscheider/rollenpers; rood = centrifuge)

3.5 Samenstelling faeces

In tabel 7 staan de analyseresultaten van de faeces die zijn verzameld via uitmestsystemen weergegeven.

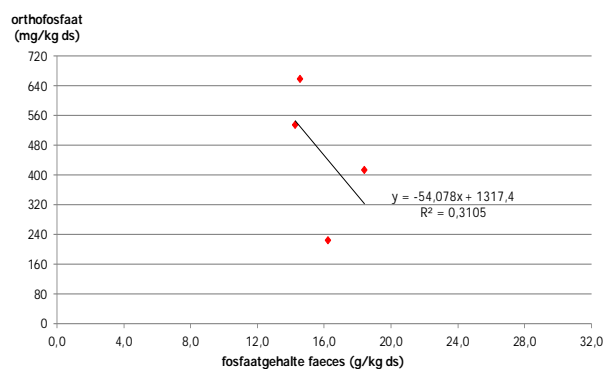
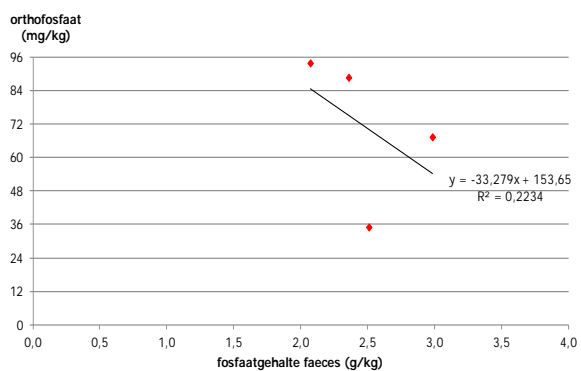
Tabel 7 Analyseresultaten van de faeces verzameld door uitmestsystemen per kg product.

Bedrijf	Scheider	DS (g/kg)	OS (g/kg)	P ₂ O ₅ (g/kg)	Ortho-P ₂ O ₅ (mg/kg)	N-totaal (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)
K	Mestschuif	142	117	2,07	93,9	4,79	2,89	1,34
L	Mestrobot	165	137	2,36	88,6	4,06	2,59	1,19
M-melk ¹⁾	Mestrobot	162	123	2,98	67,0	4,85	2,64	1,71
M-droog ¹⁾	Mestrobot	154	128	2,51	34,9	4,19	1,79	2,06

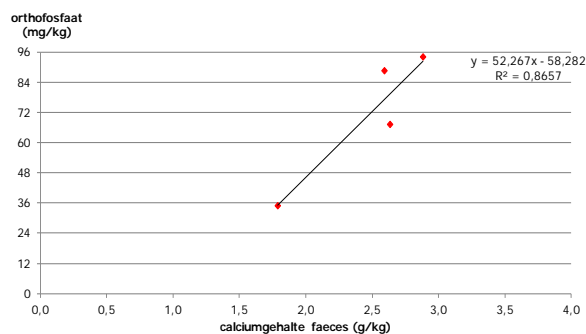
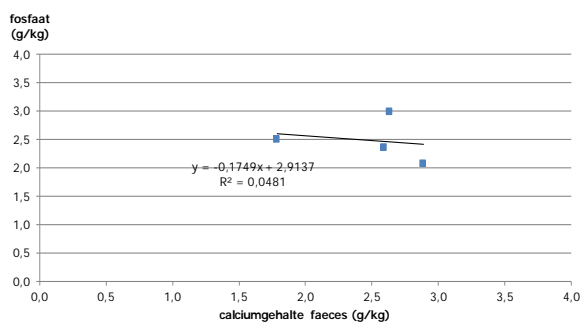
1) Op bedrijf M zijn monsters genomen van de mestrobot bij de melkgevende en droge koeien.

De tabel laat de volgende variatie in gehalten zien in de faeces: fosfaat van 2,07 tot 2,98 g/kg, orthofosfaat van 34,9 tot 93,9 mg/kg, aandeel van orthofosfaat t.o.v. totaal fosfaat van 1,4 tot 4,5%, stikstof van 4,06 tot 4,85 g/kg, calcium van 1,79 tot 2,89 g/kg en magnesium van 1,19 tot 2,06 g/kg.

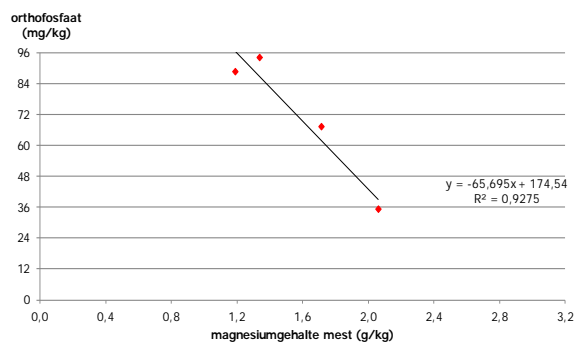
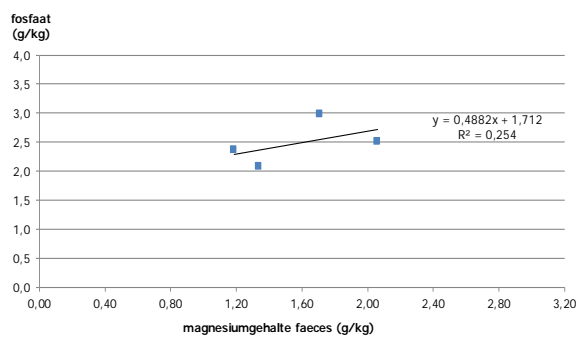
In figuren 5a t/m c staan de belangrijkste relaties m.b.t. fosfaat, orthofosfaat, calcium en magnesium gehalte in de faeces weergegeven met indicatieve trendlijnen waarbij opgemerkt dient te worden dat het om een klein aantal bedrijven gaat. Er lijkt geen relatie te zijn tussen het orthofosfaat gehalte en het fosfaatgehalte in de faeces op zowel product als droge stof basis. Het betreft maar een beperkt aantal bedrijven en de spreiding in orthofosfaat is te groot. Tussen het fosfaatgehalte en het calcium- en magnesiumgehalte lijkt er ook geen verband te zijn. Echter er lijkt wel een verband te zijn voor het orthofosfaat gehalte in de faeces in relatie tot het calcium- en magnesiumgehalte in de faeces. Hoe hoger het calciumgehalte, hoe hoger het orthofosfaat gehalte en hoe hoger het magnesiumgehalte, hoe lager het orthofosfaat gehalte was in de faeces.



Figuur 5a Het orthofosfaat gehalte in relatie tot het fosfaatgehalte in de faeces op product en droge stof basis.



Figuur 5b Het fosfaat en orthofosfaat gehalte in de faeces in relatie tot het calciumgehalte in de faeces.



Figuur 5c Het fosfaat en orthofosfaat gehalte in de faeces in relatie tot het magnesiumgehalte in de faeces.

3.6 Terugwinning van fosfaat uit de dunne fractie

In tabel 8 staan de analyseresultaten van de dunne fractie en gescheiden fracties na toedienen van calciumhydroxide aan de dunne fractie met de scheidingsrendementen weergegeven.

Tabel 8 Analyseresultaten van de dunne fractie en gescheiden fracties na toedienen van calciumhydroxide aan de dunne fractie met de scheidingsrendementen.

Bedrijf	Scheider	DS (g/kg)	P ₂ O ₅ (g/kg)	Ortho-P ₂ O ₅ (mg/kg)	pH (-)	Scheidingsrendement (%)			
						Massa	DS	P ₂ O ₅	Ortho-P ₂ O ₅
<u>Dunne fractie</u>									
A	Vijzelpers	65,0	1,51	20,3	8,1	-	-	-	-
D	Trommelscheider	62,3	1,09	17,9	7,7	-	-	-	-
F	GEA Xpress	61,4	1,15	59,2	7,2	-	-	-	-
H	Centrifuge	45,7	0,53	18,4	8,6	-	-	-	-
<u>Sediment</u>									
A	Vijzelpers	150,4	4,92	n.g.	n.g.	28%	63%	90%	-
D	Trommelscheider	149,9	3,94	n.g.	n.g.	25%	61%	86%	-
F	GEA Xpress	154,7	4,26	n.g.	n.g.	22%	53%	84%	-
H	Centrifuge	122,0	2,77	n.g.	n.g.	15%	39%	73%	-
<u>Centrifugaat</u>									
A	Vijzelpers	34,6	0,23	17,5	8,6	72%	37%	10%	62%
D	Trommelscheider	32,0	0,22	13,3	8,4	75%	39%	14%	56%
F	GEA Xpress	38,2	0,23	33,6	8,1	78%	47%	16%	44%
H	Centrifuge	33,6	0,18	19,9	8,8	85%	61%	27%	92%

n.g. = niet gemeten.

De resultaten laten zien dat gemiddeld 23% van de massa en 54% van de drogestof terecht kwam in het sediment. De toevoeging van calciumhydroxide heeft geleid tot lagere fosfaatgehalten in het centrifugaat en hogere fosfaatgehalten in het sediment t.o.v. de dunne fractie. Gemiddeld kwam 83% van het totale fosfaat uit de dunne fractie in het sediment terecht. Van het totale orthofosfaat uit de dunne fractie kwam gemiddeld 64% terecht in het centrifugaat en daarmee 36% in het sediment. Dit is 13% hoger dan het scheidingsrendement voor de massa wat betekent dat een klein deel van het orthofosfaat met calcium heeft gereageerd en als calciumfosfaat in het sediment terecht is gekomen.

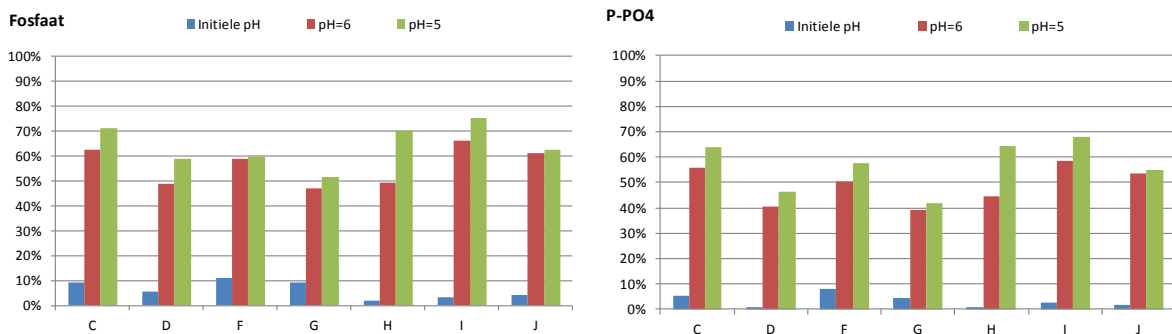
Tabel 9 toont de fosfaatgehalten in de dikke fractie, dunne fractie en het sediment per kilogram product. Het fosfaatgehalte in het sediment ligt meer dan 50% dan in de dikke fracties afkomstig van de relatief eenvoudige mestscheiders, maar 44% lager dan in de dikke fractie van de centrifuge.

Tabel 9 Fosfaatgehalten in dikke fractie, dunne fractie en het sediment verkregen na calciumhydroxide toevoeging in P₂O₅ per kg product.

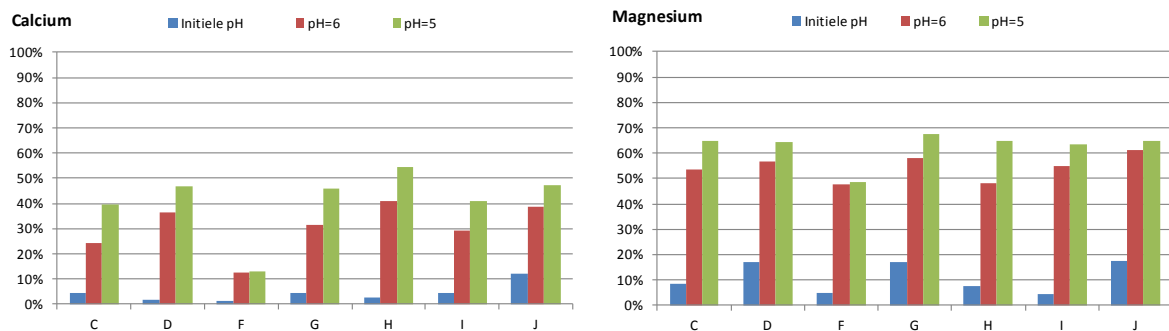
Bedrijf	Scheider	Dikke fractie	Dunne fractie	Sediment
		(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)
A	Vijzelpers	3,03	1,51	4,92
D	Trommelscheider	1,63	1,09	3,94
F	Rollenpers	2,81	1,15	4,26
H	Centrifuge	4,00	0,53	2,77

3.7 Terugwinning van fosfaat uit de dikke fractie

In figuur 6 staan de resultaten van de zuurtitratie curves waarbij de dikke mestfractie is aangelengd met water tot 6% drogestof en met zwavelzuur is aangezuurd tot pH 6 en pH 5 waarna de waterfase is afgescheiden voor analyse. De figuren tonen het aandeel van fosfaat, orthofosfaat, calcium en magnesium in de waterfase na aanzuren van het totale gehalte in de dikke fractie. Na het verdunnen met water bedroeg het aandeel orthofosfaat 1 tot 8%. Bij aanzuren tot pH 6 neemt het aandeel orthofosfaat sterk toe, naar 40 tot 59%. Bij verder aanzuren tot pH 5 neemt het aandeel verder toe, naar 42 tot 68%. Het aandeel fosfaat in de waterfase toont een vergelijkbaar beeld. Na aanzuren maakt orthofosfaat voor 80 tot 96% deel uit van het totale fosfaat.



Figuur 6a Het aandeel fosfaat (links) en orthofosfaat (rechts) in de waterfase van het totale fosfaat in de dikke fractie bij initiële pH en bij aanzuren tot pH 6 en 5.



Figuur 6b Het aandeel calcium (links) en magnesium (rechts) in de waterfase van het totale calcium en magnesium in de dikke fractie bij initiële pH en bij aanzuren tot pH 6 en 5.

Aanzuren leidt eveneens tot een sterke toename van het aandeel calcium en magnesium in de waterfase. Dit duidt op het oplossen van calcium- en magnesiumfosfaat mineralen bij het aanzuren van de dikke fractie. Op basis van de molaire ratio's tussen orthofosfaat en de divalente kationen in de waterfase is getracht af te leiden of fosfaat in de dikke fractie voornamelijk gebonden is aan calcium of magnesium. Dit kan echter niet worden afgeleid omdat zowel calcium als magnesium in overmaat aanwezig zijn t.o.v. orthofosfaat. Fosfaat in de dikke fractie kan dus zowel voorkomen in de vorm van magnesiumfosfaat als calciumfosfaat.

Tabel 10 toont de benodigde zuurdosering voor het aanzuren van dikke fractie mest en de bijbehorende hoeveelheid fosfaat welke in oplossing wordt gebracht. Het aanzuren van dikke fractie mest tot pH 5 vraagt om een zuurdosering van 8 tot 18 kg H₂SO₄ per ton dikke fractie. Bij deze dosering wordt 0.4 tot 2.7 g/kg fosfaat in oplossing gebracht. De netto zuurdosering per mol orthofosfaat bedraagt 6 tot 24 mol H⁺ en neemt toe met een afnemend fosfaatgehalte in de dikke mest.

Tabel 10 Zuurdosering en hoeveelheid in oplossing gebracht orthofosfaat na aanzuren van dikke fractie mest tot pH 5.

Bedrijf	Scheider	Zuurdosering (kg H ₂ SO ₄ /ton)	P-extractie (%)	P-extractie (g/kg)	Zuurdosering (mol H ⁺ /mol PO ₄)
C	Vijzelpers	10	52	1.6	9
D	Trommelscheider	12	40	0.6	27
F	GEA Express	10	52	1.5	9
G	GEA Express	8	44	0.4	24
H	Centrifuge	18	61	2.3	10
I	Centrifuge	11	64	2.7	6

4 Discussie

Een standaard meetprotocol voor de bepaling van orthofosfaat in mestmonsters ontbreekt vooralsnog. Daarom zijn de resultaten van drie analysemethoden met elkaar vergeleken. Analysemethode 1, waarbij de waterfase door middel van centrifugeren werd afgescheiden, gaf het meest betrouwbare meetresultaat. Deze methode is echter bewerkelijk omdat de mestmonsters drie maal bij hoge snelheid gecentrifugeerd moeten worden. Omdat er bij deze methode niet wordt gefiltreerd is het van belang om een helder monster te verkrijgen zodat overschatting van orthofosfaat door de aanwezigheid van colloïdaal fosfaat wordt voorkomen. Analysemethode 1 kon niet worden toegepast op monsters van de dikke fractie. Bij analysemethode 2 werd mest met water gemengd waarna orthofosfaat werd gemeten in het filtraat. Deze methode is aanzienlijk sneller en eenvoudiger, waarbij het van belang is om de gemeten concentratie in het extract te rapporteren ('evenwichtsconcentratie') zonder deze terug te rekenen naar de ingewogen hoeveelheid mest. Deze methode is echter niet generiek toepasbaar omdat de achterliggende aanname (de evenwichtsconcentratie in de mest is gelijk aan de evenwichtsconcentratie in het extract) niet per definitie geldig is in matrices met een andere samenstelling dan mest zoals zuiveringsslib. Methode 3 bestond uit een combinatie van centrifugeren, verdunnen van het supernatant en analyse van orthofosfaat in het filtraat. Deze methode gaf vergelijkbare resultaten als methode 1.

De type scheider bepaalt in welke mate het fosfaat terecht komt in de dikke fractie en welke daling in het fosfaatgehalte in de dunne fractie wordt gehaald. Bij de eenvoudige scheidingsmiddelen zoals de vijzelpers, trommelscheider en rollenpers komt circa 20 tot 40% van de fosfaat terecht in de dikke fractie en lijkt de samenstelling van de dunne fractie nog veel op de ingaande drijfmest, terwijl bij centrifuges circa 60 tot 70% van de fosfaat in de dikke fractie terecht komt (Schröder *et al.*, 2009). In het uitgevoerde onderzoek lag het fosfaatgehalte in dunne fracties van de eenvoudige scheidingsmiddelen gemiddeld 12% lager dan in de ingaande drijfmest, terwijl bij de centrifuge het fosfaatgehalte gemiddeld 37% lager lag. Het fosfaatgehalte in de dikke fractie vertoonde een grote variatie tussen de bedrijven waardoor geen verband tussen scheidingstechniek en fosfaatgehalte in de dikke fractie zichtbaar werd.

Het fosfaatgehalte in de dunne fracties varieerde van 0,25 tot 1,88 g/kg. De orthofosfaat gehalten in de dunne fracties varieerde van 0,1 tot 30 mg/L. Orthofosfaat bedraagt daarmee minder dan 4% van het totale fosfaat in de dunne fractie. De lage orthofosfaat gehalten kunnen worden verklaard door vastlegging van orthofosfaat met calcium en magnesium wat bij deze pH-waarden (6,8-7,6) neerslaat in de vorm van calciumfosfaat, magnesiumfosfaat en/of struviet. De dunne mest bevat voldoende calcium en magnesium om alle fosfaat te binden. Nadere analyse van de fosfaatvormen in de dunne mestfractie wees inderdaad uit dat fosfaat voor het overgrote deel (43-81%) aanwezig is in de vorm van zuur oplosbaar, mineraal fosfaat (i.e. calciumfosfaat, magnesiumfosfaat) en voor een kleiner deel (18-53%) in vorm van organisch fosfaat (o.a. fytaat).

In de literatuur zijn slechts enkele studies gevonden waarin orthofosfaat is bepaald in mest(fracties) of digestaat van mest. In onderzoek van LeAF naar struvietwinning uit dunne fractie varkensmest wordt een orthofosfaat waarde van 400 mg/L gerapporteerd, echter de gehanteerde methode is niet beschreven (Eekert *et al.*, 2013). Huchzermeier *et al.*, (2012) rapporteert een gehalte orthofosfaat in de dunne fractie van rundmest-digestaat van 209 mg/L. De beschreven methode komt overeen met analysemethode 1 uit deze rapportage. De studie geeft echter weinig gegevens omtrent de samenstelling en herkomst waardoor het niet mogelijk is om een verklaring te vinden voor de beduidende hogere orthofosfaat concentraties. In dunne fractie van varkensmest zijn orthofosfaat gehalten gemeten van 18 mg/l wat overeenkomt met minder dan 1% van het totale fosfaat (Schoumans *et al.*, 2017) en daarmee in lijn is met deze studie. Voor zuiveringsslib zijn meer gegevens beschikbaar en worden orthofosfaat gehalten ten hoogte van 20-40% van totaal fosfaat gemeten (Marti *et al.*, 2008; Regelink *et al.*, 2017) wat verklaard kan worden door de lagere calcium gehalten waardoor minder fosfaat kan precipiteren.

Menezes-Blackburn *et al.* (2014; 2016) hebben onderzoek gedaan naar het toevoegen van fytase aan de mest om organische gebonden fosfaat om te zetten naar anorganische fosfaat. In beide studies werd gebruik gemaakt van de *Bacillus* sp. MQH-19 stam die extracellulaire beta-propeller fytase kan produceren onder basische condities. Na voorbehandeling werd de mest geïncubeerd met de *Bacillus* sp MQH-19 voor 6 dagen bij 30°C en vervolgens geanalyseerd. In beide studies nam het gehalte aan anorganische fosfaat toe met circa 10%. Gezien de relatief beperkte stijging van het anorganische fosfaatgehalte en het feit dat het vrijkomende anorganische fosfaat vermoedelijk ook zal neerslaan met in de mest aanwezige calcium en magnesium, lijkt het gebruik van fytase om het orthofosfaat gehalte in mest te verhogen niet perspectiefvol.

Na dosering van calciumhydroxide aan de dunne fractie van de mest gevolgd door centrifugeren bevond circa 86% van het fosfaat zich in het sediment. Bij deze testen was geen controle-behandeling zonder calcium-dosering gedaan, vanwege beperkingen in de praktische uitvoering waarbij maar twee monsters per keer konden worden ingezet. Mogelijk dat als er alleen was gecentrifugeerd er vergelijkbare uitkomsten waren behaald aangezien het scheidingsrendement voor fosfaat niet veel hoger was dan het scheidingsrendement van de massa. Het is via deze route dus niet mogelijk om een minerale meststof met een laag organisch stof gehalte terug te winnen. Terugwinnen van fosfaat uit dunne fractie mest middels calcium dosering en centrifugeren biedt daarmee geen perspectief vanwege de zeer lage orthofosfaat gehalten en omdat met centrifugeren het minerale fosfaat niet gescheiden kan worden van de organische stof.

In de literatuur zijn enkele studies gevonden waarin een vergelijkbare methode, maar dan met dosering van magnesium, is getest op dunne fractie van varkensmest. Schoumans *et al.* (2017) onderzocht de perspectieven voor terugwinning van fosfaat uit de dunne fractie van varkensmest door dosering van magnesium. In deze studie werd geconcludeerd dat er onvoldoende struviet vorming optreedt en terugwinning uit de dunne fractie daarom geen perspectief biedt. In een eerdere studie van Eekert *et al.* (2014) wordt eveneens geconcludeerd dat er bij dosering van magnesium aan dunne fractie van varkensmest vrijwel geen struviet vorming optreedt. Dergelijke technieken, welke goed werken bij stromen met een hoog orthofosfaat gehalte (o.a. zuiveringsslib), blijken dus niet toepasbaar op dunne mest vanwege de te lage orthofosfaat gehalten.

Het scheiden van de dikke fractie in een minerale fosfaatmeststof en een fosfaatverarmde organische meststof is mogelijk door de dikke fractie aan te zuren en vervolgens het vrijgekomen orthofosfaat terug te winnen door dosering van een base. De benodigde zuurdosering bedraagt 8-12 kg H₂SO₄/ton mest. Omdat het fosfaatgehalte in dikke fractie van rundermest relatief laag is in vergelijking met de dikke fractie van varkensmest zullen de kosten voor behandeling van rundermest per kg fosfaat hoger zijn dan bij behandeling van varkensmest. Dit blijkt wanneer de zuurdosering wordt uitgedrukt per mol winbaar fosfaat (8 – 26 mol/mol) en vergeleken wordt met de zuurdosering bij behandeling van dikke fractie van varkensmest (6 mol/mol) (Schoumans *et al.*, 2017). Voor vergiste varkensmest kan fosfaat terugwinning uit de dikke fractie digestaat naar verwachting economisch concurreren met de rechtstreekse afzet van varkensmest (Schoumans *et al.*, 2017). Het is echter waarschijnlijk dat behandeling van de dikke fractie voor rundermest geen economische voordelen biedt omdat de afzetkosten voor rundermest lager zijn dan voor varkensmest. Rundermest kan immers tegen betaling goedgeplaatst worden in de akkerbouw. Daarbij is het terugwinnen van fosfaat uit dikke fractie van mest praktisch gezien niet toepasbaar op bedrijfsschaal en biedt zodoende uitsluitend mogelijkheden voor (regionale) mestverwerkers.

Op melkveebedrijven wordt voornamelijk gebruikt gemaakt van relatief eenvoudige mestscheiders waarbij 20 tot 40% van de fosfaat in de dikke fractie terecht komt wat het potentieel voor terugwinning van fosfaat beperkt. Inzet van centrifuges vergroot het aandeel fosfaat in de dikke fractie naar 60 tot 70%. Echter, het overgrote deel van de melkveehouders heeft eigen land waarop mest wordt uitgereden voor bemesting. Bij te grote afscheiding van fosfaat in de dikke fractie en afvoer van de dikke fractie betekent dat te weinig fosfaat resteert voor bemesting van het eigen land. Daarbij is de dikke fractie uit eenvoudige mestscheiders beter geschikt om in te zetten als strooisel in de ligboxen. Dit verklaart naast de lagere kosten waarom eenvoudige mestscheiders gebruikt worden op melkveebedrijven. Wanneer maar een beperkt deel van het fosfaat afgevoerd hoeft te worden is het daarom niet interessant om te investeren in meer geavanceerde mestscheiders.

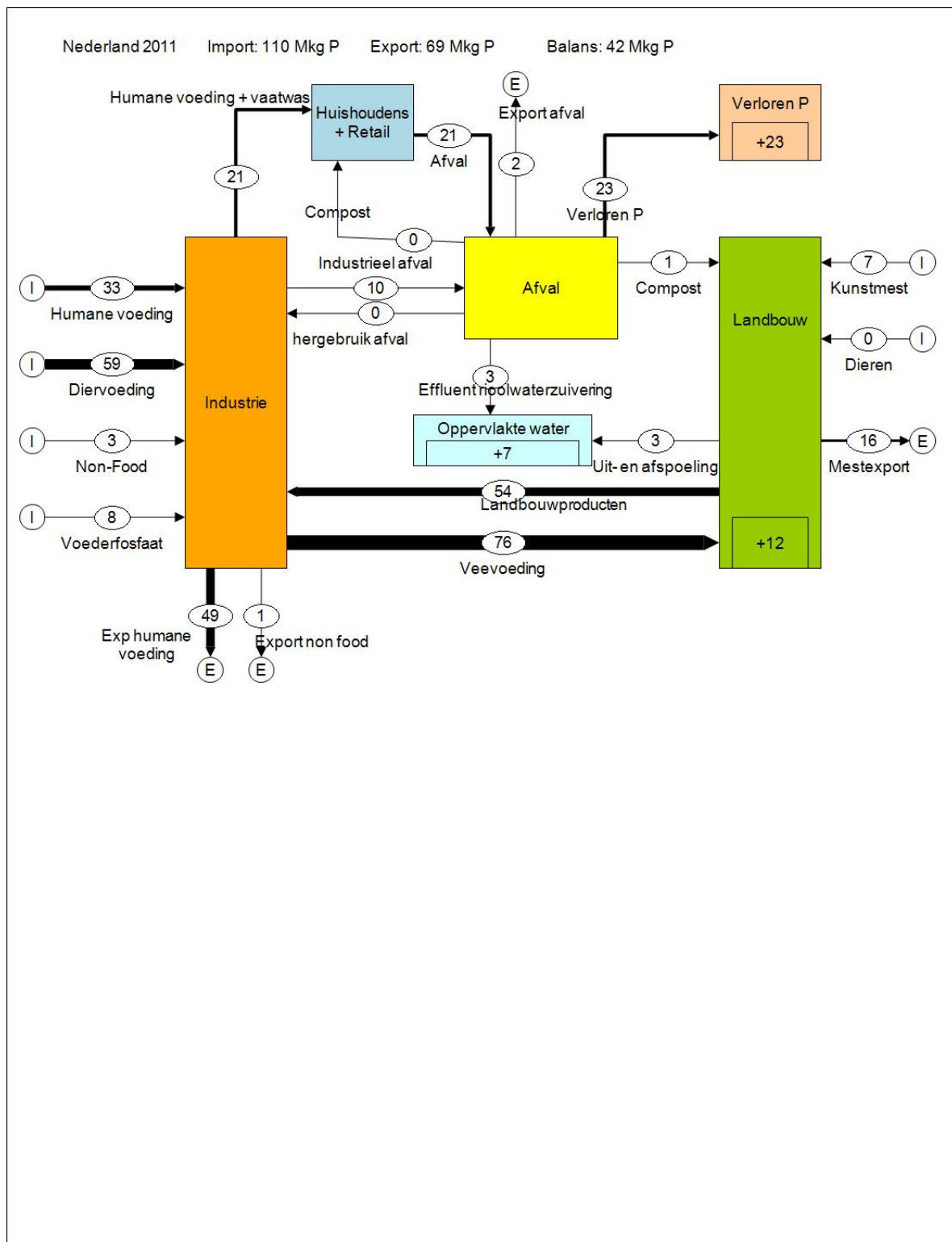
5 Conclusies

- Het fosfaatgehalte in de dikke fracties uit de mestscheiders varieerde van 1,21 tot 4,29 g/kg en was hoger in dikke fractie van de centrifuge dan van de eenvoudigere mestscheiders. Het fosfaatgehalte in de dunne fracties uit de mestscheiders varieerde van 0,25 tot 1,88 g/kg, waarbij de gehalten in de dunne fracties afkomstig van de centrifugeren het laagst warend.
- Het aandeel orthofosfaat in de drijfmest, dikke fracties en faeces maakte een klein deel (<8%) uit van de totale hoeveelheid fosfaat.
- Het aandeel orthofosfaat in de dunne fractie was minder dan 4% van de totale hoeveelheid fosfaat. Het aandeel mineraal fosfaat varieerde van 43 tot 81% van de totale fosfaat in de dunne fractie en organische fosfaat voor 18 tot 53%.
- Na toevoeging van calciumhydroxide aan de dunne fracties en centrifugeren kwam 23% van de massa, 54% van de drogestof, 83% van het totaal fosfaat en 36% van de orthofosfaat terecht in het sediment.
- Door de dikke fractie te verdunnen tot 6% drogestof en aan te zuren tot pH 6 komt 40 tot 59% van de totale hoeveelheid fosfaat beschikbaar als orthofosfaat. Dit aandeel neemt toe naar 42% tot 68% bij verder aanzuren tot pH 5.
- Het potentieel voor winning van fosfaat uit de drijfmest, faeces, dunne of dikke fractie is laag vanwege de lage orthofosfaat gehalten in deze mestsoorten. Het potentieel kan worden verhoogd door verdunnen en/of aanzuren van de mestfracties waardoor additioneel orthofosfaat vrijkomt uit de minerale fosfaatverbindingen.

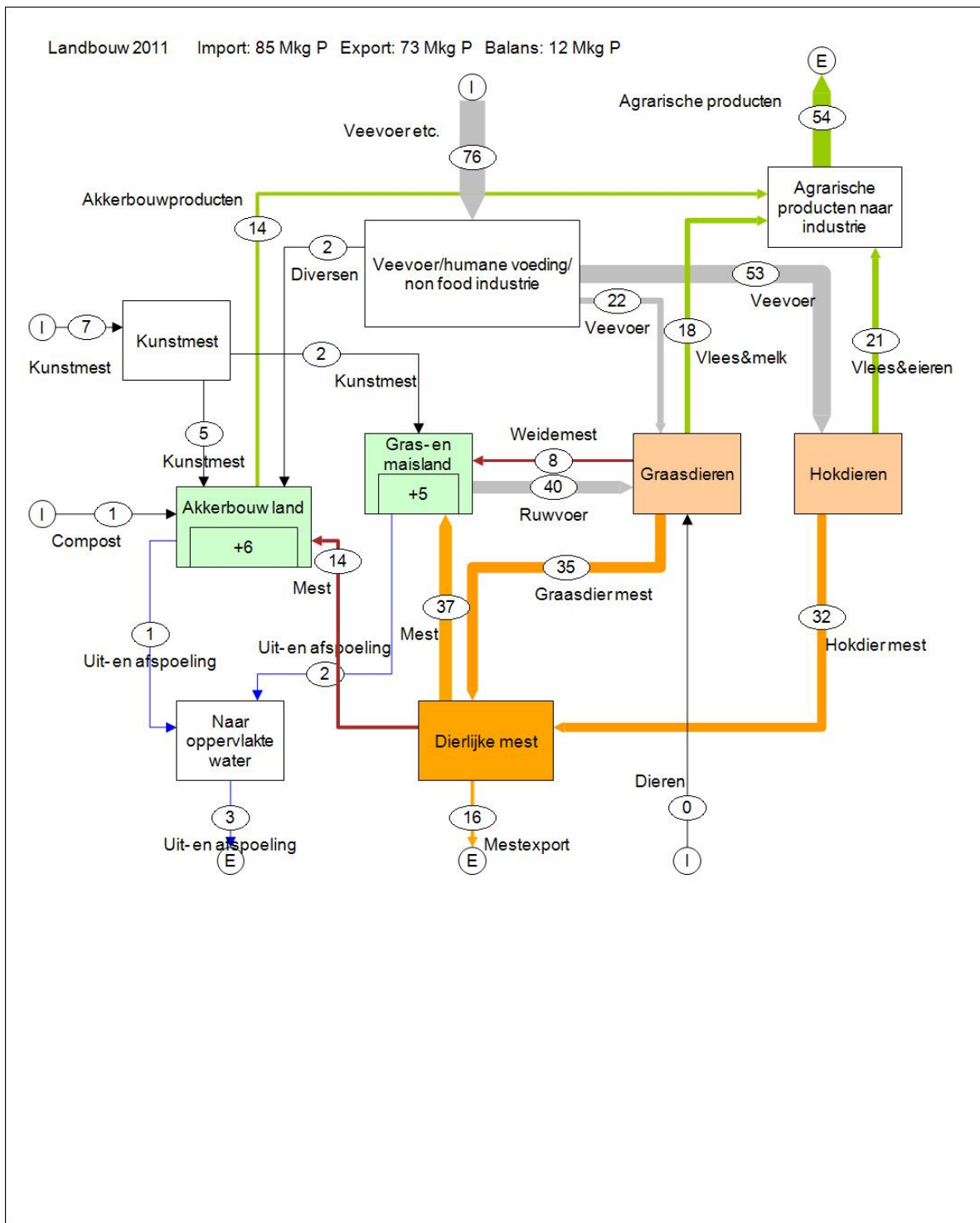
Literatuur

- Eekert, van, M., J. Weijma, E. Schuman, 2013. Magnesium, struviet, ontwatering van slib en mest – verkenning van de toepassing diverse Mg-zouten. LeAf-rapport 12804
- Goselink, R.M.A., G. Klop, J. Dijkstra, s A. Bannink, 2016. Phosphorus metabolism in dairy cattle – A literature study on recent developments and gaps in knowledge. Livestock Research Report 910. Wageningen UR Livestock Research, Wageningen, The Netherlands.
- Huchzermeier, M.P., W. Tao, 2012. Overcoming challenges to struvite recovery from aneorobically digested dairy manure. Water Environment Research, 84-1
- Koeijer, T.J., de, H.H. Luesink, H. Prins, 2017. Dieraantallen, mestproductie, mestmarkt en kosten mestafzet. Wageningen Economic Research, report 2017-002.
- Marti, N., A. Bouzas, A. Seco, J. Ferrer, 2008. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. Chemical engineering Journal 141, pp 67-74
- Menezes-Blackburn, D., M.A. Jorquera, L. Gianfreda, R. Greiner, M. de la Luz Mora, 2014. A novel phosphorus biofertilization strategy using cattle manure treated with phytase-nanoclay complexes. Biology and Fertility of Soils 50 (4):583-592.
- Menezes-Blackburn, D., N.G. Inostroza, L. Gianfreda, R. Greiner, M.L. Mora, M.A. Jorquera, 2016. Phytase-producing Bacillus sp. inoculation increases phosphorus availability in cattle manure. Journal of Soil Science and Plant Nutrition 16 (1):200-210.
- Moorlegghem, van C., I. Six, F. Degryse, E. Smolders, R. Merckx, 2011. Effect of organic P forms and P present in inorganic colloids on the determination of dissolved P in environmental samples by the diffusive gradient in thin films technique, ion chromatography and colorimetry. Analytical Chemistry 83: 5317-5323
- Regelink, I.C., P.A.I. Ehlert, P. Römkes, 2017. Perspectieven voor de afzet van (fosfaatverarmd) zuiveringsslib naar de landbouw. Wageningen, Wageningen Environmental Research, Report 2819.
- Schoumans O.F., P.A.I. Ehlert, I.C. Regelink, J.A. Nelemans, W. van Tintelen, W.H. Rulkens, 2017. Chemical phosphorus recovery from animal manure and digestate: Laboratory and pilot experiments. Wageningen, Wageningen Environmental Research, Report 2849
- Schröder, J.J., F.E. de Buissonjé, G.J. Kasper, N. Verdoes, K. Verloop, 2009. Mestscheiding: relaties tussen techniek, kosten, milieu en landbouwkundige waarde. Plant Research International, Wageningen. Rapport 287.
- Van Middelkoop, J., W. van Dijk, H. van Reuler, F. de Ruijter en B. Smit. 2015. Fosforstromen door landbouw, industrie, huishoudens en afval. V-focus 12 (4):36-38.

Bijlage 1 Fosforstromen in Nederland



Figuur 1 Fosforstromen in industrie, landbouw, huishoudens, afval en oppervlaktewater in 2011 (miljoen kg P per jaar) (Van Middelkoop et al., 2015).



Figuur 2 Fosforstromen in de landbouw in 2011 (miljoen kg P per jaar) (Van Middelkoop et al., 2015).

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen Livestock Research Postbus 338
6700 AH Wageningen
T 0317 48 39 53
E info.livestockresearch@wur.nl [www.wur.nl/
livestock-research](http://www.wur.nl/livestock-research)

Wageningen Livestock Research ontwikkelt kennis voor een zorgvuldige en renderende veehouderij, vertaalt deze naar praktijkgerichte oplossingen en innovaties, en zorgt voor doorstroming van deze kennis. Onze wetenschappelijke kennis op het gebied van veehouderijsystemen en van voeding, genetica, welzijn en milieu-impact van landbouwhuisdieren integreren we, samen met onze klanten, tot veehouderijconcepten voor de 21e eeuw.

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen 9 gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research en Wageningen University hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.500 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

