

Programma Ondersteuning op Maat: Terugwinning Ammonium Sulfaat

11 oktober 2017

Opgesteld door Freek van Eijk namens Nederland Circulair! ism Joost Edens, Manager DMT Water en na raadpleging van AquaMinerals over juridische aspecten.

Vraagstelling

Terugwinnen van grondstoffen uit (afval) water is een van de core activiteiten van DMT Water. Winning van zowel struviet als ammonium uit deelstromen van Riool Water Zuivering Installaties (RWZI's) levert veel voordelen op. De terugwinning van Struviet staat erg in de belangstelling. Veel minder is bekend over de terugwinning en afzetmogelijkheden van Ammoniumsulfaat.

Meer inzicht in de materie helpt DMT en ander bedrijven cruciale grondstoffen (schaarse grondstof in de voedselvoorzieningsketen) voor NL en de wereld effectiever en sneller circulair te maken. Verduurzaming van RWZI's als grondstoffabriek en van de landbouw als ontvanger van circulaire grondstoffen is een belangrijke maatschappelijke uitdaging.

Voordelen van de terugwinning voor RWZI's

- Beperken van zowel elektriciteitsverbruik
- Beperken emissie van N₂O
- Voorkomen van operationele problematiek door ongewenste struvietvorming
- Verduurzaming van de landbouw door inzet van struviet en ammoniumsulfaat als meststof en daardoor vermindering van kunstmestverbruik

Uitdagingen

- **Samenhang struviet en ammoniumsulfaat terugwinning**
Er is een samenhang tussen de processen om struviet en ammoniumsulfaat terug te winnen. Om RWZI-processen zo efficiënt mogelijk te laten verlopen moeten ze in samenhang bekeken worden.
- **Behoeftte aan inzicht in de afzetmarkt**
Door de beter zicht op de markt en afzetkanalen en toegang tot partners van ammoniumsulfaat kan optimalisatie plaats vinden van winning.
- **Onduidelijkheid over wetgevings-aspecten**
Tevens zijn er vragen over wetgevingsaspecten (afval of grondstof, link met de mestwetgeving). Tevens is behoefte aan technologische ondersteuning om de kwaliteit van het product te verbeteren.

Marktonderzoek

1] Toepassing Ammoniumsulfaat

- Een bekende toepassing is bemesting voor o.a. de aardappelteelt. Door middel van het bemesten met ammoniumsulfaat kan aanzienlijk worden bespaard op andere meststoffen zoals kalkammonsalpeter.
- De stikstof in het product is aanwezig in ammonium vorm. Deze vorm van stikstof is niet gevoelig voor uitspoeling en wordt actief opgenomen door de plant. Ammoniumstikstof is aanwezig in de wortelzone van de plant die dit in tegenstelling tot nitraatstikstof geleidelijk op kan nemen. Daarnaast leidt nitraatstikstof tot een slap gewas, zonder structuur en een overmaat aan Non Protein Nitrogen (NPN). Ammoniumsulfaat bevat naast stikstof een aandeel

zwavel. Een juiste zwavelvoorziening geeft een betere stikstofbenutting en een betere vorming van eiwit in de plant.

- Bewaaradvies: aan het gebruik van ammoniumsulfaat zijn risico's verbonden. Ammoniumsulfaat mag uitsluitend extern worden opgeslagen. Om het veilig gebruik van ammoniumsulfaat te waarborgen wordt de wettelijk voorgeschreven "Gebruikers Handleiding" door leveranciers kosteloos toegezonden.

Samenvatting specifieke eigenschappen

- Stikstof als ammonium aanwezig
- Weinig uitspoelinggevoelig
- Bevordert de vorming van eiwit
- Besparen op kunstmest

DMT-product: NutriTec®

- Dankzij gebruik van gas-to-liquid membranen in de geïntegreerde oplossing van DMT Environmental Technology wordt via chemisch-fysische extractie een zuivere oplossing van 5-8% ammoniumsulfaat verkregen.
- Door gebruik van membranen is de toepassing zeer compact en kan lager in investeringskosten zijn dan conventionele gaswassers.

Biosys-DMT product: ByoFlex®

- De gaswasser in het ByoFlex proces produceert een pH neutraal spuiwater met stikstofgehalte van ongeveer 8% van het gewichtsperscentage. Het heeft daarmee een veel hoger stikstofgehalte dan het spuiwater uit luchtwassers van varkensstallen dat gemiddeld tussen de 3 – 5% ligt.
- Door het hoge stikstofgehalte, geen verlies door uitspoeling en het feit dat de stikstof in de grond langzaam beschikbaar komt, is het spuiwater uit het ByoFlex proces een zeer waardevolle vloeibare meststof.

Afzetmarkt

- De markt voor spuiwater begint zich in Nederland te ontwikkelen waarbij de waarde per ton spuiwater afhangt van het stikstofgehalte en de transport afstand. Voor een product met een hoog stikstofgehalte van 8% kan in het seizoen (februari – september) 20-30 €/ton betaald worden. Daarmee is het fors goedkoper dan toediening van ammoniumsulfaat in korrelvorm.
- Speciale horticulturen maken gebruik van (mengels van) ammoniumsulfaat. Hiervoor dient de puurheid van de oplossing gegarandeerd te worden, waardoor vooralsnog productie vanuit aardgas (Fischer-Trops proces) wordt aangewend. Verduurzaamings van deze sector kan gestimuleerd worden door de inzet van grondstoffen mee te nemen in emissies.

2] Bronnen van ammoniumsulfaat

- RWZI's, waterschappen die de productconfiguratie kunnen aanpassen
- Ammoniumsulfaat is een afvalproduct uit chemische luchtwassers en komt ook vrij bij luchtwassers in de varkenshouderij. Luchtwassers in de varkenshouderij moeten verplicht geïnstalleerd worden. De komende jaren wordt er een groeiende stroom ammoniumsulfaat verwacht.
- Winning van ammoniumsulfaat uit percolaat stortplaatsen is een onderzoekspunt. Bij welke hoeveelheden loog en sulfaat weegt extra beluchting op om sulfaat af te breken? Mogelijke contacten: Attero (Adrie Veeken), Afvalzorg (Bert Krom),

- Ook contacten bij vergisters zoals Orgaworld (Klaas van den Berg), Indaver (biopower Alpen) zijn nuttig
- Semi-conductor industrie; ammonium hoopt op in proceswater waarbij de concentraties zeer laag dienen te liggen (Ultrapuur Water). Reeds ontwikkelde toepassing hiervoor zijn de gas-to-liquid membranen.

3] Wetgevingsaspecten

- Op dit moment zijn er slechts drie vrij specifieke processen van het gewonnen ammoniumsulfaat toegelaten als meststof (via bijlage Aa van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet). Twee stromen uit luchtwassers (o.a. van de vergisting van zuiveringsslib) en productie van blauwzuur.
- Nieuwe stromen/processen zullen eerst toegelaten moeten worden op bijlage Aa om toe te mogen passen als meststof.
- Ammoniumsulfaat dat wordt teruggewonnen uit een afvalstroom heeft in eerste instantie de status van afvalstof. Gebruik als meststof is in dat geval toegelaten als de stof vermeldt staat op bijlage Aa.
- Plaatsing op bijlage Aa verandert echter niets aan de eventuele status als afvalstof. Wanneer het de bedoeling is om de stof als industriële grondstof voor meststoffen te gebruiken (zoals struviet door ICL) dan moet de einde-afvalfase onderbouwd worden. Of de verwerker moet een vergunning hebben voor de verwerking van deze afvalstroom.
- Het **Besluit gebruik meststoffen** regelt alleen het gebruik en niet de toelating. Welke meststoffen zijn toegelaten is terug te vinden in het **Uitvoeringsbesluit Meststoffenwet** en in de **Uitvoeringsregeling Meststoffenwet**. Ammoniumsulfaat valt onder de categorie overige anorganische meststoffen. Deze mogen niet geproduceerd zijn uit afvalstoffen/reststoffen tenzij opgenomen op bijlage Aa. Daarop zijn nu alleen drie specifieke ammoniumsulfaat stromen opgenomen (zie boven).
- Voor wat betreft de juridische aspecten wordt tevens verwezen naar de juridische factsheet voor struviet: https://www.nutrientplatform.org/wp-content/uploads/2016/01/Struviet_en_de_wet-1.pdf
- De situatie is behoorlijk vergelijkbaar met ammoniumsulfaat
- GMB produceert op haar locaties in Tiel en Zutphen per jaar ca. 12.000 ton ammoniumsulfaat uit zuiveringsslib. Dit product heeft een positieve waarde, is erkend als meststof (Bijlage AA van de uitvoeringsregeling meststoffenwet, en wordt verkocht als stikstofhoudende zwavelmeststof t.b.v. de Nederlandse landbouw). Het ammoniumsulfaat wordt geconcentreerd tot ca. 38% en blijft vloeibaar.

4] Afzetkanalen voor Ammoniumsulfaat die onderzocht kunnen worden:

- Kunstmestproducenten
 - ICL (synergie, met struviet)
 - Jara (desalination partner Wetsus)
- AVEVE,
- De Heus, Agro
- Biosys
- SUEZ

5] Het Business model nu nog negatief

- N₂O regelgeving kan een stimulans zijn (zoals verplichte luchtwassing bij de varkenshouderij)
- Acceptie Ammoniumsulfaat op de markt verder vergroten door kwaliteit en prijs
- Marktwaarde ammoniumsulfaat is 30 a 40 euro/ton

Bijlage:

Bestaande trajecten

Project Betuwse Kunstmest (Waterschap Rivierenland en GMB)

GMB BioEnergie ontwikkelde Europa's eerste urineverwerkingsfabriek: SaNiPhos

Humane urine vormt in afvalwaterzuiveringssystemen een van de grootste belastingen van het zuiveringsproces. Een substantieel deel van de investeringen in installaties en processen en daarmee verbonden kosten is terug te voeren op de verwijdering van stikstof en fosfaat die met de urine in het afvalwater terecht komen.

In dit project is gekozen voor winning van fosfaat én stikstof uit urine in de vorm van struviet en ammoniumsulfaat op de slibverwerkingslocatie van GMB, gelegen naast de lokale RWZI, in Tiel.

Ze ontwikkelden de techniek om fosfaat en stikstof uit urine te winnen. Het fosfaat wordt gebonden met magnesium. Dit levert magnesiumammonium-fosfaat op. Ofwel: struviet. Een belangrijke meststof. De stikstof wordt verwerkt tot ammoniumsulfaat. Met deze innovatieve verwerkingstechnologie winnen ze niet alleen schaarse stoffen terug, ze hebben hiermee ook een nieuwe stap gezet in de optimalisatie van de waterketen.

Resultaten proefinstallatie en procesconcept

- Het is mogelijk om in een niet optimaal gedimensioneerd systeem nutriënten met een voldoende hoog rendement (meer dan 93%) uit separaat ingezamelde onverdunde urine (met 6,3 g N/l en 0,4 g PO₄-P/l) te verwijderen. Stikstof en fosfor zijn teruggewonnen als struviet en ammoniumsulfaat.
- Bij gebruik van restwarmte om niet licht het energieverbruik (elektriciteit en chemicaliën) hoger dan voor (andere) biologische methoden, maar de verwachting is dat er nog wel winst te behalen is in het elektriciteitsverbruik. De gebruikte elektriciteit bepaalt voor een groot gedeelte de energievraag van het hele proces.
- Met de proefinstallatie van het Betuwse Kunstmest project was het mogelijk om stikstof en fosfor met een redelijk rendement (meer dan 89% N verwijdering en meer dan 80% P verwijdering) te verwijderen uit verdunde urine. De energiebehoefte van het proces lijkt echter te hoog om het proces met op grotere schaal met verdunde urine te bedrijven.
- De succesvolle terugwinning van nutriënten op de hier gedemonstreerde schaal is alleen mogelijk op een locatie met
 - voldoende ruimte en lozingspunt voor het effluent op een nabijgelegen waterzuiveringsinstallatie,
 - (laagwaardige) restwarmte om niet voor handen.
 - mogelijkheden voor procesluchtbehandeling
- Bottlenecks in het proces zoals ongewenste biomassagroei en scaling waren goed beheersbaar
- Het effluent van de Betuwse Kunstmest proefinstallatie heeft weliswaar een hoge pH, CZV-, sulfaat- en natriumconcentratie, maar door verdunning van het effluent met influent (na voorbezinken) van een normale RWZI zal dit geen problemen opleveren voor verdere behandeling.
- Communicatie, uitdragen resultaten

- De schaal van het project (op demonstratieniveau) en de initiële berichtgeving onder meer naar aanleiding van het gebruik van urine van “Moeders voor Moeders” en als ook gescheiden ingezamelde urine tijdens het WK vierspan hebben geleid tot veel communicatie in de pers op diverse vlakken: kranten, radio, televisie. Daarnaast hebben er veel locatiebezoeken plaatsgevonden door ingenieurs- en adviesbureaus, waterschappen, particuliere partijen, en studenten/scholen, en heeft het projectteam andere projecten bezocht om ervaringen uit te wisselen.
- De in het project gewonnen struviet is in andere (onderzoeks) projecten beproefd en toegepast.

Aanbevelingen

- De veelbelovende resultaten van het Betuwse Kunstmest project geven aanleiding tot toepassing van dit proces op volle schaal met een bedrijfsmatige aanpak.
- Vanwege de beperkte volumes struviet in de “markt” zijn er nog geen geplaveide afzetkanalen voor dit relatief zuivere product. Bij opschaling van struvietproductie zal er van- uit schaalvoordelen meer hoogwaardige afzet moeten worden bewerkstelligd (“kip en ei”).
- Als dit proces in de praktijk wordt uitgevoerd kan medicijnverwijdering relatief gemakkelijk worden geïntegreerd in het proces.
 - Medicijnen komen, behalve in geval van ongewenste/onbedoelde lozingen, slechts in het milieu terecht via urine en feces. Aanpak van deze bronnen zal daarom noodzakelijk zijn om daadwerkelijk iets te doen de problematiek van het voorkomen van medicijnen in het milieu. Met de verwijdering van stikstof en fosfor is een begin gemaakt met aanpak aan de bron van verontreinigingen. De verwijdering van medicijnen zal van echt van toegevoegde waarde zijn voor de bronaanpak van verontreinigingen in urine.
- In een vervolgproject zou een businesscase doorgerekend kunnen worden waarbij de grenzen van het project kunnen worden vastgesteld. Hierbij kan dan rekening gehouden worden met stikstofconcentraties, transport van de te behandelen stromen, optimalisatie van elektriciteitsverbruik en andere zaken die binnen het kader van het Betuwse Kunstmest project niet onderzocht konden worden.
- Andere geconcentreerde N- en P stromen kunnen ook behandeld worden in het systeem. Het combineren van dit soort afvalstromen en opschalen naar praktijkschaal is de volgende stap.
- Toelating van “groene” meststoffen verdient bijzondere aandacht
- Afstemming tussen kwaliteitseisen marktvraag en de winningsmogelijkheden moeten worden afgestemd/onderzocht/afgetast.
- Urine moet zo geconcentreerd mogelijk blijven. Minimaliseren van watergebruik is essentieel. Hiermee moet rekening gehouden worden bij het ontwerp van een scheidingstoilet.
- De volgorde van de verschillende processtappen zoals die binnen het Betuwse Kunstmest project is toegepast is slechts een van de mogelijkheden voor de gecombineerde verwijdering van N en P uit urine en andere stromen. Het verdient aanbeveling om in een volgend project te onderzoeken of een andere volgorde (bijvoorbeeld struviet als laatste stap of gecombineerde hydrolyse en CO₂ verwijdering tijdens opslag) mogelijk leidt tot een efficiëntere verwijdering van N en P en ook een hoger rendement voor de winning van mstruviet en ammoniumsulfaat.

- Er zijn meerdere criteria die bepalen welk proces het meest geschikt is voor urinebehandeling. Naast de energievraag zijn dit bijvoorbeeld:
 - Waarde van duurzaamheid, wat is bijvoorbeeld de waarde van het terugwinnen van fosfaat?
 - Infrastructuur, logistiek
 - Beschikbare ruimte
 - Te behandelen effluentkwaliteit
 - Inkomende concentraties, kwaliteit urine
 - Robuustheid van het proces, zowel biologisch versus chemisch als keuze voor meststof
 - Wisselende samenstelling van ingaande urinestromen
 - Investering, afschrijving en operationele kosten

EFGF en Aqua Minerals

Waterschap Vallei Veluwe heeft eind 2016 een biomimicry project afgerond over terugwinnen van grondstoffen uit water/slib ism ecologen van Wageningen Universiteit geholpen. https://www.wur.nl/upload_mm/2/a/b/b50113a1-5556-4d51-afbd-0834ffd8d848_20160512_Folder_BBB_final.pdf

Dit zijn goede gesprekspartners voor een discussie over Ammoniumsulfaat terugwinning.