

openbare eindrapportage



MJ. Vos, LH. Jaspers, TFJ. Wagenvoort, B. Zwijnenberg, W. De Jong, A. Bonthuis,
M. De Groen, R. De Kler, JPM. Sanders, RP van Leeuwen, SPW. Hageman

31 januari 2024

Titel Mierenzuur in de stal vergisting

Colofon

dr. ir. Simon Hageman

s.p.w.hageman@saxion.nl

Saxion Lectoraat Sustainable Energy Systems

sustainableenergysystems.led@saxion.nl

<https://www.saxion.nl/onderzoek/areas-and-living/duurzame-energievoorziening>

Saxion University of Applied Sciences

School of Life Science Engineering & Design

research group Sustainable Energy Systems

M.H. Tromplaan 28

Postbox 70.000, 7500 KB Enschede

Foto voorkant: roeropstelling om mest te mixen met zuur

Financiering



KIEM GoChem, indieningsronde april 2022 – januari 2023

Disclaimer

Alle data is met zorg samengesteld; in de appendix staat de ruwe data weergegeven. Data onder voorbehoud van fouten. Data is vrijgegeven om vervolgonderzoek te stimuleren. Bij gebruik van data document citeren.

Headspace-analyses zijn indicatief. Het was niet mogelijk om de headspace te analyseren zonder de menging met lucht. Gebruik de headspace-metingen dan ook voor kwalitatieve bepalingen voor de aan- of afwezigheid van bepaalde gassen.

Projectpartners

Saxion, Enschede

Marjolein Vos
Lars Jaspers
Tom Wagenvoort
Simon Hageman
Richard van Leeuwen



Coval Energy, Breda

Robert de Kler
Mariette de Groen



Twence, Hengelo (Ov)

Wim de Jong
Bjorn Zwijnenberg



Sanovations, Groningen

Johan Sanders

Sanovations bv

Bonthuis Varkens, Zenderen

Arjan Bonthuis

Bonthuis

Voorwoord

Dit rapport is de openbare eindrapportage van het project MIDS-vergisting. MIDS-vergisting staat voor Mierenzuur-In-De-Stal-vergisting en het project is uitgevoerd met de bedrijven Twence, Bonthuis varkens, Sanovations BV, Coval Energy en de Saxion hogeschool. De subsidieverstrekker was Regieorgaan SIA (KIEM GoChem).

De rapportage bevat de meeste experimentele resultaten van het project. De aanleiding voor het beperken van methaan en stikstof emissies staat omschreven in hoofdstuk 1. De hoofdstukken 2 t'm 6 betreft experimentele hoofdstukken met proefopzet en resultaten. Impact van de resultaten op het totale proces van vergisting zijn omschreven in hoofdstuk 7. En voor geïnteresseerden op het gebied van veiligheid is een korte notie geschreven in hoofdstuk 8. Alle ruwe data is weergegeven in de appendices. De data is vrijgegeven om vergelijkbare en vervolgonderzoek van het verzuren van mest te stimuleren.

De auteurs en onderzoek partners danken SIA Kiem GoChem voor de financiële steun om dit onderzoek mogelijk te maken. Speciale dank ook aan de opleiding chemie en de studenten Benjamin en Floris voor hun bijdrage aan dit onderzoek.

Enschede, 31 januari 2024

dr.ir. Simon Hageman (Associate Lector, Sustainable Energy Systems)



Symbolenlijst

Symbol	Omschrijving	Eenheid
Vat A	Verwijst naar vat “blanco” mest op de boerderij	-
Vat B	Vat met mix mest met mierenzuur op de boerderij	-
Vat C	Vat met mix mest met azijnzuur op de boerderij	-
MZ	Verwijst naar mierenzuur	-
AZ	Verwijst naar azijnzuur	-
V_{dig}	Geaccumuleerd biomethaan volume digestaat fles	ml
V_{VATA}	Geaccumuleerd biomethaan volume A, “blanco”	ml
$V_{VATA+MZ}$	Geaccumuleerd biomethaan volume mix Amz	ml
V_{VATB}	Geaccumuleerd biomethaan volume mix B	ml
V_{VATC}	Geaccumuleerd biomethaan volume mix C	ml
m_{dig}	Hoeveelheid massa digestaat in AMPTS-fles	g
m_{VATA}	Hoeveelheid massa mest “blanco” (VAT A) in AMPTS-fles	g
$m_{VATA+MZ}$	Hoeveelheid massa mix van VAT A + MZ in AMPTS-fles	g
m_{VATB}	Hoeveelheid massa vat B in AMPTS-fles	g
m_{VATC}	Hoeveelheid massa vat C in AMPTS-fles	g
BMP_{dig}	Biomethaanpotentiaal digestaat	ml/g
$BMP_{VATA+MZ}$	Biomethaanpotentiaal mix Vat A “blanco” en mierenzuur	ml/g
BMP_{VATA}	Biomethaanpotentiaal vat A	ml/g
BMP_{VATB}	Biomethaanpotentiaal vat B	ml/g
BMP_{VATC}	Biomethaanpotentiaal vat C	ml/g
BMP_{mest}^{*VATA}	= BMP_{VATA} = Biomethaanpotentiaal mest (Vat A)	ml/g
$BMP_{mest}^{*VATA+MZ}$	Biomethaanpotentiaal mest via mix Vat A met mierenzuur	ml/g
BMP_{mest}^{*VATB}	Biomethaanpotentiaal mest via Vat B	ml/g
BMP_{mest}^{*VATC}	Biomethaanpotentiaal mest via Vat C	ml/g
TMP_{mz}	Theoretische methaanpotentiaal mierenzuur	ml/g
TMP_{az}	Theoretische methaanpotentiaal azijnzuur	ml/g
$V_{titrant}$	Volume toegevoegd titrant	ml
m_{dig30}	30 gram digestaat voor titratieproef	g
m_{mest30}	30 gram mest voor titratie proef	g
46,03	Molaire massa mierenzuur	g / mol

Titel Mierenzuur in de stal vergisting

Samenvatting

De landbouw in Nederland zorgt voor een netto CO₂- en stikstofuitstoot. Om de druk op het milieu te verminderen is het noodzakelijk deze uitstoot te reduceren. Juist uit verse mest gaat veel methaan en stikstof verloren. Het is daarom van essentieel belang om verse mest direct te conserveren waardoor de uitstoot van methaan en stikstof minimaal is.

Een methode voor het conserveren van mest is de toevoeging van duurzaam mierenzuur om zodoende de pH te verlagen waardoor methaanproductie wordt stilgelegd en de stikstof als ammoniumzout oplosbaar blijft. Mierenzuur kan d.m.v. duurzame energie en een katalytische reactie uit water en CO₂ worden geproduceerd. Op een later moment kan de aangezuurde mest worden toegevoegd aan een vergister waardoor de oorspronkelijk hoge methaanopbrengst uit de verse mest gehaald kan worden.

De vermeden methaanemissie is onderzocht door een vat onaangezuurde mest en een vat aangezuurde mest over een periode van 23 weken te bemonsteren en te analyseren op methaanpotentiaal met een *Automatic Methane Potential Test System*.

Uit het experiment blijkt dat in 23 weken ongeveer 11,6 m³ methaan (36%) emissie kan worden voorkomen per m³ mest door het aanzuren van mest met 11,5% 5M mierenzuur. Dit komt overeen met een CO₂ uitstootreductie van ca 200 kg. Bij een ETS CO₂ prijs van 100€ worden de kosten van het aanzuren ruimschoots goedge maakt nog zonder verrekening van de extra groengas opbrengsten. Ondanks dat het gemeten stikstofgehalte in de blanco niet af nam, kan geconcludeerd worden dat de ammoniak uitstoot sterk is afgenomen door dat de pH stabiel onder pH 5.5 bleef over een periode van 23 weken.

Vervolgonderzoek kan worden uitgevoerd naar verzuring van varkens- en rundermest op grotere schaal. Tevens kan met zuurconservering gestuurd worden op vraag en aanbod van biogasproductie d.m.v. het juiste moment van toevoegen van aangezuurde mest aan de vergister.

Inhoudsopgave

Colofon

Voorwoord

Symbolenlijst

Samenvatting

1	Inleiding	1
2	Mengproeven pH-buffercapaciteit	4
3	Gasontwikkeling tijdens het mengen van zuur met mest	6
4	Inhibitietest van mierenzuur of azijnzuur op methaanvorming uit mest	9
5	Inhibitietest van aangezuurde mest op methaanvorming met vers digestaat	17
6	Hoofdproef MIDS-vergisting vaten op de boerderij	20
6.1	Materiaal en methoden	20
6.2	Resultaten en discussie	25
6.3	Conclusie	31
7	Procesdiagram en wetgeving gebruik zuur in de stal	32
8	Conclusie en aanbevelingen	34
9	Literatuurlijst	36
	Bijlage A AMPTS Data en Boerderijproef	
	Bijlage A1 AMPTS Data t=0 start	38
	Bijlage A2 AMPTS Data t=3 weken	39
	Bijlage A3 AMPTS Data t=8 weken	40
	Bijlage A4 AMPTS Data t=23 weken	41
	Bijlage A5 Algemene gegevens	42
	Bijlage B Foto-impressie en waarnemingen van het hoofdexperiment	43
	Bijlage C: Resultaten labanalyses	47

1 Inleiding

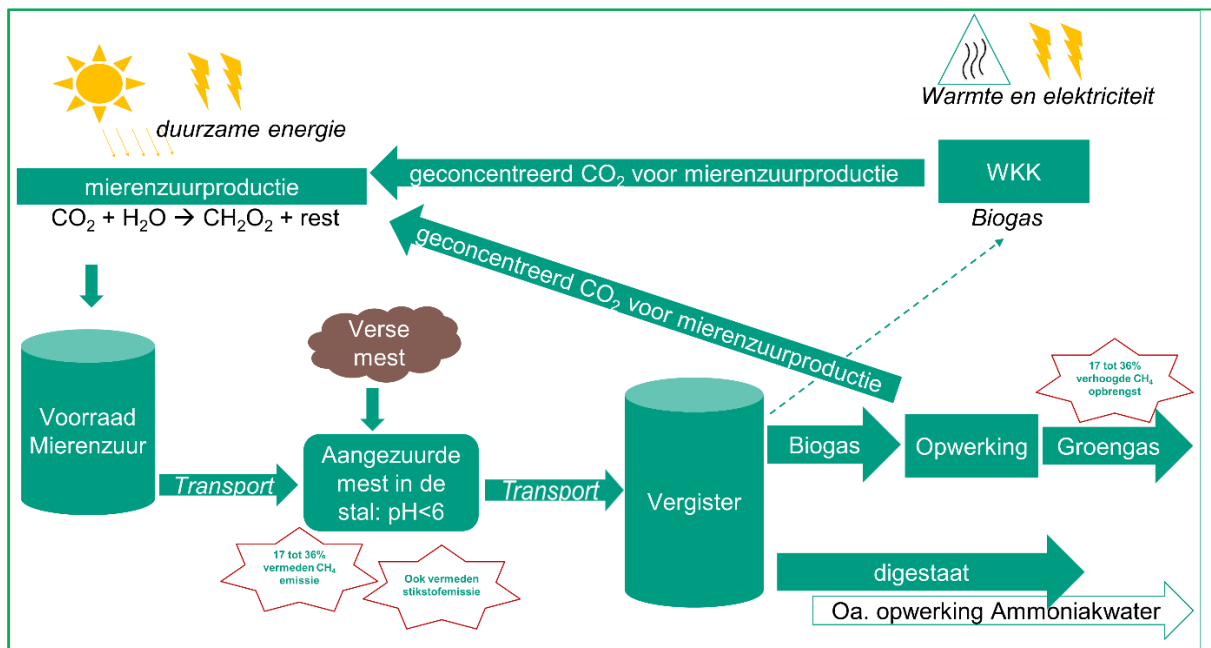
De landbouw in Nederland zorgt voor een netto methaan- en stikstofuitstoot. Om de druk op het milieu te verminderen is het noodzakelijk deze uitstoot te reduceren. Het aandeel methaan en stikstofuitstoot van verse mest is relatief hoog t.o.v. de uitstoot bij oude mest. Het is daarom van essentieel belang om verse mest direct te conserveren waardoor de uitstoot van methaan en stikstof minimaal is.

Een methode voor het conserveren van mest is de toevoeging van duurzaam mierenzuur in de mestkelder om zodoende de pH te verlagen waardoor methaanproducerende bacteriën geen kans krijgen om methaan te produceren. Bovendien zorgt de verlaging van de pH voor een betere oplosbaarheid van ammoniak. Uiteindelijk kan de aangezuurde mest worden toegevoegd aan een vergister waardoor een hoge methaanpotentiaal uit de verse mest gehaald kan worden. Ammoniak komt in het digestaat terecht en kan vanuit daar worden opgewerkt tot ammoniakwater of anders. (het hele proces is weergegeven in figuur 1).

Het toegevoegde mierenzuur is duurzaam geproduceerd met behulp van duurzame energie waarmee water en CO₂ wordt omgezet naar mierenzuur. Deze mierenzuurproductie technologie is bewezen en uitvoerig onderzocht binnen diverse projecten, (P2FA 2019). De werking van deze technologie valt buiten dit GoChem project.

De pKa-waarde voor mierenzuur is 3,75 en heeft daardoor een hoge zuursterkte t.o.v. van andere geconcentreerde organische zuren zoals azijnzuur (pKa = 4,75 en maximale concentratie 18 mol/L azijnzuur t.o.v. maximale concentratie mierenzuur 26 mol/L). Voordat de verse mest wordt geproduceerd door het dier is het mierenzuur al aanwezig in de mestkelder. Hierdoor kan de pH in de mestkelder lager dan 6 zijn. Andere zuren in de mest zoals bijvoorbeeld azijnzuur hebben een hogere pKa waarde en kunnen juist door de hoge lokale lage aanzuring vluchtig worden. Hierdoor is het klimaat voor dieren minder aangenaam. Het is dus genoodzaakt ook te focussen op een goede mix-strategie, optimale pH voor de conservering van diverse componenten.

Door het verlagen van de pH zal minder ammoniak in de stallucht terechtkomen en daarmee zal uiteindelijk ook een hogere concentratie ammoniak in de vergister terechtkomen. Een verhoogde ammoniak concentratie in de vergister kan een negatief effect hebben op het vergisteringsproces. Een praktijkvoorbeeld is de kippenmestvergister in Dalfsen waar parallel een de vergister een ammoniakstripper gekoppeld is, (BEON, 2016). In de kippenmest is de droge stof en stikstofconcentratie hoog. Binnen dit project is de verwachting dat de verhoogde stikstofconcentratie geen belemmering vormt, omdat uitgegaan wordt van varkensmest.



Figuur 1. MIDS-procesoverzicht. Mierenzuur wordt toegevoegd aan de mest. Verlaging van de pH zorgt voor voorkoming van methaan en stikstofemissie. De aangezuurde mest wordt vergist en zorgt voor verhoogde methaanproductie uit mest.

Doelstelling

Met de beantwoording van de praktijkvragen kan uiteindelijk een pilotinstallatie worden doorgerekend. De verhoogde biogasproductie zorgt voor een hoger aanbod van duurzame energie. Tevens is het zeer relevant voor de professionals binnen de landbouw hoeveel de vermeden methaan- en stikstofemissie kan zijn, zodat de landbouw verduurzaamt. Uiteindelijk profiteert de gehele landbouwsector (en andere sectoren in geval van vermeden stikstofuitstoot) van het gebruik van mierenzuur als conserveringsmiddel van mest in de stal.

Praktijkvragen

Voordat dit proces met een pilotexperiment te starten is een *proof of principle* nodig om de impact van de verhoogde methaanproductie en verminderde methaan- en stikstofemissie te onderbouwen.

Met hierbij specifieke praktijkvragen:

- Hoeveel biogas en stikstof uitstoot wordt vermeden?
- Hoeveel extra biogas wordt geproduceerd t.o.v. van neutrale mest en hoeveel is afkomstig van het mierenzuur?
- Welk deel van de stikstofuitstoot wordt verminderd?
- Hoeveel mierenzuur is nodig voor de optimale conservering in mest?
- Welke voedingsstrategie kan worden toegepast voor het toevoegen van de aangezuurde mest aan de vergister opdat de vergister niet verzuurt?

De opbouw van het rapport is als volgt: Hoofdstuk 2 beschrijft de korte proeven waarbij is gekeken naar de pH-buffercapaciteit van de mest en het digestaat van de vergister. Ook is

kort geanalyseerd welke gassen vrijkomen bij het mengen van mest met mierenzuur (hoofdstuk 3). Verder is onderzocht welke zuurconcentratie een inhiberend effect heeft op spontane biogasproductie uit mest (hoofdstuk 4). Hoofdstuk 5 beschrijft de mogelijkheid om verzuurde mest toe te voegen aan een goedwerkende vergister. Hoofdstuk 6 beschrijft de hoofdproef waarbij over een periode van enkele maanden mest is geconserveerd met zuur en waarvan de BMP is vergeleken met die van onbehandelde mest. In hoofdstuk 7 is het totale proces weergegeven. Het rapport eindigt met hoofdstuk 8 de conclusie en aanbevelingen.

2 Mengproeven pH-buffercapaciteit

In dit verzuringsexperiment van mest wordt naar een pH-waarde van 5.5 (Puente-Rodríguez et al., 2022) of lager gestreefd zodat de methanogene bacteriën geen methaan produceren tijdens de opslag van het mest-zuur mengsel. In dit hoofdstuk is het pH-gedrag van de mest en het digestaat onderzocht, op o.a. pH-buffercapaciteit en mengeffecten. Het origineel plan in het MIDS-vergisting project was aanzuren tot 1 gewichtsprocent.

Materiaal en methoden

Diverse zuur-base titraties met HCl, NaOH en mierenzuur als titrant en anderzijds mierenzuur, verse mest en digestaat als startoplossing zijn de basis voor het bepalen van de pH-buffercapaciteit. Het titratie-experiment bestaat uit een 1 M titrant en een startoplossing. De startoplossing is 30 ml mest of digestaat met 20 ml demiwater. Het demiwater heeft een verwaarloosbare pH-buffercapaciteit. De verdunning van mest of digestaat is nodig om een goede mixbare oplossing te krijgen om het experiment uit te voeren. Het toegevoegde mierenzuur of titrant is omgerekend naar g mierenzuur per g mest of digestaat volgens:

$$m_{\text{mierenzuur per mest}} = (V_{\text{titrant}} * 46,03) / m_{\text{mest30}} \quad (\text{kg/kg} \text{ of } \text{g/g})$$

Hierin is:

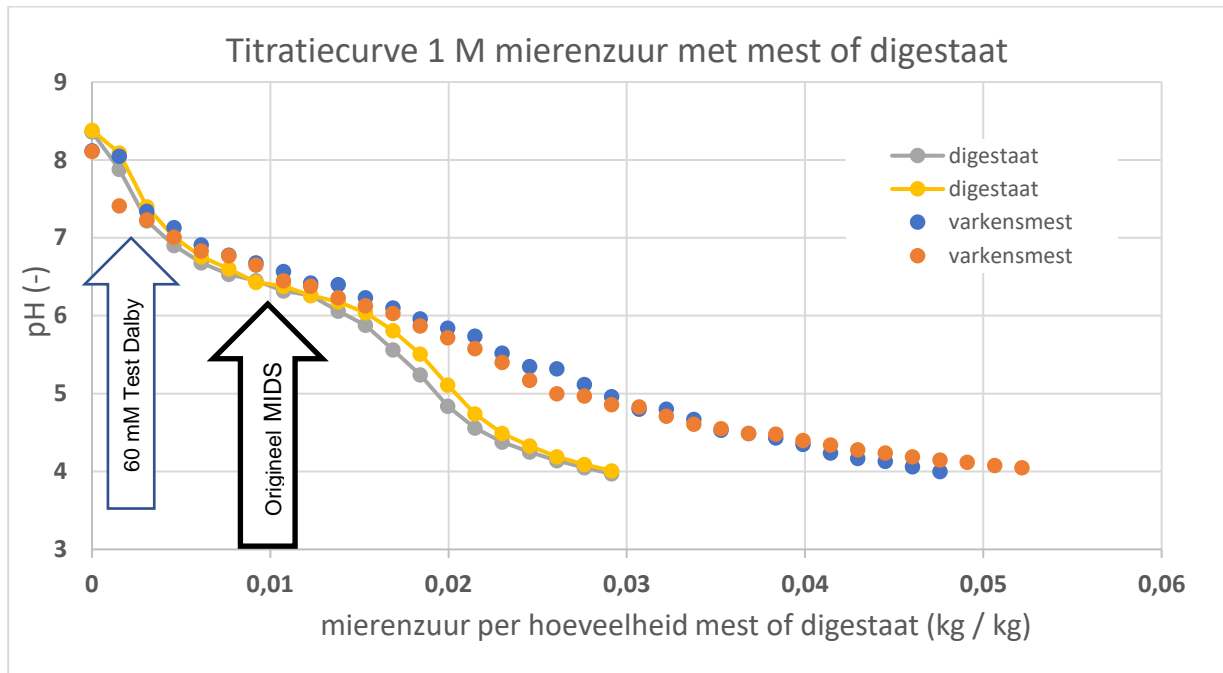
V_{titrant}	Volume toegevoegd titrant	ml
m_{dig30}	30 gram digestaat voor titratieproef	g
m_{mest30}	30 gram mest voor titratie proef	g
46,03	Molaire massa mierenzuur	g / mol

Resultaten

De gevonden waarden van de titraties met mierenzuur zijn te zien in figuur 2.1. De x-as is teruggerekend naar kg mierenzuur per kg varkensmest of digestaat. De pH-buffer capaciteit van verse varkensmest is sterker dan de pH-buffercapaciteit van digestaat (figuur 2.1).

Discussie

Het originele plan voor zuurinhibitie bij MIDSvergisting ligt rond de 217 mM mierenzuur (1% mierenzuur). Aangezien de varkensmest daar nog een pH-waarde van boven de 6 heeft, is geen inhibitie gegarandeerd op grond van pH. Meer mierenzuur moet worden toegevoegd om een lagere pH te bereiken. De dichtheid van 100% mierenzuur is 1,22 kg/l. In de berekening hierboven is uitgegaan van max 1000 mM en gerekend met een dichtheid van 1 kg/l voor waterige mierenzuur oplossing.



Figuur 2.1 pH-titratiecurve varkensmest of digestaat met 1000 mM mierenzuur oplossing. Origineel plan MIDS-vergisting was aanzuren tot 1 gewichtsprocent. Dalby et al., zuurde aan met 60 mM met daarbij zwavelzuur tot pH=5.

Conclusie

Een hogere concentratie mierenzuur dan de 1% (m/m) mierenzuur eindconcentratie moet worden bereikt. Een goede lage pH-waarde wordt bereikt bij 2,5% mierenzuur. Dit komt overeen met 11,5% (m/m) van een 5 M mierenzuur oplossing.

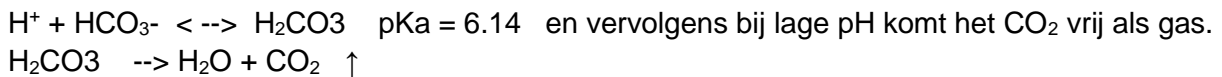
Aanbevelingen:

Tevens wordt tijdens het mengen behoorlijke schuimvorming geconstateerd. Het is belangrijk om te achterhalen wat het vrijgekomen gas nou precies is en of het mierenzuur stabiel blijft. (zie hoofdstuk 3), d.w.z. uitsluiten van H₂ productie doordat mierenzuur reageert tot CO₂ en H₂-gas.

Ook wordt dit MIDS-vergistingsproject voortgezet met een kleine inhibitietest met varkensmest en oplopende mierenzuurconcentratie. Hierdoor is te achterhalen bij welke concentratie zuurinhibitie optreedt. Na overleg in de projectvergadering van MIDS-vergisting is ook besloten te testen op inhibitie met azijnzuur. (zie hoofdstuk 4)

3 Gasontwikkeling tijdens het mengen van zuur met mest

Tijdens de mengingen van zuur met mest voor de bepaling van de pH-buffer capaciteit (hoofdstuk 2) is gasontwikkeling waargenomen. Om uit te sluiten dat er gevaarlijke gassen ontstaan, is het vrijgekomen gas geanalyseerd in een vervolggexperiment. Er wordt verwacht dat de initiële gasproductie voornamelijk CO₂ zal zijn. Dit komt vrij vanuit bicarbonaat volgens het onderstaande evenwicht:



Materiaal en methoden

Om te analyseren welk gas er vrijkomt bij de schuimontwikkeling bij het toevoegen van zuur aan mest is er een 500 ml glazen Duran fles met 100 gram dagverse Varkensmest 16-01-2023 met 5M mierenzuur in verhouding 0.035 g/g gemengd. Bij het mengen is er geroerd met een roerstaaf, gedurende de proef is de inhoud van de fles handmatig gemengd door te zwenken. De fles is afgesloten met een AMPTS-dop met twee doorvoeren waaraan slangen aangesloten kunnen worden.

De gasvorming is het eerste uur met de sample unit van CO2Meter.com geanalyseerd op methaan en koolstofdioxide. Het koolstofdioxide weergave limiet is 50% op deze meter. Vanwege de limiet en de hogere gemeten CO₂-concentratie is er overgestapt naar een Biogas5000 analyzer. De Biogas5000 analyzer kan methaan, CO₂, zuurstof, waterstof, koolstofmono-oxide en waterstofsulfide meten, echter geen ammoniak. De Biogas5000 heeft een veel hogere nauwkeurigheid in een groter meetbereik vergeleken met de CO2Meter. De kleine opstelling is weergegeven in figuur 3.1.

Omdat de gemeten H₂S concentratie hoger was dan het meetbereik van de Biogas5000 is het experiment herhaald met 50g mest i.p.v. 100g.

Resultaten

De 100 g mest meetresultaten met de CO2meter zijn te vinden in Tabel 3.1, de resultaten van de Biogas5000 zijn te vinden in Tabel 3.2. Bij de meting met 50 g mest is de concentratie H₂S opgelopen naar 2500 ppm in 10 minuten, daarna zakt de concentratie weer.

Tabel 3.1 Meetresultaten gas met CO2meter

Tijd (min)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
0	>50.0	0.0
20	>50.0	0.0
45	>50.0	0.0
60	>50.0	0.0

Tabel 3.2 Meetresultaten gas Biogas5000.

Tijd (min)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)
60	0.3	66.5	5.6	358	5	>>>

H₂S limiet is 5000ppm, >>> is overschrijding hiervan



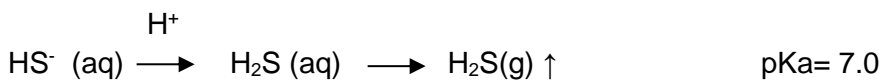
Figuur 3.1 Omschrijving van de opstelling voor gasanalyse bij mengen mest met zuur. Links CO2meter geeft meer dan 50% CO₂ en geen methaan weer. Rechts geeft een Biogas5000 analyser 66,5% CO₂ en 0,3% methaan weer. De displays op de meters geven de resultaten op t=60 minuten na het toevoegen van het zuur.

Discussie

Er is veel gasvorming als er zuur toegevoegd wordt aan mest. De concentratie CO₂-gas komt in de eerste metingen boven de limiet van de gebruikte CO2meter meter uit (>50 v/v%). Met het aansluiten van de Biogas5000 was de eerste gasproductie al verlopen. De Biogas5000 is aangesloten in de aanwezigheid van lucht. De gebruikte lange slangen waren gevuld met lucht tijdens het aansluiten waardoor er relatief veel zuurstof gemeten is (5,6%). De werkelijke hoeveelheid CO₂ is hierdoor waarschijnlijk hoger en in de richting van 70%. Er wordt met de Biogas5000 0.3% methaan gemeten. De afwijking van deze cel is 0.5%, dus dit valt weg in de meetonauwkeurigheid. Het H₂S gehalte zit boven de meetlimiet van 5000 ppm. De hoeveelheid waterstof die gemeten is, is in de te verwachte orde grootte als er geen

extra waterstof wordt geproduceerd door de toevoeging van het zuur. D.w.z. het onverwacht ontleden van mierenzuur in waterstof en koolstofdioxide.

Qua veiligheid is het belangrijk dat ook de hoeveelheid H₂S en de hoeveelheid CO die vrijkomt bij het mengen geen gevaar opleveren. Dit experiment is uitgevoerd met 100 g verse mest. Een headspace van circa 500 ml geeft meer dan 10000 ppm H₂S. De MAC, maximaal aanvaarde concentratie MAK-waarde, is vastgesteld op **1,6 ppm**. Bij het ontwerp van de duurproef moet rekening worden gehouden met het vrijkomen van H₂S. Oorzaak vrijkomen van H₂S is het verschuiven van het evenwicht door de toevoeging van zuur.



Bij de proef met 50 g mest ontstaat 2500 ppm H₂S in de headspace van ongeveer 500 ml. In het grote experiment (hoofdstuk 6) wordt gewerkt met ongeveer 80 kg verse mest en de bovenstaande meting is een indicatie voor hoeveel H₂S zou kunnen ontstaan tijdens de proef op de boerderij.

Conclusie

De initiële gasproductie die ontstaat als er zuur bij varkensmest wordt gevoegd bestaat voor het overgrote deel uit CO₂. De vrijgekomen waterstofspanning is in de orde van ppm, dit betekent dat de CO₂ niet afkomstig is van een ontledingsreactie van het toegevoegde mierenzuur. Ook wordt H₂S en CO gemeten.

Voor het ontwerp van de grotere proef is eerst nog een extra experiment met 50g mest uitgevoerd om de gasontwikkeling op H₂S beter te kunnen analyseren. Uit 50 g mest is een H₂S piek gemeten van 2500 ppm in 500 ml headspace. Oftewel per 10 liter mest (emmer) en een headspace volume van 1m³ kan een H₂S piek van 250 ppm verwacht worden. Bij het mengen op de boerderij dienen alle voorzorgsmaatregelen getroffen te worden (o.a. H₂S piepers) en het experiment te starten met de dosering van kleinere hoeveelheden zuur of mest in kg. Aan de hand van het weer (luchtverversing) en de mestkwaliteit en de resultaten op de H₂S meter kan verder worden gedoseerd.

4 Inhibitietest van mierenzuur of azijnzuur op methaanvorming uit mest

Het toevoegen van zuur zorgt voor conservering van de mest. In dit experiment is onderzocht welke concentratie zuur een remmende werking op de methaanproductie heeft. Verwacht wordt dat de toevoeging van zuur vanaf een bepaalde concentratie de methaanproductie zal inhiberen. Ook wordt er verwacht dat door toevoeging van het zuur bij lage concentraties de methaanproductie kan herstellen en dat ook het zuur zelf omgezet wordt tot methaan en koolstofdioxide.

4.1 Opzet van de proef

Deze test is tweemaal ingezet. De eerste keer op 21-12-2022 met mest van 16-11-2022 (5 weken oud) en de tweede maal op 16-1-2023 met dagverse mest. Hier wordt naar verwezen als test AMPTS oude mest en AMPTS verse mest. Voor een uitgebreide omschrijving van de AMPTS zie BPC 2022 en voor een eenvoudige omschrijving zie Saxion 2021 (literatuurlijst).

In het AMPTS systeem werden 500ml glazen Duran flessen gezet met 100 gram mest en oplopende concentraties mierenzuur of azijnzuur volgens Tabel 4.1 en Tabel 4.2. De hoeveelheid zuur en water is samen 20 ml. Dit gaf een totale headspace van 480ml. Voor het aanmaken van de zuren werd een 5M zuur oplossingen gebruikt. De 5M concentratie is de productconcentratie die bij Coval te verwachten is. De experimenten werden bij kamertemperatuur uitgevoerd (circa 18,9°C). Het AMPTS systeem roert met interval van 1 minuut op 50% snelheid.

Tabel 4.1 Gebruikte hoeveelheid zuur AMPTS 21-12-2022 oude mest

<i>Fles AMPTS (nummer)</i>	<i>Inhoud (-)</i>	<i>Zuur (mol)</i>	<i>Zuur per mest (g/g)</i>
1	Blanco	0,00	0
3	Mierenzuur	0,02	0,008
4	Mierenzuur	0,04	0,015
5	Mierenzuur	0,07	0,023
6	Mierenzuur	0,09	0,031
7	Mierenzuur	0,11	0,038
8	Mierenzuur	0,13	0,046
9	Azijnzuur	0,02	0,01
10	Azijnzuur	0,03	0,02
11	Azijnzuur	0,05	0,03
12	Azijnzuur	0,07	0,04
14	Azijnzuur	0,08	0,05
15	Azijnzuur	0,10	0,06

De gasanalyse van de headspace is uitgevoerd door het koppelen van slangen aan de AMPTS-fles en aan het analyse instrument. Hierdoor is ook lucht gemeten in de analyse en is

ook zuurstof gemeten. Toch kan met deze methode aangetoond worden of wel of geen methaan geproduceerd wordt (doel van de proef), de proef is een kwalitatieve analyse met als uitkomst wel of geen methaanproductie.

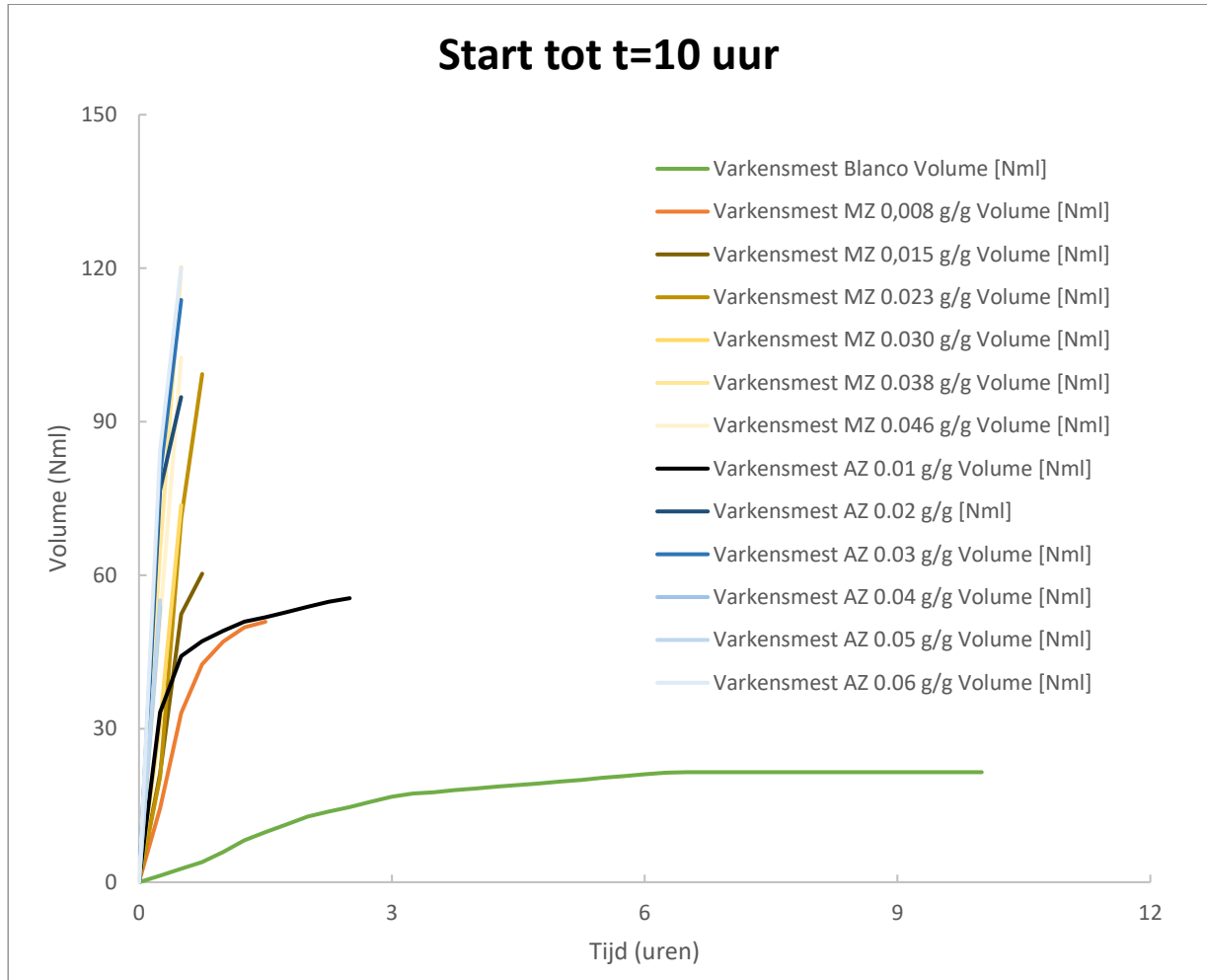
Tabel 4.2. Gebruikte hoeveelheid zuur AMPTS dagverse mest 16-1-2023

Fles AMPTS (nummer)	Inhoud (-)	Zuur (mol)	Zuur per mest (g/g)
1	Blanco	0	0
2	Blanco	0	0
3	Mierenzuur 0,008	0,02	0,008
4	Mierenzuur 0,015	0,04	0,015
7	Mierenzuur 0,023	0,07	0,023
8	Mierenzuur 0,031	0,09	0,031
9	Azijnzuur 0,010	0,02	0,010
11	Azijnzuur 0,020	0,03	0,020
13	Azijnzuur 0,030	0,05	0,030
15	Azijnzuur 0,040	0,07	0,040

4.2 Resultaten

AMPTS Oude Mest

Fles 15 (Azijnzuur 0,06 g/g) had dusdanige gasproductie dat het schuim door het slangensysteem van de AMPTS liep. Het experiment met fles 5 "Mierenzuur 0,023 g/g" heeft in de eerste dagen een storing gehad waardoor deze niet verder significant is. Het gas in de headspace is geanalyseerd voor AMPTS oude mest op 9-1-2023 met de CO₂meter. Alle samples hadden >50.0% CO₂ en alleen in de blanco is methaan aangetroffen (0.50%). Een grafische weergaven van het volume van de gasproductie is te zien in Figuur 4.1.



Figuur 4.1 Grafische weergaven gasproductie oude mest AMPTS 21-12-2022. Tot t=620 uur vindt er geen verdere gasproductie plaats.

Op 23-1-2023 is deze gasanalyse herhaald voor een paar flessen, met uiteindelijk dezelfde resultaten (meting met CO2meter). Er is van 3 flessen ook een gasanalyse met de Biogas5000 uitgevoerd. De resultaten zijn te vinden in Tabel 4.3. Voor 5 weken oude mest is de methaanproductie afgenomen door het toevoegen van mierenzuur of azijnzuur.

Tabel 4.3. Headspace gasanalyse AMPTS oude mest op 23-1-2023 met Biogas5000.

Fles AMPTS (nummer)	Inhoud (-)	CH₄ (%)	CO₂ (%)	O₂ (%)	H₂ (ppm)	H₂S (ppm)
1	Blanco	1.6	16.2	3.3	69	525
6	MZ 0.031	0.3	13.8	2.8	308	123
11	AZ 0.05	0.2	18.0	2.6	909	2989

Tabel 4.4 Headspace en pH van incubatie oude mest met zuur op t= 55 dagen

<i>Fles AMPTS (nummer)</i>	<i>Inhoud (tekst)</i>	<i>CH₄ (%)</i>	<i>CO₂ (%)</i>	<i>O₂ (%)</i>	<i>H₂ (ppm)</i>	<i>CO (ppm)</i>	<i>H₂S (ppm)</i>	<i>Eind-pH (-)</i>
1	Blanco	2,5	13,7	3	35	3	15	8,42
3	MZ 0,008	1,9	21,7	1,4	>>>>	48	139	8,23
4	MZ 0,015	2,5	20,3	1,4	>>>>	27	140	8,33
6	MZ 0,031	0,0	10,8	3,3	261	225	160	5,95
7	MZ 0,038	0,0	3,2	10,5	533	620	83	4,95
8	MZ 0,046	0,0	4,6	8,5	575	671	81	4,60
9	AZ 0,01	15,9	24,3	1,1	115	73	833	7,87
10	AZ 0,02	5,8	31,4	0,3	92	14	>>>>	7,06
11	AZ 0,03	0,0	15,5	4	112	113	2326	6,32
12	AZ 0,04	0,0	6,4	4,8	403	491	406	5,83
14	AZ 0,05	0,0	5,1	7,7	647	805	153	5,49
15	AZ 0,06	0,0	2,3	11,6	577	689	111	5,15

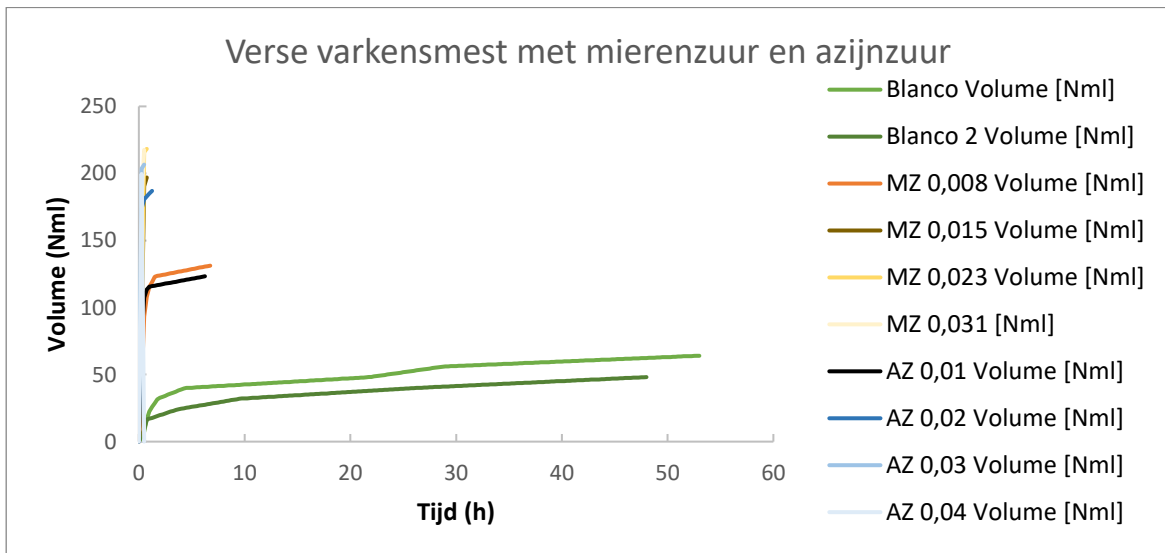
Uiteindelijk is op 13-2-2023 de headspace van de gehele serie geanalyseerd en is de pH gemeten (zie Tabel 4.4). De headspace analyse duidt op methaanproductie bij lagere concentraties zuur. Op basis van methaanconcentratie lijkt 0,031 g/g MZ en 0,03 g/g AZ voldoende te incuberen. Op basis van pH met grenswaarde 5.5 lijkt 0,038 g/g MZ en 0,05 g/g AZ voldoende te incuberen.

AMPTS verse mest

Het voorgaande experiment is herhaald met verse mest i.p.v. oude mest. Ook bij verse mest had de hoogste azijnzuurconcentratie veel schuim (Azijnzuur 0,04 (g/g)) zie foto 4.1, maar niet zoveel dat het buiten het AMPTS-systeem ging. Ongeveer 400 ml schuim is gevormd uit 100 ml mest. In figuur 4.2 is een grafische weergave van de gasvorming van de eerste 60 uur van de AMPTS met verse mest. De headspace is geanalyseerd en de resultaten zijn weergegeven in Tabel 4.5 en Tabel 4.6.



Foto 4.1: Fles 15 in de AMPTS met verse mest varkensmest met 0.04 g/g Azijnzuur



Figuur 4.2. AMPTS verse mest eerste 60 uur. Bij de start van het experiment wordt veel CO₂ geproduceerd (eerste uren <4). Vervolgens is gasproductie te volgen via het kleppensysteem van de AMPTS.

Tabel 4.5 Headspace gasanalyse AMPTS verse mest met MZ of AZ na t=7 dagen

<i>Fles nummer</i>	<i>Inhoud</i>	<i>CH₄</i> (%)	<i>CO₂</i> (%)	<i>O₂</i> (%)	<i>H₂</i> (ppm)	<i>H₂S</i> (ppm)
1	Blanco	2.1	13.5	3.1	313	>>>
4	MZ 0.015	0.6	44.1	5.8	>>>	>>>
11	AZ 0.02	0.6	27.1	8.4	>>>*	>>>

H₂ limiet is 1000ppm, H₂S limiet 5000ppm. *extra waarschuwing over 6000 ppm

Tabel 4.6 Headspace analyse van incubatie verse mest met MZ of AZ na t=29 dagen

<i>Fles nummer</i>	<i>Inhoud</i>	<i>CH₄</i> (%)	<i>CO₂</i> (%)	<i>O₂</i> (%)	<i>H₂</i> (ppm)	<i>CO</i> (ppm)	<i>H₂S</i> (ppm)
1	Blanco 1	2,3	8,6	3,4	2	1	40
2	Blanco 2	2,6	12,9	1,5	18	1	3721
3	MZ 0,008	6,0	12	4,4	15	1	1424
4	MZ 0,015	1,2	12,8	0,6	57	1	199
7	MZ 0,023	0,3	4,7	13,1	>>>>	121	611
8	MZ 0,031	0,1	0,6	17,6	304	82	81
9	AZ 0,01	1,0	10,7	4,8	157	7	50
11	AZ 0,02	0,4	20,1	4,7	362	17	114
13	AZ 0,03	0,2	7,4	7,6	283	80	46
15	AZ 0,04	0,2	10,2	11,3	165	160	36

Op t=29 dagen is de headspace geanalyseerd van het experiment met oplopende concentraties verse mest. Bij alle headspace analyses van de flessen zijn sporen van methaan en CO₂ gevonden. Vanaf 0,02 g/g zuur is de gemeten concentratie methaan <0,5. Het lijkt erop dat vanaf 0,02 g/g zuur de methaanproductie afneemt.

Tabel 4.7 Eind headspace analyse van incubatie mest met MZ of AZ na t = 63 dagen en pH

Fles AMPTS (nummer)	Inhoud	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)	pH (-)
1	Blanco 1	2,9	6,4	2,9	25	1	4	7,66
2	Blanco 2	3,3	7,8	3	15	0	3	7,59
3	MZ 0,008	6,2	7,2	1,5	16	2	5	7,67
4	MZ 0,015	1,9	8	0,3	77	2	12	7,58
7	MZ 0,023	0,4	2,7	6	>>>	260	108	5,52
8	MZ 0,031	0,2	0,4	15,6	256	328	48	4,86
9	AZ 0,01	3,4	6,5	2,6	13	3	8	7,26
11	AZ 0,02	0,9	8,6	1,4	228	8	399	6,40
13	AZ 0,03	0,1	1,8	10,7	172	260	36	5,48
15	AZ 0,04	0,1	3,3	10,6	180	289	34	5,12

Op t=63 is de AMPTS gestopt en is de headspace opnieuw geanalyseerd. De waarden van deze analyse en de eind pH zijn te vinden in Tabel 4.7. Bij een concentratie vanaf 0.023 g/g mierenzuur en 0.03 g/g azijnzuur zijn de pH-eindwaarden onder de gestelde grens van 5.5. Bij deze pH-eindwaarden is de gemeten concentratie methaan <0,5.

4.2.1 Discussie

De AMPTS oude mest liet geen herstel in methaanproductie zien in tijd, er was echter ook nauwelijks methaanproductie in de blanco. Dit was de reden om de test te herhalen met verse mest.

Herhaling met verse mest liet ook geen herstel van methaanproductie zien, maar wel een duidelijk reductie in concentraties bij hogere zuur toevoegingen en een eind pH onder de 5,5-grenswaarden.

Normaal zou een AMPTS systeem alleen het methaan moeten meten omdat de CO₂ afgevangen wordt in een absorptiepot. De initiële CO₂ productie is echter zo hoog dat het AMPTS systeem dit als methaan meerekent. De capaciteit van het vrijgekomen CO₂ is te groot voor de capaciteit van de CO₂-absorber, hierdoor komt ook CO₂ in het kleppensysteem en wordt gasproductie gemeten als methaan. De resultaten in figuur 4.2 laat zien dat er met meer zuur toevoeging meer initiële gasvorming is.

Uit de grafiek blijkt dat een hogere concentratie mierenzuur of azijnzuur leidt tot een snellere CO₂ ontwikkeling. Het is niet duidelijk met de AMPTS methode dat een nog hogere concentratie zuur leidt tot meer CO₂ ontwikkeling, omdat het CO₂ absorptiepot niet alle CO₂ opneemt bij een zeer hoge CO₂ productie.

Volgens Dalby et al., 2022 conserveert aanzuren met 60 mM mierenzuur en pH verlaging naar 5,0 met zwavelzuur niet sterk genoeg om methaan emissie te voorkomen. Sterker nog,

er wordt meer methaan geproduceerd bij 60 mM mierenzuur en pH verlaging naar 5,0 met zwavelzuur. Het is mogelijk dat de hoeveelheid sulfaat (afkomstig van zwavelzuur) is omgezet naar H_2S waardoor de pH eerst is verhoogd en daarna alsnog het mierenzuur is omgezet naar methaan. De bevinding van Dalby et al., 2022 zorgt voor een verhoogde methaanproductie en dat is een goed uitgangspunt voor het vergisten van de verzuurde mest in de vergister (hoofdstuk 5).

4.2.2 Conclusie

De invloed van zuur op oude mest is minder significant, de blanco bij oude mest produceert minder gas dan de blanco bij verse mest. De invloed van zuurtoevoeging op verse mest laat zien dat meer zuur meer initiële gasontwikkeling geeft. Uit het vorige experiment (hoofdstuk 3) is gebleken dat dit voornamelijk CO_2 is.

Verder blijkt uit de eerste gasvolume analyses dat de blanco proef methaan produceert (over langere tijd) en de flessen gevuld met zuur geen gasvolume produceren (behalve het gas dat vrijkomt bij het mixen zuur met mest).

Uit de headspace analyses blijkt dat er significant minder methaan geproduceerd wordt rond de 0,03 g/g toegevoegd zuur of hoger en dat pH eindwaarden nog onder de 5,5-pH grens vallen. Bij lagere dosering van zuur neemt de methaanproductie toe t.o.v. de blanco zonder zuur.

4.2.3 Aanbevelingen

Het wordt aanbevolen het hoofdexperiment te starten met 0,03 g/g zuur per mest. Om het praktisch gemakkelijker te houden zal er dezelfde molariteit en hoeveelheid voor azijnzuur en mierenzuur worden gekozen voor de uitvoering (hoofdstuk 6).

5 Inhibitietest van aangezuurde mest op methaanvorming met vers digestaat

Inleiding

In de testen in hoofdstuk 4 werd naar de gasproductie van alleen de (aangezuurde) mest gekeken, in de hier op volgende testen wordt de verzuurde mest ook aan digestaat toegevoegd om een vergistingsinstallatie te simuleren.

Materiaal en methoden:

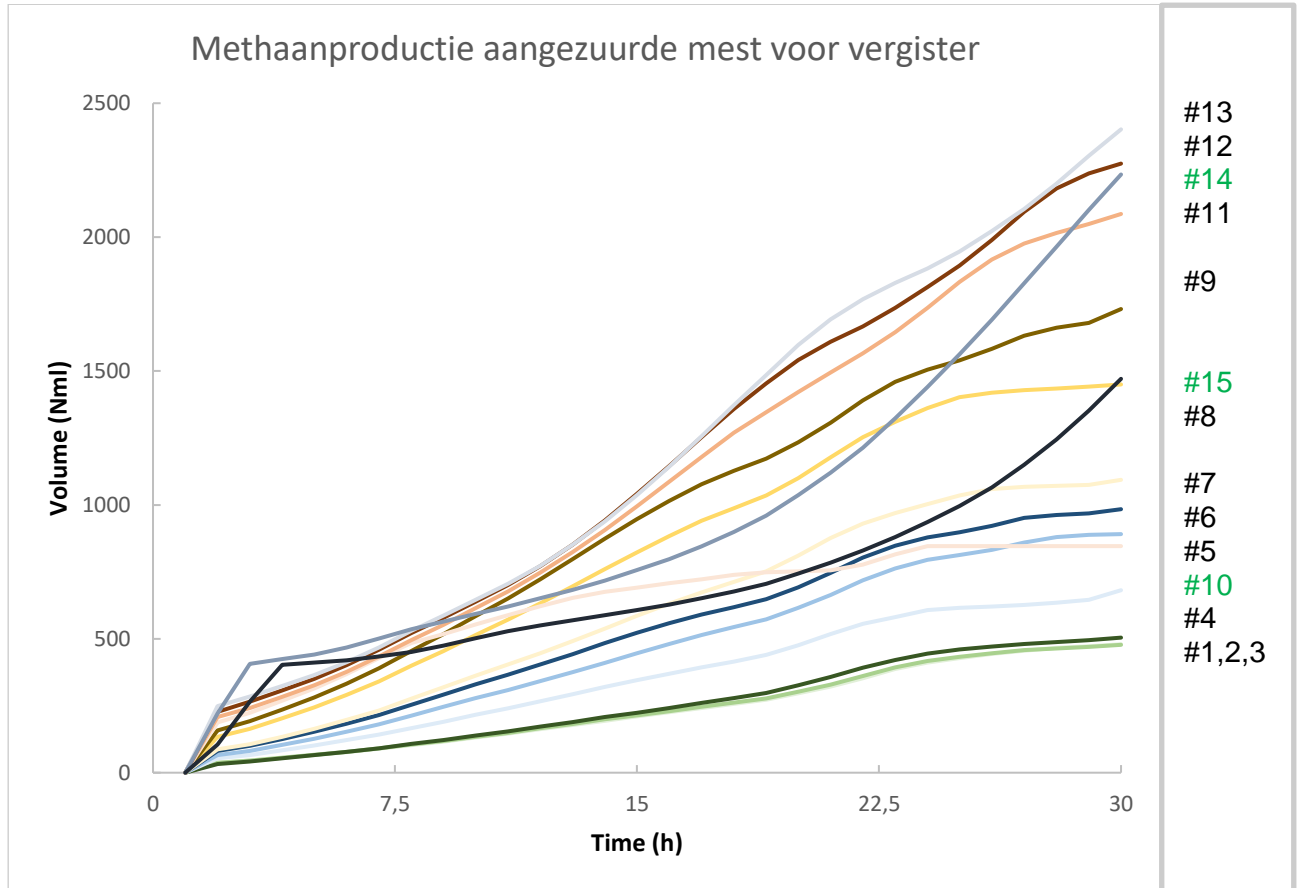
Verse aangezuurde mest 11,5% 5M mierenzuur wordt gebruikt. Oplopende organische stof belasting in het AMPTS systeem, dit wordt weergegeven als substraat/digestaat (g/g).

Gebruikte verhouding substraat/digestaat in Boerderijproef AMPTS-en is 0,25 (fles 10) met 75 gram substraat en 0,33 met 100 gram substraat (Tabel 5.1).

Tabel 5.1: Proef opzet belastbaarheidsproef

Fles #	Digestaat (g)	Substraat (g)	Water (g)	pH (-)	Substraat/Digestaat (g/g)
1	200	0	200	8,72	0,00
2	202	0	200	8,68	0,00
3	200	0	200	8,68	0,00
4	200	5	195	8,58	0,03
5	200	10	190	8,43	0,05
6	201	15	185	8,37	0,07
7	200	20	182	8,21	0,10
8	200	30	170	7,83	0,15
9	200	40	160	7,56	0,20
10	200	50	150	7,32	0,25
11	200	60	140	7,14	0,30
12	200	70	130	7,00	0,35
13	200	80	120	6,87	0,40
14	209	150	50	6,52	0,72
15	200	200	0	6,32	1,00

Resultaten:



Figuur 5.1. Methaanproductie in AMPTS bij verschillende concentraties aangezuurde mest. De nummers corresponderen met de nummers in Tabel 5.1

Uit figuur 5.1 is af te leiden dat voor de flessen met nummers 1 tot en met 13 de methaanproductie hoger ligt naarmate er meer aangezuurde mest is toegevoegd; uitzondering hierop is #10. Het lijkt er dus op dat de belasting tot en met #13 (70g aangezuurde mest en 200 gram digestaat) zonder inhibitie methaan produceert. De fles met #10 lijkt een fout in de meetreeks te zijn. Wordt de concentratie aangezuurde mest 150 of hoger, dan komt de methaanproductie niet goed op gang, echter na verloop van tijd ontstaat er een exponentiele curve waardoor waarschijnlijk het substraat uiteindelijk ook omgezet gaat worden naar biogas (#14 en #15). De hoogste concentratie substraat waarbij de methaanproductie kromme afzwakt tot een horizontale lijn is #8 (30 gram substraat en 200 gram digestaat), voor een reactor ontwerp voor vergisting van aangezuurde mest kan uitgegaan worden van deze batch-condities.

Conclusie:

Binnen 30 dagen kan de hoogste gasopbrengst verwacht worden bij 30 gram substraat per 400 gram totaal. Dit is voor vergistingstijd van 40 dagen onder batch omstandigheden. De AMPTS proeven beschreven in hoofdstuk 6 bevatten 75 gram aangezuurde mest, maar het

experiment loopt totdat de gasproductie stopt. De 75 gram substraat komt overeen met waarden rond die van fles 9,10 en 11. De verhoogde zuurconcentratie geeft geen storing in de methaanpotentiaal meting bij de eerste 30 dagen. De afvlakkende curven bij deze flessen #9, 10 en 11, zorgen voor een juiste curve voor het meten van de methaanpotentiaal over meer dagen (circa 50).

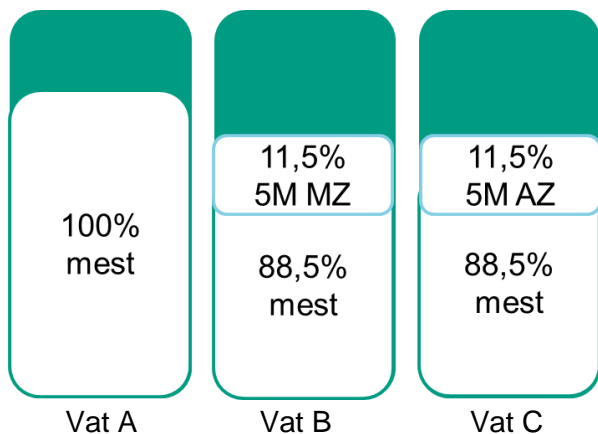
6 Hoofdproef MIDS-vergisting vaten op de boerderij

In deze proef wordt de zuurconservering getest over een periode van 5 maanden. De test is uitgevoerd met mierenzuur en azijnzuur. De hypothese is dat door zuurconservering de methaanpotentiaal niet afneemt en er minder stikstof ontsnapt t.o.v. de onaangezuurde mest (controle).

6.1 Materiaal en methoden

Proefopzet

Voor de hoofdproef van het MIDS-vergisting project werden drie 120 liter vaten gebruikt om de situatie in de mestkelder na te bootsen. De drie vaten waren elk gevuld met (a) onbehandelde mest (controle), (b) mest aangezuurd met 5M mierenzuur en (c) mest aangezuurd met 5M azijnzuur. Er is gebruik gemaakt van varkensmest uit de kelders van Bonthuis varkens. Het betreft hier vleesvarkens met een nippelsysteem in de stal. Er is voor de aanvang proef 500 liter mest uit de kelder gehaald en in een IBC opgeslagen (<24 uur). Hieruit werden de drie 120l vaten in de buitenlucht gevuld. Het zuur en de mest zijn stapsgewijs aan deze vaten toegevoegd onder continu roeren om de schuimvorming kapot te roeren. Tijdens het vullen van de vaten is het gewicht gemeten. Het controle mest vat bevatte 100 kg mest, de aangezuurde mest vaten elk 80 kg in totaal van een mengsel mest en 5M zuur in de verhouding 88.5-11.5. Zie figuur 6.1 voor een schematische weergave van de inhoud van de vaten. Zie figuur 6.2 voor de opstelling van de vaten met deksel.



Figuur 6.1. Schematische weergave van de vulling van de hoofdproef vaten op locatie. De controle mest bevat totaal 100 kg en de mengsels 80 kg. De vaten hadden een totaal volume van 120 liter.



Figuur 6.2. Vat en mixer opstelling voor het mengen van mest en zuur op locatie. Het mixen is zonder deksel uitgevoerd. De deksel heeft een ontluuchtingsbuis om gasophoping te voorkomen. Op de deksel ligt een temperatuurlogger om de temperatuur te loggen. De vaten stonden in een kapschuur op het terrein van de boerderij.

Er werd telkens na toevoeging van zuur of mest afstand gehouden om buiten bereik van de vrijkomende H_2S te blijven. Dit werd gecontroleerd door een H_2S detector te dragen. Vanuit deze drie vaten werden in tijd van 5 maanden monsters genomen die geanalyseerd werden op biogaspotentiaal en stikstofgehalte.

Monstername en mest analyse

Er zijn op vijf momenten in de tijd monsters genomen van de drie vaten (Tabel 6.1). Deze monsters zijn opgestuurd naar een extern laboratorium voor meerdere analyses. Monstername vond plaats door eerst de inhoud van de vaten goed te mengen en vervolgens een monster van 1-1,5l in plastic monsterpotten met afgesloten deksel mee te nemen. Het extern laboratorium mat het volgende: Droge stof (g ds/kg); Ruw as (g RAS/kg); Organische stof (g os/kg); Stikstof (g N/kg); C/N ratio (-); Ammoniak-stikstof (g NH_3 -N/kg); Organische stikstof (g N-org/kg); Fosfor (g P/kg); Fosfaat (g P_2O_5 /kg); Kalium (g K/kg); Kali (g K_2O /kg); Magnesium (g Mg/kg); Magnesia (g MgO/kg); Natrium (g Na/kg); Natron (g Na_2O /kg);

Tabel 6.1 Monsternamen mest op locatie voor externe analyse en AMPTS experimenten.

<i>Week</i>	<i>AMPTS nummer/ BMP meting</i>	<i>Monster benaming</i>	<i>Monster datum</i>
<i>(-)</i>	<i>(#)</i>	<i>(-)</i>	<i>(dd-mm-jaar)</i>
0	1	start	3-4-2023
3	2	3 weken	25-4-2023
8	3	8 weken	31-5-2023
11	Nee	11 weken	19-6-2023
23	4	23 weken	4-9-2023

Biomethaanpotentiaal metingen met AMPTS

Vier van de vijf monsternamen zijn gebruikt voor BMP metingen (Tabel 6.1). Voor de AMPTS testen werd het AMPTS II systeem van BPC Instruments gebruikt (BPC 2022). Voor het algemene gebruik werd de handleiding van het apparaat gevolgd. Om het eindpunt van de analyse te bepalen werd de VDI 4630 criteria van minder dan 1% daggasproductie aangehouden (Holliger C et al., 2020). Het digestaat was dagvers en afkomstig van Twence locatie Zenderen.

Tabel 6.2: De initiële opzet voor de AMPTS test was als volgt:

<i>Naam</i>	<i>Digestaat</i>	<i>Uit de vaten A, B of C</i>	<i>5 M MZ</i>	<i>Kraanwater</i>
<i>(-)</i>	<i>(g)</i>	<i>(g)</i>	<i>(g)</i>	<i>(g)</i>
Digestaat	300	-	-	100
Mest controle (Vat A)	300	100 (Vat A)	-	-
Aangezuurde controle (Vat A + MZ)	300	88,5 (Vat A)	11,5	-
Mest + MZ (Vat B)	300	100 (Vat B)	-	-
Mest + AZ (Vat C)	300	100 (Vat C)	-	-

Alle monsters werden in triplo ingezet.

Door veel schuimvorming werd er bij deze AMPTS testen 75 gram (i.p.v. 100 g) mest gebruikt met 300 g digestaat (zie bijlage A voor inweeg). Dit gaf een iets grotere headspace. Om de gegevens met elkaar te kunnen vergelijken werd alle data omgerekend naar BMP.

Uitgebreide ruwe data staan in de bijlagen A.

Berekeningen

Om de berekende verwachte opbrengst van de aangezuurde mestmonsters te berekenen werden de volgende berekeningen gebruikt. Na afloop van een AMPTS-experiment worden 5 gasvolumes (methaan) uitgelezen.

V_{dig}	Geaccumuleerd biomethaan volume digestaat fles	ml
$(V_{\text{Ab}} + V_{\text{dig}})$	Geaccumuleerd biomethaan volume mix A "blanco" fles	ml
$(V_{\text{Amz}} + V_{\text{dig}})$	Geaccumuleerd biomethaan volume mix Amz fles	ml
$(V_{\text{B}} + V_{\text{dig}})$	Geaccumuleerd biomethaan volume mix B fles	ml
$(V_{\text{C}} + V_{\text{dig}})$	Geaccumuleerd biomethaan volume mix C fles	ml

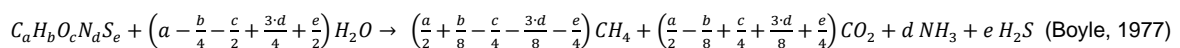
Met het geaccumuleerd biomethaanvolume en de inweeg van het digestaat kan de biomethaanpotentiaal van het digestaat worden berekend:

$$\text{BMP}_{\text{dig}} = V_{\text{dig}} / m_{\text{dig}} \quad (\text{ml} / \text{g})$$

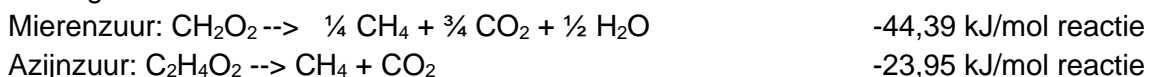
Alle methaanpotentiaal metingen bevatten digestaat. Met BMP_{dig} en m_{dig} in elke fles, kan gecorrigeerd worden voor het methaanvolume afkomstig van het digestaat. Met het geaccumuleerd biomethaan volume, de correctie voor digestaat en het gewicht van de toegevoegde hoeveelheid mix, vat A, vat B en vat C kunnen de overeenkomstige methaanpotentialen worden berekend.

$$\begin{aligned} \text{BMP}_{\text{mest}}^{\text{VATA}} &= ((V_{\text{Ab}} + V_{\text{dig}}) - \text{BMP}_{\text{dig}} * m_{\text{dig}}) / m_{\text{Ab}} && (\text{ml} / \text{g}) \\ \text{BMP}_{\text{MixA,mz}} &= ((V_{\text{Amz}} + V_{\text{dig}}) - \text{BMP}_{\text{dig}} * m_{\text{dig}}) / m_{\text{Amz}} && (\text{ml} / \text{g}) \\ \text{BMP}_{\text{B}} &= ((V_{\text{B}} + V_{\text{dig}}) - \text{BMP}_{\text{dig}} * m_{\text{dig}}) / m_{\text{B}} && (\text{ml} / \text{g}) \\ \text{BMP}_{\text{C}} &= ((V_{\text{C}} + V_{\text{dig}}) - \text{BMP}_{\text{dig}} * m_{\text{dig}}) / m_{\text{C}} && (\text{ml} / \text{g}) \end{aligned}$$

$\text{BMP}_{\text{mest}}^{\text{VATA}}$ komt overeen met de BMP van mest in vat A van het experiment. De andere BMP waarden zijn berekend als mixen van mest met zuur. Om de berekende BMP van mest te berekenen moet nog gecorrigeerd worden voor de theoretische methaanpotentiaal (TMP) van mierenzuur en azijnzuur. De toegevoegde hoeveelheden MZ en AZ geven theoretisch een



verhoging van de methaanpotentiaal. Theoretische methaanpotentiaal volgens de vergelijking Met de vergelijking van (Boyle 1977) en energieberekening via Amend and Shock (2001) zijn de volgende reacties berekend:



De reactie van mierenzuur kan ook via H₂ als intermediair verlopen:



Verdunningsfactor gewicht mest aanzuren met 11.5% 5M zuur = F = 0,885. Molair gasvolume 22,4 liter onder standaard omstandigheden:

$$\begin{array}{ll} \text{TMP}_{\text{mz}} \text{ vanuit } 11,5\% \text{ 5 M mierenzuur:} & 0,115 * 5 * 22,4 * \frac{1}{4} = 3,22 \text{ ml/g mix} \\ \text{TMP}_{\text{az}} \text{ vanuit } 11,5\% \text{ 5 M azijnzuur:} & 0,115 * 5 * 22,4 * 1 = 12,88 \text{ ml/g mix} \end{array}$$

Samengevat kan methaanpotentiaal van alleen de mest in de gemixte vaten uitgerekend worden volgens:

$$\begin{array}{ll} \text{BMP}_{\text{mest}}^{*\text{MZ}} & = (\text{BMP}_{\text{MixA,mz}} - \text{TMP}_{\text{mz}}) / 0,885 = (\text{BMP}_{\text{MixA,mz}} - 3,22) / 0,885 \quad (\text{ml / g}) \\ \text{BMP}_{\text{mest}}^{*\text{VATB}} & = (\text{BMP}_{\text{B}} - \text{TMP}_{\text{mz}}) / 0,885 = (\text{BMP}_{\text{B}} - 3,22) / 0,885 \quad (\text{ml / g}) \\ \text{BMP}_{\text{mest}}^{*\text{VATC}} & = (\text{BMP}_{\text{C}} - \text{TMP}_{\text{mz}}) / 0,885 = (\text{BMP}_{\text{C}} - 12,88) / 0,885 \quad (\text{ml / g}) \end{array}$$

Via deze vier rekenmethodes ($\text{BMP}_{\text{mest}}^{*\text{VATA}}$; $\text{BMP}_{\text{mest}}^{*\text{MZ}}$; $\text{BMP}_{\text{mest}}^{*\text{VATB}}$; $\text{BMP}_{\text{mest}}^{*\text{VATC}}$) wordt de methaanpotentiaal in mest berekend gedurende een periode van 5 maanden en 4 BMP meetpunten. Verschillen in waarden worden in de discussie opgenomen. Tevens kunnen de waarden van $\text{BMP}_{\text{MixA,mz}}$ en BMP_{B} direct met elkaar vergeleken worden, omdat dezelfde correcties voor mierenzuur plaatsvinden. Het verschil in $\text{BMP}_{\text{MixA,mz}}$ en BMP_{B} is een tweede rekenmethode van de mestconservering.

Foutendiscussie:

De BMP meting is in triplo. Is er binnen de triplo een afwijking van meer dan 10% t.o.v. het gemiddelde, dan wordt de meting met de grootste afwijking uit de berekening gehaald en met de overige metingen een duplo berekening ingezet. De 5 metingen die niet voldoen zijn in rood aangegeven in bijlage A. De 5 berekende BMP duplo waarde hebben een foutenmarge van minder dan 4%.

6.2 Resultaten en discussie

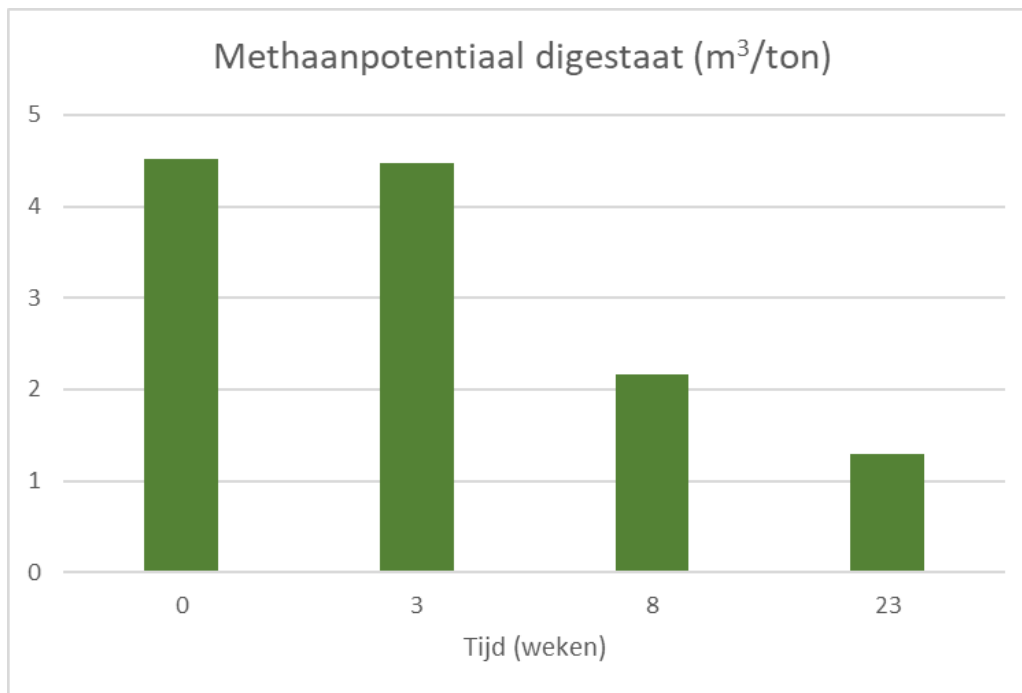
Resultaten op locatie en proefopzet

Het 5M mierenzuur werd toegevoegd met een gewichtstoename van 10 naar 15 kg en van 40,0 naar 44,2 kg van de 80 kg totaal toegevoegd. Het 5M azijnzuur werd toegevoegd bij een gewichtstoename van 27,5-36,5 kilo van de totaal 80 kg.

6.2.1 Resultaten biogaspotentiaal AMPTS-metingen:

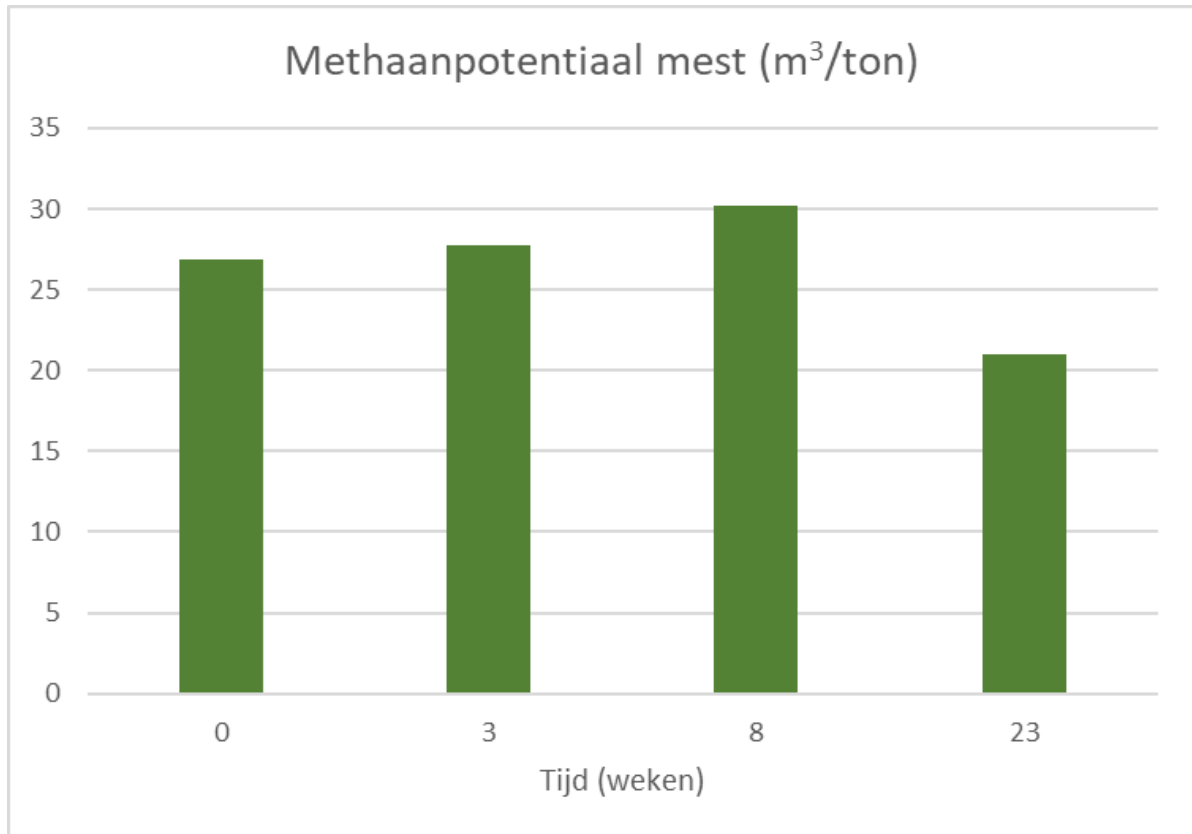
Digestaat en Controle mest

Van het dagverse digestaat is bij elk meetmoment de methaanpotentiaal, eind-pH en de headspace kwalitatief bepaald. De resultaten zijn weergegeven in de samengestelde figuur 6.3.



Figuur 6.3. Methaanpotentiaal van digestaat (BMP_{dig}). Metingen 0, 3 en 23 weken in triplo. Meting week 8 in duplo met 4% afwijking t.o.v. het gemiddelde.

De methaanpotentiaal van het gebruikte digestaat neemt af gedurende de looptijd van het experiment. De pH-waarde is vrij stabiel met 8,43 op t=0, 8,57 op t=3 en 8,53 op t=23. Vooral nog is er geen verklaring voor de afname in methaanpotentiaal. De meting met de AMPTS op t=0, t=3 en t=23 geven mooie triplo waarden. Het verschil in BMP-waarden voor het digestaat kan verklaard worden door operationele condities bij de vergister op moment van monsternamen (data en oorzaak zijn niet openbaar).



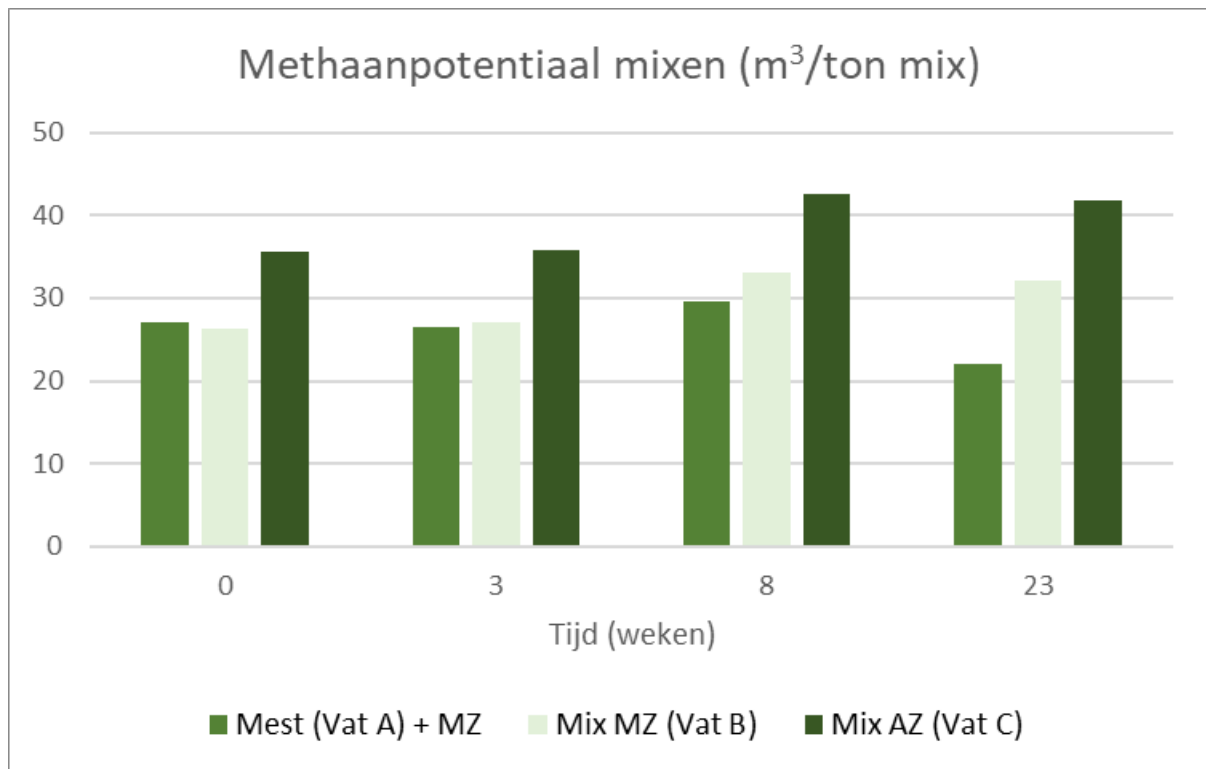
Figuur 6.4. Methaanpotentiaal van "Vat A"; de Blanco mest (BMP_{mest}^{*VATA}). Metingen week 8 en 23 in triplo. Meting week 0 en 3 in duplo met <1% en 1% afwijking t.o.v. het gemiddelde.

Van de controle blanco mest uit vat A zijn ook de methaanpotentialen gemeten (figuur 6.4) en bij de start van het experiment was deze $27 \text{ m}^3/\text{t}$. In de weken 3 en 8 is een hogere potentiaal gemeten van 28 en $30 \text{ m}^3/\text{t}$, het is niet helemaal duidelijk waarom de methaan potentiaal oploopt in deze 8 weken. Voor de methaanpotentiaal metingen is een fout <10% acceptabel (aangenomen in ons experiment). Gemiddeld is de methaanpotentiaal over de metingen op $t=0, 3$ en 8 weken, $28,3 \text{ m}^3/\text{t}$. Het verschil tussen de metingen 0 en 8 is kleiner dan 10%. Eventueel heeft het mengen en opzetten van mest tijdens de proef op de boerderij relatief veel lucht in de mest gebracht en heeft dit een effect op de methaanpotentiaal gehad, of deze gestabiliseerd. De toename van de methaanpotentiaal in de weken 3 en 8 t.o.v. de start is ook waargenomen bij de BMP van de mixen met zuur (Vat B en Vat C).

De BMP_{mest}^{*VATA} op $t=23$ weken is duidelijk een stuk lager en is afgerond $21 \text{ m}^3/\text{t}$. Dit komt overeen met de theorie dat methaan uit de mest ontsnapt tijdens de normale opslag zonder conserveringsmethode.

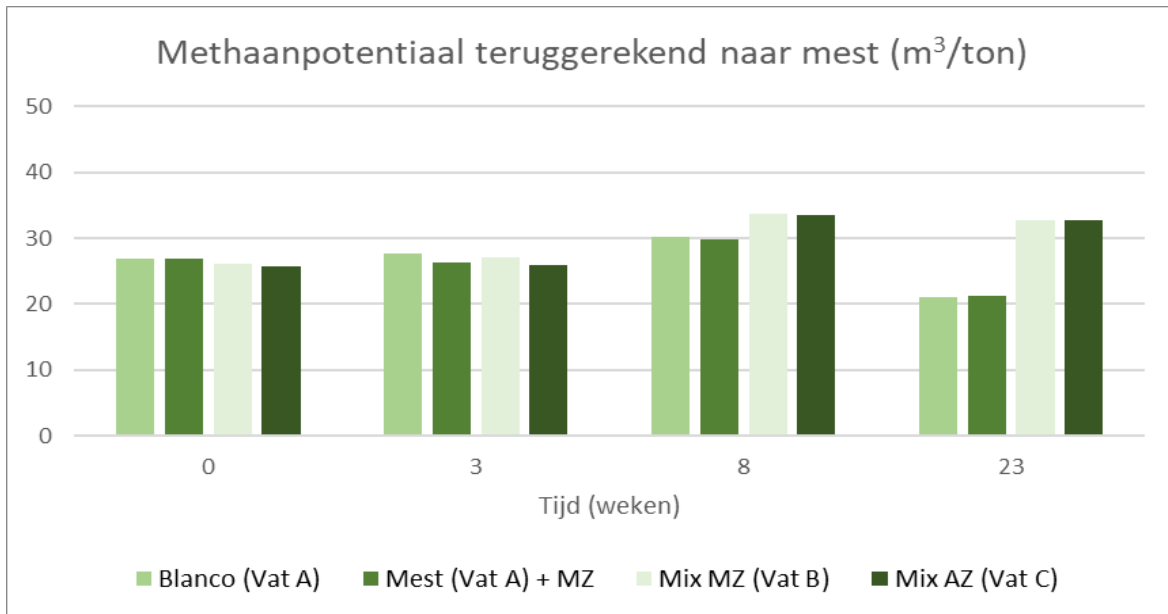
Mierenzuur en Azijnzuur

De methaanpotentialen voor de mixen zijn weergegeven in de figuur 6.5. Bij de eerste drie meetmomenten is ook een toename van de methaanpotentiaal gemeten. De afwijking is minder dan 10% voor de mix met Vat A, overeenkomstig met blanco mest (figuur 6.4). Voor de methaanpotentialen met Mix MZ en Mix AZ is deze toename meer dan 10%. D.w.z. dat d.m.v. zuurconservering van de mestpotentiaal de afwijking in Vat B en Vat C groter is. De trend voor de toename in methaanpotentiaal in de weken 0, 3 en 8 is onduidelijk.



Figuur 6.5. Methaan potentiaal van de mixen. Dit zijn de gemeten methaanpotentialen op de AMPTS en gecorrigeerd voor de methaanpotentiaal van het digestaat, maar nog niet gecorrigeerd voor de methaanpotentiaal van het zuur. De potentiaal is afkomstig van de mix met mest en het zuur. $BMP_{MixA,mz}$; BMP_B ; BMP_C . (Metingen in duplo: $BMP_{MixA,mz}$ week 0 (2% afwijking); BMP_B week 3 (<1% afwijking); BMP_C week 23 (1% afwijking))

Bij de methaanpotentiaalmetingen op tijdstip 23 weken is duidelijk een afname gemeten in methaanpotentiaal van de verse mix Vat A met MZ. Dit overeenkomstig met de afname van Vat A in figuur 6.4. De vaten B en C met aangezuurde mest behouden de methaanpotentiaal, geen duidelijke afname is waargenomen (figuur 6.5).



Figuur 6.6 Berekende methaanpotentiaal van de mest in de blanco en via de verschillende mixen. De methaanpotentialen zijn gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheden zuur.

Een deel van de methaanpotentiaal in de AMPTS-flessen wordt veroorzaakt door MZ en AZ. Hiervoor is teruggerekend en de potentiaal is vergeleken met methaanpotentiaal van mest (figuur 6.6). Duidelijk is te zien dat van de blanco mest de methaanpotentiaal is verminderd en dat het zuur de methaanpotentiaal conserveert, vergelijk vat A met vat B en C op 23 weken in figuur 6.6.

Een alternatieve rekenmethode was om Vat B, de op de boerderij gemixte mest met mierenzuur te vergelijken met Vat A mest waarbij voor het inzetten van de AMPTS mierenzuur is toegevoegd. Deze methode resulteert in methaanpotentiaal waarbij mierenzuur aanwezig is, beiden zijn direct vergelijkbaar. Via deze meetmethode neemt het verschil in methaanpotentiaal toe in de weken 0, 3, 8 en 23 met respectievelijk -0,59; 0,77; 3,23 en 10,90 als methaanpotentiaal in m³ per ton mest. Op grond van de methaanpotentiaal metingen is aangetoond dat zuurinhibitie met mierenzuur en azijnzuur mogelijk is. Volgens de literatuur is door het aanzuren van mest 61 tot 98% methaanreductie haalbaar (Harmsen et al., 2023). In Vat A en Vat B is met MZ en AZ helemaal geen afname in BMP waargenomen en is de methaanreductie emissie in de hogere range.

Headspace

Op t=23 weken is een headspace analyse uitgevoerd. Het doel van de analyse was om methaan te analyseren. De deksel was van het vat opgetild en met gaslangen en de meter is een samenstelling gemeten van de headspace (en een beetje lucht), Tabel 6.3.

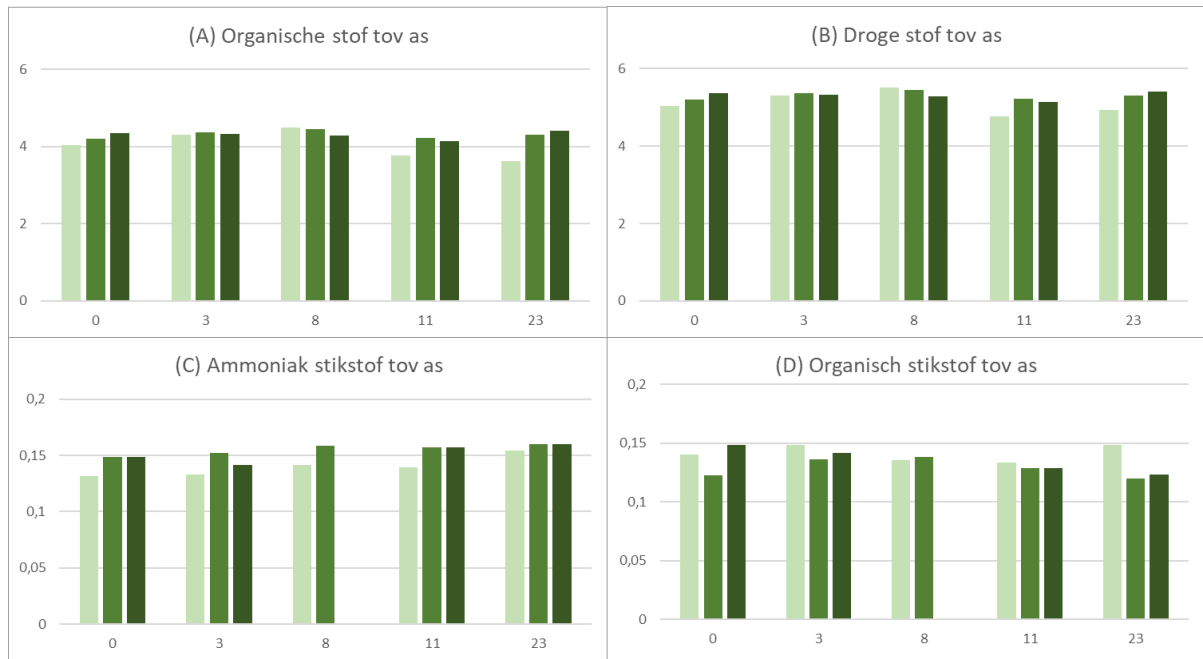
Tabel 6.3: Screening van de headspace op 23 weken

Monster (-)	CH ₄ %	CO ₂ %	O ₂ %	H ₂ ppm	CO ppm	H ₂ S ppm	Overig %
Controle mest (Vat A)	17,1	21,1	11,8	0	1	2	50,1
Mest MZ (Vat B)	0,0	0,2	19,5	1	1	2	80,2
Mest AZ (Vat C)	0,0	1,0	19,5	1	1	2	79,5
Lucht	0,0	0,1	20,5	0	0	0	79,4

6.2.2 Resultaten labonderzoek extern

De resultaten van de externe labanalyses op de tijdstippen, 0, 3, 8, 11 en 23 weken zijn weergegeven in bijlage C en de belangrijkste gegevens in figuur 6.7. Omdat de meetgegevens erg schommelde is aangenomen dat de monsternamen deze schommelingen veroorzaakten. D.w.z. ondanks de menging van de vaten voorafgaande aan de monsternamen is er heterogeniteit ontstaan, bijvoorbeeld de droge korst die ontstaan is in vat A. Daarom zijn de gemeten waarden vergeleken met de as-waarde van de monsters (figuur 6.7). Verder is de mest in de vaten B en C door toevoegen van zuur verdund. Vanwege de verdunningsfactor zijn de labwaarden vergeleken t.o.v. de gemeten as.

DO _{as}	Gram droge stof per gram as	g/g
ORG _{as}	Gram organische stof per gram as	g/g
N-ORG _{as}	N-gram organische stikstof per gram as	g/g
N-Amm _{as}	N-gram ammoniak stikstof per gram as	g/g



Figuur 6.7 Laboratoriumwaarden t.o.v. de gemeten aswaarden (A) organische stof, (B) droge stof, (C) ammoniakale stikstof en (D) organische stikstof. Linker staaf (Vat A), midden staaf (Vat B; mix met MZ), rechter staaf (Vat C; mix met AZ). X-as vertegenwoordigt de weeknummers.

De droge stof en de organisch stof t.o.v. de hoeveelheid as lijkt te zijn afgenomen in week 11 en 23 t.o.v. week 0, 3 en 8 (figuur 6.7A en 6.7B). Dit is overeenkomstig met de metingen van de AMPTS waar een lagere BMP waarde wordt berekend bij Vat A op t=23 weken.

De hoeveelheid Ammoniakale stikstof neemt niet af. Dit is volgens verwachting dat het zuur de ammoniak vasthoudt door de lagere pH. Bij t=23 weken is het organische stikstof t.o.v. de as in Vat A relatief hoger vergeleken met het organische stikstof t.o.v. de as vergeleken in de vaten B en C. Er is geen verklaring voor deze organische stikstof meting in de blanco tov de vaten B en C.

In grafiek 6.7 zijn de laboratoriumwaarden berekend t.o.v. as. Ook is geprobeerd om de metingen uit te zetten tegen andere waarden zoals K, Mg of Na. Dit leverde ook geen extra duidelijke trend op in de metingen.

De stikstofwaarden in de blanco mest (vat A) lijken niet afgenomen tijdens de proef, ook niet bij de aangezuurde vaten B en C. Het organische gehalte en drogestof gehalte in Vat A zijn duidelijk een stuk lager bij de weken 11 en 23. De labresultaten van het lab vertonen een relatief grote spreiding, waardoor er geen duidelijke trend waarneembaar is. Waarschijnlijk worden de onzekerheden veroorzaakt door de bemonstering (volume en vaste delen in de mest).

6.3 Conclusie

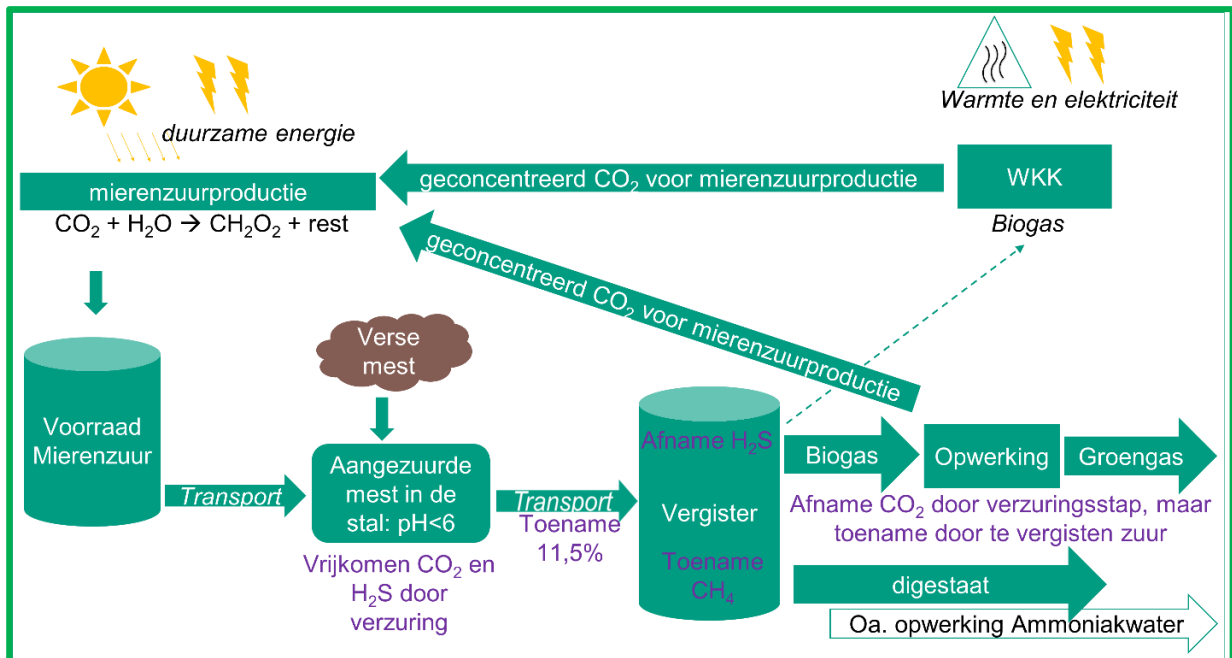
Het BMP van de varkensmest zonder zuur is in 23 weken afgenomen van 27 m³/t naar 21 m³/t. Het BMP van de aangezuurde mest met MZ of AZ (vat B en C) neemt niet af, en neemt zelf lichtelijk toe. Door de BMP resultaten van week 23 vat A met op het lab toegevoegd zuur te vergelijken met de BMP van vat B (op de boerderij toegevoegd zuur) kan ook geconcludeerd worden dat de toevoeging van mierenzuur in tijd de mest conserveert en het BMP behoud.

Uit de analyses van de mest van het externe laboratorium zijn door de grote spreiding geen goede conclusies te trekken.

7 Procesdiagram en wetgeving gebruik zuur in de stal

Processchema

Het toevoegen van 11,5% 5M mierenzuur zorgt voor een conservering van de mest op basis van de gemeten pH (hoofdstuk 6). Uitgaande van deze 11,5 % verhouding betekent dit het volgende in het totale processchema: De mestkelder of ander mestopslag systeem heeft minder capaciteit om mest op te slaan, de afname is logischerwijs 11,5% van het volume. Voor transport van het boerenerf af betekent dit dus ook een toename van 11,5% in transportbewegingen voor mestafvoer. Verder dient op de boerderij ruimte te zijn voor het mengen van de mest, bij mengen van de mest is ongeveer 4x zoveel ruimte nodig om de schuimvorming op te vangen. Een oplossing voor het schuimvolume is de menging te doseren, of gebruik te maken van antischuimmiddel.



Figuur 7.1. Overzicht van de aanpassingen van het hele proces met in paars de impact van dit onderzoek. Door verdunning 11,5% meer transportbeweging van het boerenerf af, opvang mogelijkheden H₂S en CO₂ door mengen van de mest op locatie, verhoogde concentratie CO₂ in het biogas door het te vergisten zuur met daarbij juist een afname CO₂ door vrijkomen CO₂ tijdens het verzuren van de mest. Totaal meet CH₄ en minder H₂S tijdens het vergisten.

Uit de t=0 meting blijkt dat de hoeveelheid methaan uit mest ongeveer gelijk is aan de methaanpotentiaal uit 5M mierenzuur. De methaanpotentiaal van mest of aangezuurde mest is daardoor ook ongeveer gelijk. De hoeveelheid CO₂ uit mierenzuur is 75 (%v/v). Indien de originele gascompositie 65% methaan en 35% CO₂ zou zijn geweest, dan zou door de toevoeging en omzetting van het mierenzuur naar biogas de samenstelling ongeveer 5% schuiven en 60% methaan en 40% CO₂ ontstaan. Voor de verdere opwerking van het biogas zijn dan aanpassingen nodig in de downstream processing, of bij direct gebruik van het biogas zou eventueel ketel of motoraanpassingen nodig zijn. De CO₂ afvang capaciteit moet

omhoog. Daartegenover staat dat tijdens het mixen van mest met zuur op de boerderij al veel CO₂ vrijkomt. CO₂ kan ook afgevangen worden op de boerderij. Dit geldt ook voor het eventueel vrijgekomen H₂S, dat op de boerderij al kan worden verwerkt. Zie figuur 7.1 voor veranderingen in de hele keten van mest tot biogasproductie via mierenzuur.

In batchexperiment blijkt dat bij 30g aangezuurde mest (totaal van 400; ongeveer 15%), ongeveer na 30 dagen de aangezuurde mest is vergist. Momenteel heeft de vergister bij Twence een verblijftijd van ongeveer 25 dagen, dit betekent dat 4% aangezuurde mest zou worden toegevoegd aan de vergister. Op grond van de belastbaarheidsproef is geen remming van het zuur te verwachten bij deze huidige verblijftijd.

De kosten voor mierenzuur t.o.v. andere organische zuren zijn relatief laag, (Puente-Rodríguez et al., 2022). Zwavelzuur is economisch ook aantrekkelijk, maar door het toevoegen van zwavel moet meer H₂S ontzwaveld worden bij de productie van biogas.

De 11,6 m³ vermeden methaanuitstoot komt overeen met 7,7 kg methaan. Dit komt overeen met circa 200 kg CO₂-equivalent per ton mest (op basis van GWP100 25 kg CO₂-equivalent, CBS-2019)). Bij het gebruik van aanzuren met citroenzuur kan een netto reductie worden bereikt van 107 kg CO₂-equivalent per ton varkensmest (Im et al., 2021). Met netto wordt hier bedoeld dat de CO₂-uitstoot voor de productie van citroenzuur is meegerekend. Het proces met mierenzuur heeft als voordeel dat bij de productie geen CO₂ ontstaat.

Veiligheid en praktische uitvoering mest mengen met zuur

Het mengen van mest, met of zonder zuur, is niet zonder gevaren door gasontwikkeling. Tijdens het onderzoek zijn de volgende veiligheidspunten naar voren gekomen en dit overzicht is niet geheel compleet.

Bij het mengen van mest met zuur komt H₂S vrij. Aandachtspunten bij de praktijk zijn dan i.i.g. persoonlijke beschermingsmiddelen, waarschuwingmeter, ventilatie, open systeem om drukopbouw te voorkomen, aandacht voor afsluitbaarheid om H₂S of CO₂ af te vangen.

De belangrijkste afweging die gemaakt kan worden bij het ontwikkelen van een mengsysteem met mest is de dosering in de tijd. Het mengen van kleine hoeveelheden mest met zuur zorgt voor een gedoseerd vrijkomen van de CO₂ en H₂S. Ook is de totale schuimvorming van de mest dan minder, waardoor er minder headspace voor schuimvorming aanwezig hoeft te zijn. Diverse stallen zijn uitgerust met een mestrobot om verse mest uit de stal op te halen. Een geschikt moment van mengen van mest met zuur zou in de robot kunnen zijn, of het moment waarop de robot wordt geleegd. Ook kan dan direct maartregelen worden getroffen om de vrijgekomen gassen te wassen of te gebruiken (bijvoorbeeld van CO₂).

8 Conclusie en aanbevelingen

8.1 Conclusie

De methaanemissiereductie is circa 11,6 m³ (36%) per ton varkensmest in 23 weken d.m.v. 11,5% aanzuren met 5M mierenzuur. (conclusie op basis van figuur 6.6 en droge stof afname figuur 6.7). Tevens wordt een vergelijkbare methaanemissie reductie behaald met het aanzuren van 11,5% 5M azijnzuur, (Tabel 8.1)

Tabel 8.1: Overzicht belangrijke BMP metingen

	BMP_{mix} (m³ per m³)	11,5% BMP_{zuur} (m³ per 11,5% m³)	BMP_{mest} (m³ per m³)
(Vat A)	21,0	(-)	21,0
(Vat B)	32,1	3,2	32,6
(Vat C)	41,9	12,9	32,8

Data uit figuren 6.5 en 6.6, Correctie verdunningsfactor zuur meegerekend.

De aangezuurde mest mix produceert 32,1 en 41,9 m³ methaan per ton mix mierenzuur en azijnzuur respectievelijk, waarvan 3,2 en 12,9 m³ methaan van de zuren afkomstig (theoretische berekend). De methaanpotentiaal uit de aangezuurde mest was ongeveer 32,7 m³ en van de onbehandelde mest 21,0 m³.

De stikstofuitstoot reductie is in deze proef niet te bepalen omdat de blanco (onbehandelde mest) geen duidelijke stikstofafname toont (bijlage c en figuur 6.7).

De conservering is uitgevoerd door het toevoegen van 11,5% 5M mierenzuur en azijnzuur, voor dit experiment is aan de "veilige" conservering condities gewerkt, een optimum voor zuurconservering ligt waarschijnlijk bij het toevoegen van iets minder zuur dan 11,5%.

Het mixen van zuur met mest dient met kleine stappen uitgevoerd te worden i.v.m. gasvorming (toxisch), maar ook schuimvolume reductie.

Er is geen inhibitie te verwachten bij het toevoegen van aangezuurde mest aan de Twence vergister bij een verhouding 80 g aangezuurde mest en 200 gram digestaat (en 120 g water). Dit betekent dat er bij het toevoegen van aangezuurde mest aan de vergister (Twence) geen aanpassingen te verwachten zijn bij de huidige voedingsstrategie van de vergister om biogas te produceren.

In de hele keten, kan door het lokaal aanzuren van mest de CO₂ en de H₂S emissie toenemen op de boerderij. Dit biedt ook mogelijkheden om de CO₂ en H₂S daar ter plekke op te werken en te gebruiken.

8.2 Aanbeveling

Het mengen van zuur en mest geeft gasontwikkeling en daarmee ook het vrijkomen van H_2S . Een gecontroleerd mengsysteem voor mest met zuur kan ook zorgen voor een afname van H_2S in de hele keten, daarmee kan ook bespaard worden op H_2S verwijdering tijdens het biogasproductieproces.

Om de transportbewegingen van de boerderij af te verminderen kan er gewerkt worden met een geconcentreerdere zuuroplossing in plaats van de 5M.

Dit experiment is eenmalig uitgevoerd. Hierdoor ontbreekt een lange termijn experiment waarbij moet worden nagegaan of de mogelijkheid bestaat dat m.o. kunnen aanpassen op de verzuurde mest. Hierbij kan een bepaalde microbiologische cultuur ontstaan die tegen het zuur bestendig kan zijn. Voor experimenten in de stal moet dit uitgesloten worden.

Het toevoegen van zuur aan mest en vervolgens vergisten is vrij nieuwe, hierdoor is het niet helemaal bekend hoe en wat mogelijk is qua wetgeving en de mogelijkheden van het toepassen van zuur in de stal. Eventueel kan de menging van mest in een tank buiten de stal plaatsvinden.

Het project is uitgevoerd met varkensmest, een herhaling met rundermest is nodig om ook daar de vermeden emissie te bepalen. Een aanvulling daarop zijn de experimenten van Deru waarbij aanzurings-experiment van dikke en dunne fracties resulteerde in verschillende resultaten betreft emissiereductie, (Deru et al., 2023). Naast mestsoorten is onderzoek naar mestfracties interessant om methaan of stikstof emissie te reduceren.

Het aanzuren van mest biedt ook de mogelijkheid om mest te conserveren voor langere tijd en pas om te zetten naar biogas als de vraag hoog is. Hiermee kan deze technologie inspelen op fluctuaties in het gasnetwerk of lokale biogasnetwerken (d.w.z. een kleinere gasbuffer is nodig).

Het toevoegen van mierenzuur kan worden vergeleken met andere additieven ter voorkoming van methaan en stikstofemissie. Voorbeelden van deze additieven zijn calcium cyanamide ($CaCN_2$) (Holtkamp et al., 2023) en zwavelzuur (Puente-Rodríguez et al., 2022)

9 Literatuurlijst

Amend, J. P., & Shock, E. L. (2001). Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria. *FEMS microbiology reviews*, 25(2), 175-243.

BEON (2016). Greendal Vergisting Dalfsen, DE NIEUWE MANIER VAN CO-VERGISTEN
<https://www.stichtingbeon.nl/wp-content/uploads/2016/10/Informatie-Greendal-vergisting-Dalfsen.pdf>

Boyle, W. C. (1977). Energy recovery from sanitary landfills-a review. In *Microbial energy conversion* (pp. 119-138). Pergamon.

BPC 2022, Release History Version 3.3.2, February 2022 https://bpcinstruments.com/wp-content/uploads/2022/02/2022_AMPTS-II-and-AMPTS-II-Light-Manual.pdf

CBS, 2019, central bureau voor de statistiek, <https://www.cbs.nl/nl-nl/nieuws/2020/19/uitstoot-broeikasgassen-3-procent-lager-in-2019/CO2-equivalent>

de Buisonjé, F. E., & Verheijen, R. (2014). Drijfmest verliest snel zijn waarde voor biogas. *V-focus*, 11(2), 20-21.

Dalby, F. R., Guldborg, L. B., Feilberg, A., & Kofoed, M. V. (2022). Reducing greenhouse gas emissions from pig slurry by acidification with organic and inorganic acids. *PloS one*, 17(5), e0267693.

Deru, J., van Rotterdam, D., el Mahdi, J., de Stigter, J., & Beek, J. (2023). Ammoniak en broeikasgasemissies van gescheiden mestfracties in een incubatie experiment. Louis Bolk Instituut.

Harmsen, M., Tabak, C., Höglund-Isaksson, L., Humpenöder, F., Purohit, P., & van Vuuren, D. (2023). Uncertainty in non-CO₂ greenhouse gas mitigation contributes to ambiguity in global climate policy feasibility. *Nature Communications*, 14(1), 2949.

Holtkamp, F., Clemens, J., & Trimborn, M. (2023). Calcium cyanamide reduces methane and other trace gases during long-term storage of dairy cattle and fattening pig slurry. *Waste Management*, 161, 61-71.

Im, S., Mostafa, A., & Kim, D. H. (2021). Use of citric acid for reducing CH₄ and H₂S emissions during storage of pig slurry and increasing biogas production: Lab-and pilot-scale test, and assessment. *Science of the Total Environment*, 753, 142080.

NOABER 2022, Eindrapportage NOABER 2022,

<https://www.saxion.nl/binaries/content/assets/onderzoek/areas--living/duurzame-energievoorziening/20210887-projecteindrapport-voor-externen-digitaal.pdf>

https://rvs.rivm.nl/sites/default/files/2018-05/Mierenzuur_IVW_2017.pdf

P2FA 2019; Power to Formic Acid (P2FA) “Van elektriciteit naar mierenzuur”; Openbaar eindrapport, 29 oktober 2019

<https://projecten.topsectorenergie.nl/storage/app/uploads/public/604/5e3/96b/6045e396b76b7115969386.pdf>

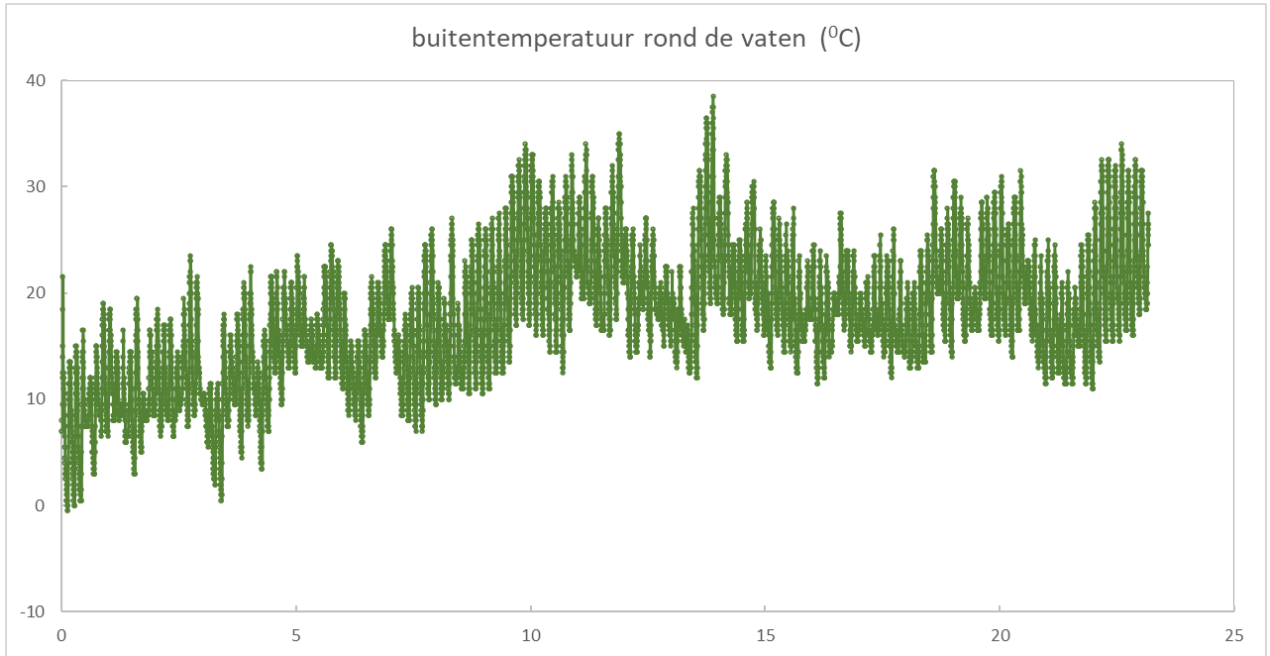
Puente-Rodríguez, D., Gollenbeek, L., Verdoes, N., & Bos, A. P. (2022). *Perspectief van het aanzuren van mest in Nederland om methaan-en ammoniakemissie te reduceren* (No. 1375). Wageningen Livestock Research.

Saxion 2021, “Beter boeren met Biogashubs” Pagina 23-25;

<https://www.saxion.nl/binaries/content/assets/onderzoek/areas--living/duurzame-energievoorziening/20210887-projecteindrapport-voor-externen-digitaal.pdf>

VDI 2020: Holliger, C., De Laclos, F., Hafner, S. D., Koch, K., Astals, S., Alves, M., ... & Wierinck, I. (2020). Requirements for measurement and validation of biochemical methane potential (BMP): Standard BMP Methods document 100, version 1.8.

Bijlage A5 Algemene gegevens



De startdatum is 3 april 2023.

Tabel A5: Overzicht BMP metingen mixen en omgerekend naar mest

BMP (ml / g)								
Week	Digestaat	VatA	VatA+MZ	VatB	VatC	Mestgedeelte Vat A + MZ	Mestgedeelte VatB	Mestgedeelte VatC
1	4,5	26,8	27,1	26,4	35,7	27,0	26,2	25,8
3	4,5	27,7	26,6	27,2	35,8	26,4	27,0	25,9
8	2,2	30,2	29,6	33,1	42,5	29,8	33,7	33,5
22	1,3	21,0	22,0	32,1	41,9	21,2	32,6	32,8
	TMP MZ	3,22	ml/g		rood in duplo			
	TMP AZ	12,88	ml/g					

Bijlage B Foto-impressie en waarnemingen van het hoofdexperiment



De vaten bij aanvang van het experiment, de ontluchtingspijp zit op de deksel.

Bij t =start (3 april 2023). De vaten zijn in de open lucht gevuld en gemengd met zuur, daarna zijn ze in de kapschuur geplaatst. De mest met zuur tonnen is 80% van de geplande hoeveelheid gevuld vanwege de schuimvorming. Er was geen 100% vertrouwen dat het zuurmengsel in het vat zou passen zonder overstromingen. De pH van beiden mest met zuur vaten lag ruim onder de pH 6 dus er is geen extra zuur toegevoegd. De H_2S pieper was een goede waarschuwing wanneer er nog te veel gas rond het vat hing, en mede hierdoor is de proef veilig uitgevoerd.



Bovenaanzicht bij $t = 3$ weken, van links naar rechts de vaten A,B en C voor menging voor monstername.

Bij $t = 3$ weken was de pH van de inhoud van de vaten A, B en C, 7.31, 4.65 en 5.04 respectievelijk. Zie hier boven foto's van de tonnen voor monstername. De controle mest had een laag er bovenop met schimmelvorming, de aangezuurde vaten een dunnere vloeistoflaag. Voorafgaande aan de monstername zijn de vaten doorgeroerd. Alleen bij monsternames is telkens de pH gemeten, om de omstandigheden van een mestkelder het best te simuleren en dus niet continue te roeren. De aangezuurde vaten hadden eerder wat drijvend organisch materiaal dan een echte korst. De controle mest was echt een dikkere laag van 2-3 cm dik.



Bovenaanzicht bij t = 8 weken, van links naar rechts de vaten A,B en C voorafgaande menging monstername.

Bij t=8 weken was de pH van de inhoud van de vaten A,B en C, 7.41, 4.78 en 5.07 respectievelijk. De vaten met zuur (B en C) hebben een duidelijke waterige laag bovenop met daaronder de mest laag. De controle mest (A) bevat geen duidelijke bezinking, en heeft net als bij de vorige monstername een duidelijke laag schimmel. Ook bevinden zich ondertussen veel maden bij deze mest. Er is geen H₂S gedetecteerd bij het roeren van de aangezuurde mest vaten, bij het controle vat is er enkele keren afstand genomen, omdat de gemeten H₂S concentratie opliep (hoogst gemeten 15,8 ppm).



Vat A op t=11 weken . Links voor het roeren. Rechts, tijdens/na het roeren.



Vat B (mest met mierenzuur) op t=11 weken . Links voor het roeren en rechts na het roeren.



Vat C (mest met azijnzuur) op t=11 weken . Links voor het roeren en rechts na het roeren.

Op t=11 weken 20-6 is een monstername genomen voor lab analyses (geen biogaspotentiaal meting). Voor het roeren is een laag schimmel zichtbaar op vat A. Relatief grote gasbellen zichtbaar die kapot breken. Na roeren veel belletjes, de H₂S pieper gaf regelmatig hoog alarm 15+ ppm. Bij vat B, de mix met mierenzuur, is de gemeten H₂S concentratie tijdens het roeren slechts 1,8-3,4 ppm. Bij vat C, de mix met azijnzuur, is de gemeten H₂S concentratie tijdens het roeren slechts 0,8-1,5 ppm.



De mestvaten bij t=23 weken. Links vat A met alleen mest. Midden vat B met mierenzuur en mest. Rechts vat C met mest en azijnzuur.

Bij t=23 weken, heeft de controle mest geen vocht aan de binnenkant van de deksel, geen korst maar een schuimlaag en is er geen H₂S meer bij het roeren. Bij de vaten met mierenzuur en azijnzuur is vocht aangetroffen aan de binnenkant van de deksel. Beiden vaten hadden geen schuimlaag, maar een waterige laag bovenop. Alleen bij het vat met mierenzuur is tijdens het roeren max 1.5 ppm H₂S gemeten.



Op 27-11-2023 zijn de vaten opgeruimd. Links vat A met alleen mest. Midden vat B met mierenzuur en mest. Rechts vat C met mest en azijnzuur.

Tabel B1: Korte screening headspace

Gassamenstelling	% Ch4	% Co2	% O2	ppm H2	ppm Co	ppm H2s	% Bal
A	2	3,7	21	0	0	0	73,3
B	0	0,1	21,7	0	0	0	78,2
C	0	0,1	21,7	0	0	0	78,2

Op 27-11 is kort de headspace van de vaten gemeten. Verhoogde CO₂ concentratie bij het onaangezuurde vat, tevens ook methaan bij het onaangezuurde vat. Geen methaan gedetecteerd bij de aangezuurde vaten B en C. De overgebleven inhoud van de vaten waren: Vat A 88,5 kg; Vat B 73,0 kg; Vat C 72,7 kg. De berekende monsternamen bedroeg dus 11,5 kg, 7,0 kg en 7,3 kg. De geschatte monsternamen voor de 5 meetpunten was 8, 5, en 5 kg.

Bijlage C: Resultaten labanalyses

Controle Mest	Droge stof g ds/kg	Ruw as g RAS/kg	Organisch gos/kg	Stikstof g N/kg	C/N ratië	Ammoniaal g NH ₃ -N/kg	Organisch g N-org/kg	Fosfor g P/kg	Fosfaat g P ₂ O ₅ /kg	Kalium g K/kg	Kali g K ₂ O/kg	Magnesium g Mg/kg	Magnesia g MgO/kg	Natrium g Na/kg	Natron g Na ₂ O/kg
3-4-2023	176	35	141	9,51	7	4,6	4,9	2,09	4,79	6,3	7,6	2	3,3	2	2,7
25-4-2023	143	27	116	7,62	7	3,6	4	1,71	3,92	4,5	5,4	1,6	2,7	1,4	1,9
31-5-2023	187	34	153	9,39	7	4,8	4,6	2,08	4,76	5,7	6,9	1,9	3,2	1,8	2,4
19-6-2023	157	33	124	9,03	6	4,6	4,4	1,96	4,49	5,9	7,1	1,9	3,2	1,9	2,6
5-9-2023	163	36	127	9,99	6	5,1	4,9	2,16	4,95	6,2	7,5	2	3,3	1,9	2,6
Mest MZ	Droge stof g ds/kg	Ruw as g RAS/kg	Organisch gos/kg	Stikstof g N/kg	C/N ratië	Ammoniaal g NH₃-N/kg	Organisch g N-org/kg	Fosfor g P/kg	Fosfaat g P₂O₅/kg	Kalium g K/kg	Kali g K₂O/kg	Magnesium g Mg/kg	Magnesia g MgO/kg	Natrium g Na/kg	Natron g Na₂O/kg
3-4-2023	161	31	130	8,43	7	4,6	3,8	1,97	4,51	5,7	6,9	1,9	3,2	1,8	2,4
25-4-2023	134	25	109	7,22	7	3,8	3,4	1,58	3,62	4,4	5,3	1,5	2,5	1,4	1,9
31-5-2023	158	29	129	8,55	7	4,6	4	1,87	4,28	5,1	6,1	1,7	2,8	1,6	2,2
19-6-2023	146	28	118	8,03	7	4,4	3,6	1,74	3,98	5,3	6,4	1,7	2,8	1,7	2,3
5-9-2023	159	30	129	8,36	7	4,8	3,6	1,71	3,92	5,5	6,6	1,8	3	1,7	2,3
Mest AZ	Droge stof g ds/kg	Ruw as g RAS/kg	Organisch gos/kg	Stikstof g N/kg	C/N ratië	Ammoniaal g NH₃-N/kg	Organisch g N-org/kg	Fosfor g P/kg	Fosfaat g P₂O₅/kg	Kalium g K/kg	Kali g K₂O/kg	Magnesium g Mg/kg	Magnesia g MgO/kg	Natrium g Na/kg	Natron g Na₂O/kg
3-4-2023	166	31	135	9,2	7	4,6	4,6	1,93	4,42	6,4	7,7	2,1	3,5	2	2,7
25-4-2023	128	24	104	6,8	7	3,4	3,4	1,41	3,23	4	4,8	1,4	2,3	1,3	1,8
31-5-2023	164	31	133	8,73	7	4,4	3,4	1,87	4,28	5,2	6,3	1,7	2,8	1,6	2,2
19-6-2023	144	28	116	8,04	6	4,4	3,6	1,6	3,66	5,2	6,3	1,8	3	1,7	2,3
5-9-2023	162	30	132	8,46	7	4,8	3,7	1,83	4,19	5,5	6,6	1,8	3	1,7	2,3

Gele arcering, labresultaten ontbreken; geen resultaten ontvangen