



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Tørring og pelletering af gødning fra fosforholdige asker

Miljøprojekt nr. 1428, 2012

Titel:

Tørring og pelletering af gødning fra fosforholdige asker

Redaktion:

Anita Rye Ottosen,
Kommunekemi

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2012

ISBN nr.

978-87-92903-21-1

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 BAGGRUND	15
1.1 FOSFOR OG ANIMALSKE BIOMASSER	15
1.2 PLANTETILGÆNGELIGHED	17
2 KOMMUNEKEMIS PROCES	19
2.1 ANVENDELIGE ANIMALSKE ASKER	19
2.1.1 <i>Aske fra spildevandsslam</i>	19
2.1.2 <i>Aske fra gylle</i>	19
2.1.3 <i>Aske fra kød og benmel</i>	20
2.2 SVOVLSYRE- OG SALPETERSYREPROCESSEN	20
2.3 GØDNINGSIKSTRIENS KRAV	21
3 MATERIALER OG METODER	23
3.1 ASKER TIL RÅDIGHED	23
3.2 ANALYSEMETODER	24
3.2.1 <i>Salte og metaller</i>	24
3.2.2 <i>Vandopløselighed</i>	24
3.2.3 <i>Citratopløselighed</i>	24
3.2.4 <i>Totalkvælstof og afdampet kvælstof</i>	24
3.2.5 <i>pH i gødning</i>	24
4 PROCESOPTIMERING	25
4.1 NEDDELING AF ASKE	25
4.2 VANDINDHOLD	26
4.3 BLANDINGENS PH	26
4.4 REAKTIONSTID	27
4.5 TØRRETEMPERATUR	28
4.6 NITRØSE GASSER	29
5 PILOTFORSØG	31
5.1 AMANDUS KAHL	31
5.2 INDLEDENDE BESØG	32
5.3 FORBEREDELSE TIL PILOTFORSØG	32
5.4 PILOTFORSØG	33
5.4.1 <i>Indledende test</i>	34
5.4.2 <i>Test 1 – 8,8 % vand</i>	35
5.4.3 <i>Test 2 – 8,5 % vand</i>	35
5.4.4 <i>Test 3 – 7 % vand</i>	36
5.4.5 <i>Test 4 – 5 % vand</i>	36
5.4.6 <i>Konklusion</i>	37
6 SLUTPRODUKTET	39
6.1 ANALYSE AF GØDNINGEN	39

6.2	HYGROSKOPISKE GØDNINGSPILLER	40
6.2.1	<i>Incrust E processen</i>	40
6.2.2	<i>Indledende forsøg med stivelse</i>	41
6.3	AFDAMPNING AF NITRØSE GASSER	42
7	ANLÆGSUDLÆGNING	43
7.1	ASKEMODTAGELSE	44
7.2	PROCESANLÆG	44
7.3	TØRRINGS- OG PELLETERINGSANLÆG	44
7.3.1	<i>Tørring</i>	45
7.3.2	<i>Neddeling og befugtning</i>	45
7.3.3	<i>Pelletering</i>	46
7.4	KØLING OG PAKNING	46
7.5	ØKONOMI	46

Bilag A

Procestegning

Forord

Nærværende rapport er udført af Kommunekemi for Miljøstyrelsen, under tilskud fra Miljøeffektiv teknologi 2010, i perioden fra september 2010 til oktober 2011.

Projektets formål er at tørre og pellettere en våd gødning, med dertil hørende procesoptimering og anlægsudlægning. Der skal under hele projektet være fokus på, at den tørrede og pelletterede gødning kan overholde gødningsindustriens krav, samtidig med at tørrings- og pelletteringsanlægget er økonomisk rentabel i storskala.

Projektet er gennemført af en arbejdsgruppe på Kommunekemi med deltagelse af maskiningeniør Søren Weber Larsen, laborant Tülay Eker og kemiingeniørerne Olof Malmros og Anita Rye Ottosen.

Anita Rye Ottosen er projektleder og har skrevet rapporten på baggrund af resultater fra laboratorieforsøg udført i samarbejde med Tülay Eker, tørring og pelletteringsforsøg udført i samarbejde med Søren Weber Larsen og Amandus Kahl, samt anlægsudlægning udført af Søren Weber Larsen.

Ud over projektgruppen, består projektets faglige følgegruppe af:

Linda Bagge	Miljøstyrelsen, Jord og affald
Troels Knudsen	Plantedirektoratet, Miljø
Lars Stoumann Jensen	KU Life, Professor ved KU-Life Jordbrug og økologi, Plante- og jordvidenskab
Ole Sams Falkenberg	Dangødning, Agronom
Kjær Andreasen	DAKA, Direktør ved DAKA biodiesel
Lisbeth Ottosen	DTU, Professor ved DTU Byg
Geert Olesen	Geert Olesens Maskinfabrik, Direktør og dansk repræsentant for Amandus Kahl

Sammenfatning og konklusioner

Fra aske til gødning

Efter forbrænding af fosforholdige biomasser fås en aske, som indeholder fosfor på en form, der er svær tilgængelig for planterne. Asken egner sig derfor ikke som gødning. Der er i projektet udviklet en vådkemisk metode til behandling af udvalgte bioasker. Under den vådkemiske behandling ændres fosforens kemiske form, så den er let tilgængelig for planterne. Efterfølgende tørres og presses den våde gødning til gødningspiller, uden ændring af fosforens plantetilgængelighed.

Baggrund og formål

Fosfor er et livsnødvendigt næringsstof for alle levende organismer og forekommer naturligt i jordens mineraler og organiske stoffer. Grundstoffet findes i alle materialer med vegetabilsk og animalsk oprindelse. Affald af animalsk oprindelse (fx kød- og benmel samt husdyrgødning) har et højt fosforindhold, mens affald af vegetabilsk oprindelse (fx halm) har et lille fosforindhold.

Fosfor betragtes globalt set som en knap ressource, og det er estimeret, at de let tilgængelige forekomster opbruges i løbet af 40-100 år.

Spildevandsslam, gyllefiber samt kød- og benmel er tre forskellige biomasser med et højt fosforindhold. De 3 biomasser benyttes i stor udstrækning til gødning i landbruget, men kan også anvendes som CO₂-neutralt brændsel. Ulempen ved at anvende biomasserne som brændsel er, at fosforen efter forbrænding ikke er plantetilgængeligt, hvorfor biomassernes gødningsværdi går tabt. Det er derfor nødvendigt at udvikle teknologier, der kan udnytte biomassernes gødnings- og brændværdi bedst muligt.

Projektet er afgrænset til at omhandle tørring og pelletering af en våd gødning fremstillet ud fra fosforholdige asker, samt udarbejdelse af procesoptimering og anlægsudlægning.

Undersøgelsen

Projektperioden er delt op i 3 faser, hvor der i første fase arbejdes med procesoptimering, i anden fase laves pilotforsøg med tørring og pelletering af en våd gødning og i tredje fase udarbejdes der anlægsudlægning på processen.

Gennem procesoptimering er den optimale ”opskrift” fundet, hvorefter denne ”opskrift” er anvendt til pilotforsøg hos det tyske firma Amandus Kahl. Til slut er der udarbejdet anlægsudlægning på hele processen samt en økonomisk beregning af anlæggets tilbagebetalingstid.

Hovedkonklusioner

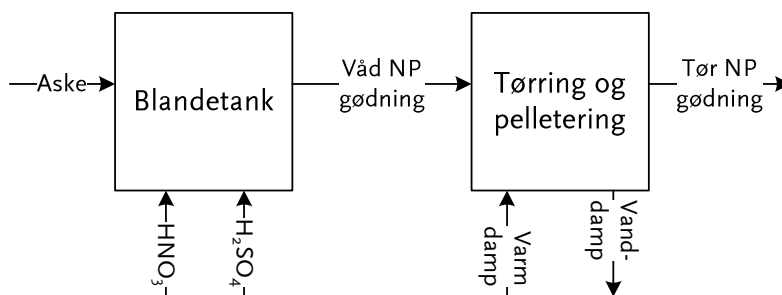
For at gødningen kan sælges til gødningsindustrien, skal dens fosfor som minimum være 70 % vand- og citratopløselig. Jo mere af gødningens fosfor der er vandopløselig, jo højere bliver gødningens handelsværdi. Derudover skal kvælstofindholdet være på minimum 5 %. Gennem procesoptimeringerne er det lykkedes at lave en gødning, der opfylder begge krav og som samtidig indeholder over 70 % vandopløselig fosfor.

Til pilotforsøgene er fremstillet 50 kg tør og neddelt gødning, som efter befugtning er pelleteret til gødningspiller, som overholder gødningsindustriens krav til både størrelse og styrke. Overraskende nok, er befugtningmargen ikke særlig stor, da der skal være mellem 5-6 % fugt i gødningen inden pelleteringen. Den lave fugtmargen skyldes, at gødningspillerne er yderst hygroskopiske.

Der er gennemført anlægsudlægning på procesanlægget og et økonomisk overslag på anlægsudgifter er estimeret til 44,5 mio. kr. Den årlige indtjening er, på baggrund af processens dækningsbidrag, beregnet til 11,5 mio. kr., hvorved anlæggets tilbagebetalingstid er på knap 4 år.

Projektræsultater

Kommunekemi har inden dette projekt udviklet svovlsyre- og salpetersyreprocessen, som i dette projekt er optimeret.



Procesoptimering

Under procesoptimering er der arbejdet målrettet på at finde det rette forhold mellem aske, salpetersyre og svovlsyre, samt syrestyrken af de to syrer og reaktionstider efter syretilsætningerne.

Det rette forhold kendes ved, at den tørrede gødning har en vandopløselig fosfor på minimum 70 %, et kvælstofindholdet på minimum 5 %, pH så tæt på 4-7 som muligt og så lille en afdampning af nitrose gasser som mulig.

Det viste sig hurtigt, at det er svært at overholde alle parametrene på en gang.

- Når tørretiden er kort, er den vandopløselige fosfor lav. Omvendt når tørretiden er lang, er den vandopløselige fosfor høj.
- Når pH øges, falder den vandopløselige fosfor.
- Ved lav afdampning af nitrose gasser, er kvælstofindholdet højt, men til gengæld er den vandopløselige fosfor faldende.
- Ved et forkert kvælstof-sulfat-forhold fordampes stort set alt kvælstof.
- Tilsættes vandet på bestemte måder, bindes det som krystalvand og kan derved ikke fjernes under tørringen.
- Neddeling af aske inden syretilsætning kan fremme oplukningen af fosfor og derved øge gødningens indhold af vandopløselige fosfor.

Ved at neddele asken inden syretilsætning, tilsætte vand som syrevand, undlade at øge pH, tørre gødningen ved 80°C og anvende det rette kvælstof-sulfat-forhold, er det muligt at lave en gødning som overholder gødningsindustriens krav.

Pilotforsøg

Kommunekemi fremstillede selv 50 kg tør og neddelte gødning, som blev anvendt til pilotforsøgene i Tyskland.

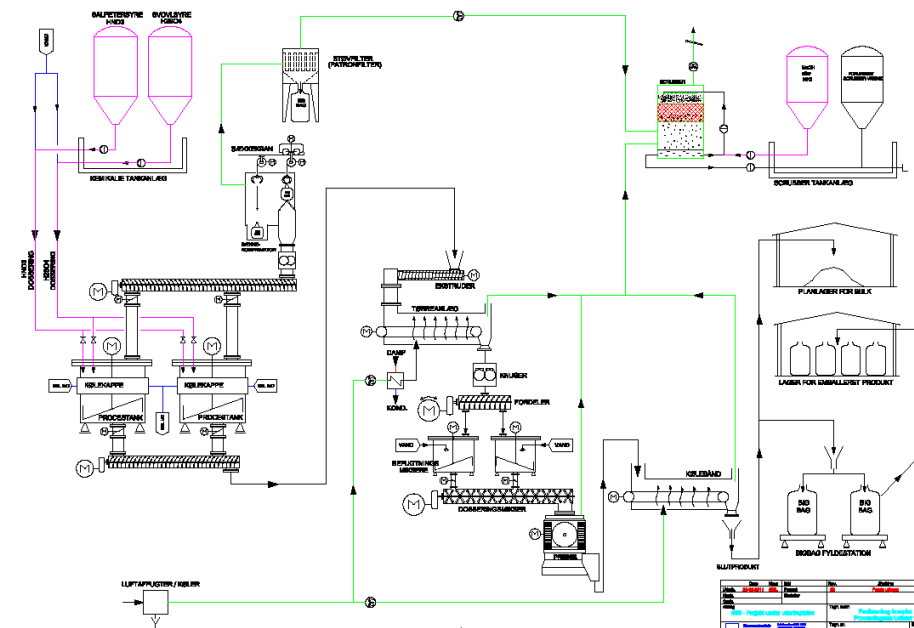
Der blev i alt gennemført 5 pilotforsøg, hvor der for hvert forsøg blev tilsat mindre og mindre vand til den tørre gødning inden pelletering.

Normalt ses en stor margin for, hvor meget vand der må tilsættes et produkt inden pelletering, men ved denne gødning var det yderst vigtigt, at gødningspulveret kun indeholdt 5-6 % vand. Var vandindholdet lavere, blev der produceret få stabile piller. Var vandindholdet derimod højere, havde pillerne en tendens til at klistre sammen efterfølgende.

Den lave margen for gødningens vandindhold skyldes, at pillerne er meget hygroskopiske. Så hygroskopiske, at det er nødvendigt med en form for coating af pillerne, for at gødningsindustrien kan anvende gødningen. Det har, grundet tidspres, ikke været muligt at finde den rette form for coating under projektet, da der kun har været tid til et indledende forsøg med tilsætning af stivelse.

Anlægsudlægning

Processen er designet til at foregå batchvis i miksere, hvor både aske og syrer tilsættes under tvangsomrøring. Den våde gødning ledes derefter til tørrings- og pelleteringsanlægget, hvor den presses igennem en ekstruder og ekstruderes i tynde tråde ud på et tørrebånd. Den tørre gødning bliver herefter knust i en knuser, inden den føres til en befugtningsmikser. Efter befugtning ledes gødningspulveret via en doseringsmikser frem til pillepressen, hvor det presses til stabile piller. De varme gødningspiller ledes direkte fra pillepressen til et kølebåndsanlæg, inden de pakkes i sække.



Med en gødningspris på 1.134 kr./ton, er processens dækningsbidrag beregnet til 321 kr. Da anlægget er dimensioneret til at håndtere 30.000 ton aske/år, er processens årlige indtjening på 11,5 mio. kr.

Anlægget er estimeret til at koste 44,5 mio. kr., hvilket giver en tilbagebetalingstid på knap 4 år.

Summary and conclusions

From ash to fertilizer

Incineration of biomass containing phosphorus results in ash containing phosphorus that is abstruse for the plants and thus it is not suitable as a fertilizer product. A method related to treatment of selected bio ash was developed in this project. During this process, the chemical form of the phosphorus is changed into a form, which is easily accessible for the plants. Subsequently, the product is desiccated and pressed into fertilizer pellets without changing the phosphorus' accessibility for plants.

Basis and purpose

Phosphorus is a vital nutrient for all living organisms and it is deposited naturally in the ground in minerals as well as in organic substances. The element is deposited in all substances of vegetable or animal origin. Substances of animal origin (e.g. waste water sludge and manure fertilizer) contain much phosphorus, while substances of vegetable origin (e.g. plants) contain less phosphorus.

From a globally point of view, phosphorus is considered a scarce resource. It is estimated that the easily accessible deposits will be exhausted during the next 40-100 years.

Waste water sludge, manure fibers and meat and bone meal are all bio masses with a high content of phosphorus. At the same time, they have a high calorific value and to a great extent they are used as fertilizer in agriculture. Using bio mass as a CO₂ neutral fuel is, however, a disadvantage as the phosphorus is not longer accessible to the plants after the incineration, and the fertilizer value of the bio masses is lost. It is necessary to develop technologies that are able to utilize the fertilizer and the calorific value to the best possible extent.

The project is delimited to include desiccation and pelletizing of a wet fertilizer product with appertaining process optimization and plant sizing.

Investigation

The project period is divided into 3 phases - process optimization, pilot testing of desiccation and pelletizing of the fertilizer and plant dimensioning, respectively.

Through the process optimization, the most optimal "recipe" was found. Hereafter the "recipe" was used for pilot testing at the company Amandus Kahl in Germany. Finally, a plant sizing of the complete process was prepared as well as a financial calculation of the repayment of the plant.

Main conclusion

To have the opportunity to sell the fertilizer to the fertilizer industry, the phosphorus contents must as a minimum be 70 % water soluble and citrate soluble. The more water soluble the phosphorus is, the higher is the commercial value. In addition to that, the nitrogen content must be at a minimum of 5 %. Through the process optimization, it succeeded in meeting

both demands in relation to quality of the fertilizer with water soluble phosphorus of more than 70 %.

For the pilot testings, 50 kilos of dry and shredded fertilizer were produced. It succeeded in moistening and pelletizing these into fine and strong fertilizer pellets that complied with the demands of the fertilizer industry in relation to size and strength. Surprisingly, the moistening margin is not particularly high – the moisture should make up 5-6 % in the fertilizer before pelletizing. The low moisture margin is a result of the highly hygroscopic fertilizer pellets.

A plant sizing was carried out at the process plant. A financial estimate of the plant costs of 44.5 million Danish Kroner. Annual earnings were calculated at 11.5 million Danish Kroner annually based on the contribution margin which gives a payback-time of 4 years.

Project results

Before this project was initiated, Kommunekemi developed the process of sulphuric- and nitric acid. These processes are further developed during the optimization of the project.

Process optimization

During the process optimization, the aim was to achieve the correct proportion between ash, nitric acid and sulphuric acid as well as the strength of the two acids and the reaction time after the addition of the acids.

The correct proportion is that the water soluble phosphorus is higher than 70%, the nitrogen content is higher than 5 %, the pH is as close as possible to 4-7 and the evaporation of nitrous gases is as small as possible.

It turned out very quickly that it was difficult to achieve all parameters at one go.

- When the desiccation time is quick, the water soluble phosphorus is low. On the contrary, when the desiccation time is low, the water soluble phosphorus is high.
- When pH is increased, the water soluble phosphorus is decreasing.
- By low evaporation of the nitrous gases, the nitrogen content is high. On the contrary, the water soluble phosphorus is decreasing.
- By an incorrect proportion between nitrogen and sulphate, all nitrogen will almost evaporate.
- If the water is added in a specific way, it is bound in crystalline form and it is impossible to remove it during the desiccation.
- Shredding of the ash prior to the acid admixture may increase the unlocking of phosphorus and in this way increase the fertilizer's content of water soluble phosphorus.

By shredding the ash prior to the acid admixture, adding water as acidic water, neglecting to increase pH, desiccating the fertilizer at 80°C and using the correct proportion between nitrogen and sulphate, it is possible to make a fertiliser which comply with the demands of the fertilizer industry.

Pilot testing

Kommunekemi made 50 kilos dry and shredded fertilizer which was used for the pilot testing in Germany.

5 tests were made in total – and to each test was added less and less water to the desiccated fertilizer prior to pelletizing.

Usually there was a big margin concerning the amount of water that can be added to the product before pelletizing, but in relation to this specific fertilizer, it were very important that the fertilizer powder only contains 5-6 % water. If the water content was lower, only a few stable pellets will be produced. On the contrary, if the water content was higher, the tendency was that the pellets stick together subsequently.

The pellets are very hygroscopic and require a low margin for the fertilizer's water content. In fact it is necessary to use a kind of coating of the pellets to make it possible for the fertilizer industry to use the fertilizer. Due to time pressure, it has not been possible to find the correct kind of coating during the project. It only managed to make some smaller introductory tests with adding cereal starch.

Plant dimensioning

The process was designed to be carried out batch wise in mixers where ash and acids are added during forced stirring. The wet fertilizer is hereafter led to the desiccation and pelletizing plant. Here it is pressed through an extruder and thin threads are extruded into a desiccation belt. The dry fertilizer is then crushed in a crusher before it is led to a moistening mixer. Subsequently, the fertilizer powder is led to the pellet press through a feeding mixer where it is pressed into stable pellets. The warm fertilizer pellets are led directly from the pellet press into a cooling belt system before they are packed into bags.

With a fertilizer price of 1,134 Danish Kroner per tonne, the contribution margin of the process was calculated at 321 Danish Kroner. The plant was dimensioned to handle 30,000 tonnes of ash annually – the annual earnings of the process are 11.5 million Danish Kroner.

The plant is estimated at a construction price of 44.5 million Danish Kroner – this gives a payback time of 4 years.

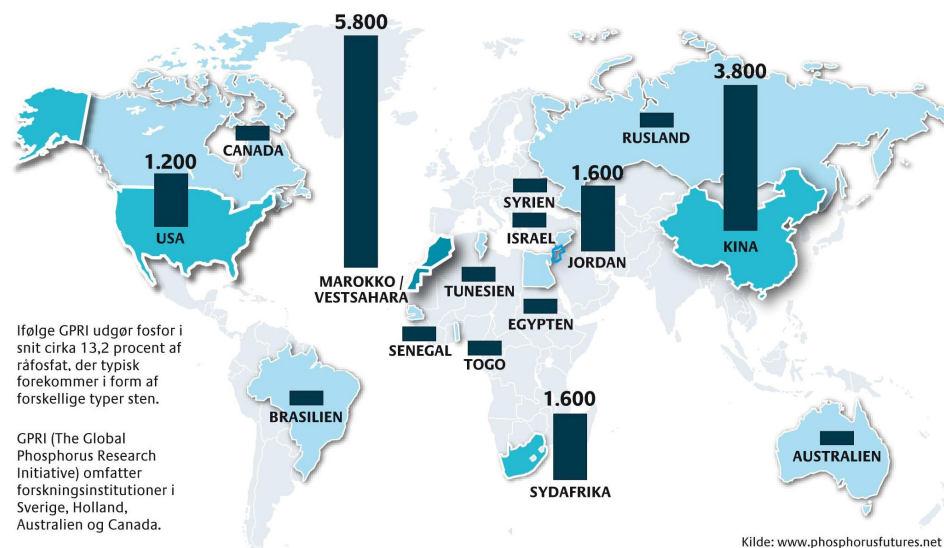
1 Baggrund

Fosfor er igennem mange årtier blevet betragtet som et problem for det danske vandmiljø, da udledning af fosfat i kombination med kvælstof er den væsentligste årsag til algeopblomstringer og iltvind i indre farvande og søer. Der er mindre fokus på, at fosfor er helt uundværligt for alle levende organismers stofskifte, og at verdens fosforressourcer vil blive udtømt om få årtier, hvis den ikke forvaltes på en mere hensigtsmæssig måde.

1.1 FOSFOR OG ANIMALSKE BIOMASSER

Grundstoffet fosfor (P), i form af fosfat (PO_4), indgår i mange af de molekyler som er helt centrale for levende organismer. For eksempel er der fosfor i det energibærende ATP-molekyle, der driver et utal af biokemiske processer. Ligeledes består knogler og tænder hovedsageligt af fosfor.

Fosforsten, som bruges til fremstilling af fosforsyre og gødning, udvindes fra miner i få lande, hovedsageligt Kina, USA og Marokko. Det vurderes, at disse ressourcer vil være opbrugt om få årtier. Der findes alternative fosforminer, men ofte er denne fosfor af dårlig kvalitet, grundet et højt indhold af tungmetaller. Eftersom Kina har stoppet alt eksport af deres fosfor og USA's fosforreserve er ved at blive udtømte, vil der snart kun være Marokkos fosforreserver tilbage. Mangel på fosfor kan derfor vise sig at få en geostrategisk rolle på linje med den, som olie har i dag.



FIGUR 1: ANSLÅET FOSFORRESERVE I MIO. TON RÅFOSFAT BASERET PÅ DATA FRA FORSKNINGSSAMARBEJDET GPRI (GRAFIK: TROELS MARSTRAND EFTER AFTALE MED HEDESLSKABET)¹

Med et udnyttet landbrugsareal på 63 %, hvoraf de 86 % anvendes til dyrkning af afgrøder, er Danmark et af de største landbrugslande i Europa. Husdyrproduktionen ligger på 1,72 husdyrenheder pr. hektar udnyttet landbrugsareal, hvorfor Danmark også er blandt de største lande inden for

¹ VÆKST 4.2010, KOMMER VERDEN TIL AT MANGLE FOSFOR.

husdyrproduktion. For at sikre væksten af afgrøder og husdyr tilføres der fosfor til markerne og husdyrenes foder.

TABEL 1: LANDBRUGSSTATISTIK FOR UDVALGTE EUROPÆISKE LANDE.

	Udnyttet landbrugsareal ² [% af landet]	Dyrket landbrugsjord ³ [% af landet]	Husdyr enheder pr. hektar udnyttet landbrugsareal ⁴ [LSU/Ha]	Handelsgødning pr. hektar dyrket landbrugsjord ⁵ [kg/Ha]
Holland	57	31	3,4	1227
Danmark	63	54	1,7	134
Irland	62	15	1,4	531
Luxemburg	51	24	1,2	508
Norge	3	3	1,2	250
Tyskland	49	34	1,1	194
Storbritannien	73	25	0,9	225
Østrig	39	17	0,8	114
Sverige	8	6	0,6	89

Danmarks import af fosfor, gennem foder, er høj grundet den store husdyrproduktion. Hvorimod importen af fosfor, gennem handelsgødning, er lav grundet stor udspredding af spildevandsslam og gylle på markerne. Danmark anvender kun 134 kg handelsgødning pr. hektar dyrkningsareal, hvorimod andre nærliggende europæiske landbrugslande såsom Holland og Irland anvender henholdsvis 1.227 kg/Ha og 531 kg/Ha.

Biomasser som spildevandsslam, gyllefibre samt kød- og benmel, har alle et højt fosforindhold. Hvorimod de vegetabiliske biomasser, såsom planter, har et lavt fosforindhold.

I henhold til biproduktforordningen⁶ skal alt kategori 1 kød- og benmel forbrændes ved 850°C i 2 sekunder. Hvilken kategori kød- og benmel har bestemmes af TSE-forordningen⁷. I Danmark samforbrændes alt det danske kategori 1 kød- og benmel med cement, hvorfor der ikke findes en separat aske. En lille del af landets spildevandsslam forbrændes separat, mens hovedparten anvendes på landbrugsjorden. Der ses også en lille forbrænding af gyllefibre, dog sammen med andre biomasser, hvorfor der heller ikke findes en separat aske af gylle. I fremtiden forventes separat forbrænding af kød- og benmel, samt øget forbrænding af spildevandsslam og begyndende forbrænding af bioafgassede gyllefibre med udnyttelse af fosfor fra asken.

Ved forbrænding udnyttes biomassernes brændselsværdi, men det er efterfølgende svært at udnytte askernes gødningsværdi, da fosfor efter forbrænding kun er svært plantetilgængelig. Studier har vist, at jo højere forbrændingstemperatur der anvendes, jo mindre plantetilgængelig er fosfor i askerne. Selv ved en lav forbrændingstemperatur på 400°C er plantetilgængeligheden lav⁸.

² THE WORLD BANK, AGRICULTURAL LAND 2007 (% OF LAND AREA).

³ THE WORLD BANK, ARABLE LAND 2007 (% OF LAND AREA).

⁴ EUROSTAT, LIVESTOCK DENSITY INDEX 2007.

⁵ THE WORLD BANK, FERTILIZER CONSUMPTION 2007 (KILOGRAM PER HECTARE OF ARABLE LAND).

⁶ EUROPAPARLAMENTET OG RÅDETS FORORDNING NR. 1069/2009 AF 21. OKTOBER 2009 OM SUNDHEDSBESTEMMELSER FOR ANIMALSKE BIPRODUKTER OG AFLEDTE PRODUKTER, SOM IKKE ER BESTEMT TIL KONSUM.

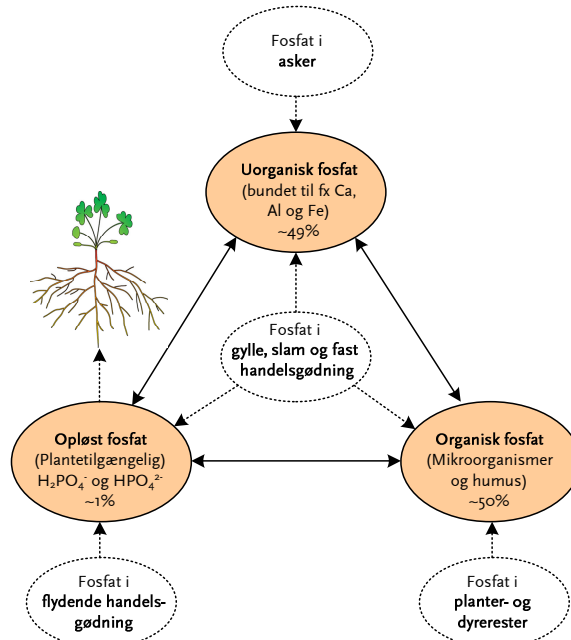
⁷ EUROPAPARLAMENTET OG RÅDETS FORORDNING NR. 999/2001 AF 22. MAJ 2001 OM FASTSÆTTELSE AF REGLER OM FOREBYGGELSE AF, KONTROL MED OG UDRYDDELSE AF VISSE TRANSMISSIBLE SPONGIFORME ENCEPHALOPATIER.

⁸ REMEDIATION OF PHOSPHORUS FROM ANIMAL SLUDGE, A. THYGESEN, CIVIL KEMIINGENIØR AFSLUTNINGSPROJEKT SDU 2008.

1.2 PLANTETILGÆNDELIGHED

Planterne optager opløst fosfor fra jordvæsken, men da jordvæsken kun kan indeholde en lille mængde fosfor, er planterne afhængige af, at der løbende tilføres opløst fosfor.

Opløst fosfor kan tilføres jordvæsken fra gødning eller ved frigørelse fra jordens uorganiske eller organisk bundet fosfor, fx ved at planterødderne udskiller citrat, som kan opløse citratopløseligt fosfor. Hvis jordvæsken indeholder mere opløst fosfor end planterne kan nå at optage, vil den opløste fosfor bindes til jordens uorganiske eller organiske forbindelser, eller udvaskes til vandmiljøet.

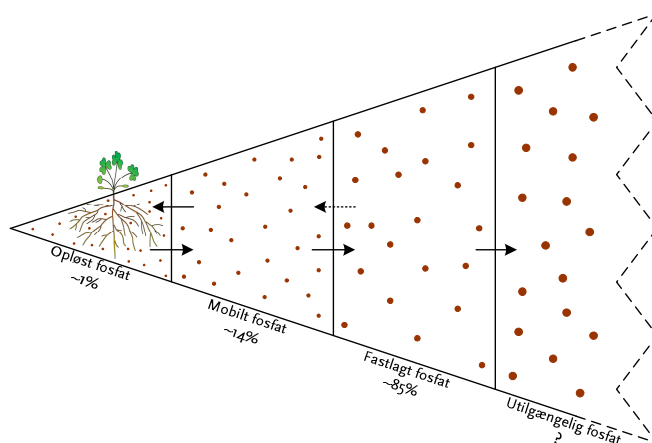


FIGUR 2: TILFØRELSE AF FOSFAT TIL JORDEN, SAMT PLANTERNES OPTAGELSE AF DET PLANTETILGÆNDELIG FOSFAT⁹.

Ud over den opløste fosfor, som er direkte tilgængelig for planterne, kan de store puljer af uorganisk og organisk bundet fosfor deles i 3 grupper, afhængig af, hvor fastlagt fosforen er.

- *Mobilt fosfor* anses for at være plantetilgængeligt, da det er vand- og citratopløseligt, og derved let kan opløses i jordvæsken (fx superfosfat og husdyrgødning).
- *Fastlagt fosfor* kan kun i ringe grad omdannes til mobilt fosfor (fx fytin, jern- og aluminiumfosfat).
- *Utilgængeligt fosfor* er bundet så hårdt, at det i praksis kan anses for tabt.

⁹ GØDNINGSLÆRE, A. CLAUSEN, K. POULSEN OG K. SUHR, LANDBRUGSFØRLAGET, 4. UDGAVE 2004.



FIGUR 3: JORDENS INDHOLD AF FOSFAT OPDELT EFTER TILGÆNGELIGHED, HVOR GRÆNSEN MELLEM MOBILT OG OPLØST FOSFAT ER FLYDENDE.

Hvorvidt en afgrøde har behov for en gødning med letoptagelig fosfor i form af vandopløselig fosfor, eller sværere optagelig fosfor i form af citratopløselig fosfor, afhænger af afgrøden og klimaet.

Etårige afgrøder, som samtidig er subtropisk planter (fx majs), har et stort behov for lettilgængelig fosfor, specielt i startgødningen. Etårige afgrøder, som er tilegnet det nordlige klima (fx korn), har grundet den korte vokseperiode behov for lettilgængelig fosfor, men ikke i samme udstrækning som de subtropiske afgrøder. Flerårige afgrøder (fx pil) har en længere periode til optagelse af fosfor og har derfor en bedre udnyttelse af den sværere optagelige fosfor, frem for de etårige afgrøder.

I tabel 2 ses, at fosforgødninger, der anvendes til etårige afgrøder, har en vandopløselig fosfor på over 82 %, hvorimod askernes vandopløselige fosfor ligger under 4,2 %. Askernes vand- og citratopløselige fosfor ligger næsten på samme lave niveau som fosfatsten. For at gødningsindustrien er villig til at betale penge for gødningen, skal askerne ligesom fosfatsten igennem en kemisk behandling, der ændre fosforens kemiske form.

TABEL 2: VAND- OG CITRATOPLØSELIG FOSFOR I KONVENTIONELLE FOSFORGØDNINGER¹⁰, BIOASKER OG FOSFATSTEN, MÅLT EFTER METODE 3.1.6 OG METODE 3.1.4 I EF NR. 2003/2003 AF 13. OKTOBER 2003 - OM GØDNINGER.

	Vandopløselig P	Vand- og citratopløselig P
	[%]	[%]
Ammoniumfosfat (APP)	100	98
Diammoniumfosfat (DAP)	90	98
Superfosfat (OSP)	85	95
Monoammoniumfosfat (MAP)	82	100
Spildevandsslamaske (jern) – Avedøre	4,2	30
Gylleaske (svin) – Samson Bimatech	0,01	27
Kød- og benmelaske – PDM group	0,01	29
Fosfatsten	0	9-25

¹⁰ UNDERSTANDING PHOSPHORUS FERTILIZERS, R. GEORGE, UNIVERSITY OF MINNESOTA 2010.

2 Kommunekemis proces

Fra 2008-2011 har Kommunekemi arbejdet med oparbejdning af fosfor fra animalske bioasker¹¹. En af de udviklede processer er salpeter- og svovlsyreprocessen, hvor der fremstilles en tør NP-gødning.

2.1 ANVENDELIGE ANIMALSKE ASKER

Processen egner sig kun på rene animalske bioasker. Hvilket vil sige, at askens indhold af fosfor skal være på minimum 11 %, og asken må ikke være nævneværdig forurenet med tungmetaller.

Det præcise krav til indholdet af tungmetaller kendes ikke, derfor tages der udgangspunkt i slambekendtgørelsens grænseværdier¹².

2.1.1 Aske fra spildevandsslam

Der findes 3 typer slamaske fra spildevandrensning, alt efter hvordan rensningsanlægget renser spildevandet – jernholdigt, aluminiumholdigt eller biologisk.

TABEL 3: FORSKELLIGE SLAMASKERS INDHOLD AF FOSFOR OG EVENTUEL OVERSKRIDELSE AF SLAMBEKENDTGØRELSENS GRÆNSER FOR TUNGMETALLER.

	P-indhold [%]	Overskridelse af tungmetaller
Jern slamaske - (Avedøre)	11,6	Ja – Hg
Jern slamaske - (Lynetten)	8,7	Ja – Cd
Aluminium slamaske - (Lundtofte)	7,0	Nej
Biologisk slamaske - (Frederikssund)	10,7	Nej

Som det fremgår af tabel 3, er der ingen slamasker, der er anvendelig i processen. Askerne har enten for lavt et indhold af fosfor eller overskridelse af slambekendtgørelsens grænser for tungmetaller.

Avedøre, Lynetten og Lundtofte er de eneste anlæg, der forbrænder slam i Danmark i dag.

2.1.2 Aske fra gylle

Der findes lige så mange forskellige asker fra gylle, som der findes dyr, idet dyrenes foder er afgørende for indholdet af fosfor i asken fra gyllen. Gylle fra kvæg, der græsser meget, er ikke lige så rig på fosfor som fx svinegyde, hvor svinene får fosforrigt foder.

Da der bliver tilført store mængder zink og kobber til svinefoder, er der i henhold til bioaskebekendtgørelsen¹³ ofte overskridelser af netop disse to metaller i aske fra svinegyde.

¹¹ WORKING UP PHOSPHATE FROM ASHES, PSO RAPPORT NR. 0111

¹² BEKENDTGØRELSE NR. 1650 AF 13. DECEMBER 2006 OM ANVENDELSE AF AFFALD TIL JORDBRUGSFØRMÅL (SLAMBEKENDTGØRELSEN)

TABEL 4: FORSKELLIGE GYLLEASKERS INDHOLD AF FOSFOR OG EVENTUEL OVERSKRIDELSE AF SLAMBEKENDTGØRELSENS GRÆNSER FOR TUNGMETALLER.

	P-indhold [%]	Overskridelse af tungmetaller
Aske fra svinegylle – (Samson Bimatech)	12,0	Nej
Aske fra minkgylle – (3 asker)	16,2	Nej
Aske fra svinegylle – (22 asker)	12,3	11 Zn og 14 Cu
Aske fra kvæggylle – (3 asker)	5,6	Nej
Aske fra forgasset gylle – (5 asker)	11,0	1 Zn

Som det fremgår af tabel 4, kan ca. halvdelen af askerne fra svinegylle, alle askerne fra minkgylle og størstedelen af askerne fra forgasset gylle anvendes i processen. De resterende gylleasker falder på forskellige årsager. Indholdet af zink og kobber er for højt i askerne fra svinegylle. For askerne fra kvæggylle er indholdet af fosfor under kravet på 11 %. Indholdet af zink i askerne fra forgasset gylle er, ligesom ved svinegylleaske, for højt.

I Danmark afbrændes der i dag ikke gyllefibre. Tidligere blev der afbrændt svinegyllefibre på et Samson Bimatech anlæg ved Toldgården ejet af Poul Richard Jørgensens. Da anlægget ikke kunne overholde kravet til røggasrensning, blev der ikke givet tilladelse til at fortsætte forbrænding af gyllefibre.

2.1.3 Aske fra kød og benmel

Der findes 3 typer kød- og benmel – kategori 1, kategori 2 og kategori 3. Kategori 1 skal forbrændes ved 850°C i 2 sekunder, hvorved kød- og benmelsaske (MBM-aske) opstår. Kategori 2 og 3 kan anvendes til gødning og kategori 3 kan bruges i nogle fodertyper.

TABEL 5: MBM-ASKES INDHOLD AF FOSFOR OG EVENTUEL OVERSKRIDELSE AF SLAMBEKENDTGØRELSENS GRÆNSER FOR TUNGMETALLER.

	P-indhold [%]	Overskridelse af tungmetaller
MBM-aske - (PDM)	15,0	Nej

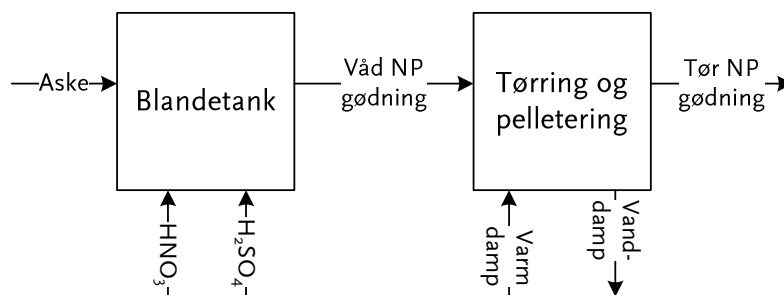
Som det fremgår af tabel 5, er MBM-aske en velegnet aske.

Alt dansk kategori 1 kød- og benmel forbrændes i cement- eller letklinketovne. Der er derfor ikke noget MBM-aske i Danmark på nuværende tidspunkt. På verdensbasis kendes der kun til 3 anlæg, som forbrænder kød- og benmel separat. De 3 anlæg ligger alle sammen i England. I Sverige findes et anlæg, der samforbrænder kød- og benmel med træflis. Kvaliteten af denne aske kendes endnu ikke.

2.2 SVOVLSYRE- OG SALPETERSYREPROCESSEN

Ved at anvende svovlsyre- og salpetersyre til oplukning af rene fosforasker, er det muligt at fremstille en gødning med høj gødningsværdi.

¹³ BEKENDTGØRELSE OM GENANVENDELSE AF BIOASKE TIL JORDBRUGSFØRMÅL NR. 818 AF 21/07/2008



FIGUR 4: PROCESTEGNING AF SVOVLSYRE- OG SALPETERPROCESSEN

Når syrerne tilsættes, vil de opløse askens calciumfosfat udefra ligning 1. Ligningen er ikke afstemt, da forholdet mellem syrerne er afgørende for, hvordan ligningen skal afstemmes. Syrerne tilsættes som fortyndede syrer, vandmængden fra syrerne vil efter reaktion findes som frit vand og krystalvand.



Efter tilsætning af syrerne, fås en grødet opslemning som indeholder fosforsyre, calcium dihydrogen fosfat, udfældet calciumnitrat, opløst calciumnitrat og udfældet anhydrit.

Den grødede opslemning ledes videre ind i et tørrings- og pelleteringsanlæg, for fremstilling af en tør og granuleret NP-gødning.

2.3 GØDNINGSIKSTRETS KRAV

Alt efter hvor meget der tilsættes af syrerne, og hvilket forholdet der er imellem dem, er det muligt at fremstille en NP-gødning med følgende sammensætning af næringsstoffer.

- 3-7 % N
- 7-10% P (hvor 40 – 90 % er vandopløselig)
- 0-1 % K
- 4-6 % S

Efter dialog med Dangødning er det oplyst, at gødningen har 2 anvendelsesmuligheder - direkte salg som majs-gødning eller mekanisk sammenblanding med andre gødninger. Uanset, hvilken af de to anvendelsesmuligheder der vælges, skal gødningens fosfor være minimum 70 % vand- og citratopløselig. Jo mere af gødningens fosfor, der er vandopløselig, jo højere bliver handelsværdien af gødningen. Der anbefales, at den vandopløselige fosfor er minimum 70 %.

Majsgødning er kendetegnet ved at have et NPK forhold på 20-10-0. Kommunekemis gødning har næsten samme PK forhold, men et lavere indhold af N. Dangødning ser det ikke som et problem, da der let kan tilføres mere kvælstof til majsplanterne, dog skal N-indholdet i gødningen minimum være 5 %.

NP-gødningen har efter tørring en pH værdi på 2,5-3,5. Normalt har tørre gødninger en pH værdi mellem 4-7. Der ses ikke nogen problem i den lave pH, men er det muligt at hæve pH, vil det være en klar forbedring af produktet. Sker en pH forøgelse på bekostning af produktets vandopløselige fosfor, ønskes hellere en lavere pH.

For at NP-gødningen kan spredes med gødningssprederne, skal gødningen opfylde følgende krav:

- kornstørrelse på 3-5 mm,
- kunne holde til et tryk på 5 kg,
- kunne rulle, hvilket vil sige de skal være delvis runde eller cylindriske.

3 Materialer og metoder

3.1 ASKER TIL RÅDIGHED

Der kendes til to asketyper som kan anvendes i projektet – gylleaske og MBM-aske.

Gylleasken stammer fra svinebedrift på Toldgården. Svinegyllen separeres, fiberfraktionen tørres og presses til piller, hvorefter pillerne forgasses ved 500-600°C.

MBM-asken stammer fra kategori 1 kød- og benmel fra England. Kød- og benmelet forbrændes ved minimum 850°C i 2 sekunder, i en fluidbed hos PDB Group. I anlægget bliver flyve- og bundaske blandet sammen til en blandingsaske bestående af 20-30 % bundaske og 70-80 % flyveaske.

I tabel 6, ses en oversigt over askernes indhold af salte og metaller, samt hvor store mængder Kommunekemi har til rådighed i projektperioden. Gylleasken har generelt et lavere indhold af salte og et højere indhold af metaller end MBM-asken.

TABEL 6: INDHOLDET AF SALTE OG METALLER I ASKERNE.

		Gylleaske	MBM-aske
Calcium – Ca	g/kg TS	260	353
Fosfor – P	g/kg TS	120	150
Sulfat – SO ₄	g/kg TS	24	91
Chlorid – Cl	g/kg TS	1,0	68
Natrium – Na	g/kg TS	9,6	32
Kalium – K	g/kg TS	35	18
Magnesium – Mg	g/kg TS	21	5,1
Jern – Fe	g/kg TS	22	5,0
Aluminium – Al	g/kg TS	1,6	3,0
Zink – Zn	mg/kg TS	1.495	483
Mangan – Mn	mg/kg TS	2.386	198
Barium – Ba	mg/kg TS	301	155
Kobber – Cu	mg/kg TS	902	54
Krom – Cr	mg/kg TS	67	25
Nikkel – Ni	mg/kg TS	65	8,9
Bly – Pb	mg/kg TS	2,0	58
Cadmium – Cd	mg/kg TS	0,1	0,3
Kviksølv – Hg	mg/kg TS	0,1	1,0
Aske til rådighed	kg TS	40	400

Da der kun er 40 kg gylleaske til rådighed, og det ikke har været muligt at skaffe mere, er der kun lavet pilotforsøg med MBM-aske. Under alt andet arbejde er begge asker anvendt.

3.2 ANALYSEMETODER

3.2.1 Salte og metaller

For bestemmelse af det totale indhold af salt- og metalioner i asker og gødninger, anvendes altid en DS259 oplukning.

Herefter måles enten på ionkromatograf IC efter DS/EN ISO 10304-1-2 eller inductively couple plasma mass spectrometry ICP-MS efter DS/EN ISO 17294-1-2.

IC anvendes til måling af chlorid og sulfat, hvor ICP-MS anvendes til de resterende salt- og metalioner, foruden nitrat (se afsnit 3.2.4).

3.2.2 Vandopløselighed

For bestemmelse af det vandopløselige indhold af saltioner i gødningerne, laves en 0,1 % vandig opløsning efter metode 3.1.6 i EU forordningen om gødninger¹⁴.

Opløsningen analyseres på IC eller ICP-MS alt efter hvilke ioner der analyseres for (se afsnit 3.2.1).

3.2.3 Citratopløselighed

For bestemmelse af det citratopløselige indhold af saltioner i gødningerne, anvendes altid en ammoniumcitratopløsning efter metode 3.1.4 i EU forordningen om gødninger¹⁰. Opløsningen analyseres på IC eller ICP-MS alt efter hvilket ioner der analyseres for (se afsnit 3.2.1).

3.2.4 Totalkvælstof og afdampet kvælstof

ICP-MS er sat op til at køre med salpetersyre som oplukningssyre, og kan derfor ikke anvendes til bestemmelse af totalkvælstof. I stedet anvendes vandanalyse for kvælstof efter DS/EN ISO11905-1, som er en Kjeldahl-analyse.

Ved at måle total kvælstof i en 0,1 % vandig opløsning af gødningen, er gødningens totale indhold af kvælstof beregnet. Beregningen laves på baggrund af den antagelse, at alt gødningens kvælstof er vandopløselig.

For bestemmelse af hvor meget kvælstof der er fordampet under fremstilling og tørring af gødningerne, er der først lavet en teoretisk beregnet af hvor meget kvælstof der er tilsat den enkelte gødning. Dette tal er efterfølgende sammenlignet med det målte totalkvælstof i gødningen. Differencen på det teoretisk beregnede kvælstofindhold og det målte kvælstofindhold er lig med den fordampede kvælstofmængde.

3.2.5 pH i gødning

pH måles i en opløsning bestående af 1 del gødning og 9 dele demineraliseret vand.

¹⁴ EUROPAPARLAMENTETS OG RÅDETS FORORDNING (EF) NR. 2003/2003 AF 13. OKTOBER 2003 OM GØDNINGER

4 Procesoptimering

Inden projektstart, var der forskellige procesparametre der skulle undersøges nærmere, før det var muligt at lave pilotforsøg med tørring og pelletering af den våde NP-gødning.

Neddeling af aske: Nogle asketyper indeholder benstumper eller fosfatsten på helt op til 6-7 mm. Der skal undersøges, hvorvidt det er en fordel at neddele askerne inden syretilsætning.

Vandindhold: Der er en minimum- og maksimumgrænse for, hvor meget vand der kan sættes til processen. Det skal undersøges, hvilken vandmængde der er mest hensigtsmæssig i forhold til tørring og pelletering.

Blandingens pH: Der skal undersøges, hvorvidt det er muligt at øge gødningens pH, inden den skal tørres og pelleteres, uden at det påvirker gødningens indhold af vandopløselig fosfor.

Reaktionstid: Når asken blandes med syrerne sker der forskellige kemiske reaktioner. Nogle af de kemiske reaktioner har reaktionstider på få minutter, hvorimod andre tager flere timer. Jo længere reaktionstid blandingen får, jo mere ændres gødningens konsistens fra delvis flydende til fast (alt efter vandindhold). Det er vigtigt at undersøge hvilke reaktionstider, der er nødvendig, samt tilpasse vandmængden, så gødningen ikke stivner.

Tørretemperatur: Tørretemperaturen skal undersøges, da tidligere forsøg har vist, at tørretemperaturen har stor betydning for fosforens vandopløselighed efter tørring. Dette kan hænge sammen med, at nogle af fosforforbindelserne dekomponere ved temperaturer omkring 100°C.

Nitrøse gasser: Under sammenblanding ses nitrøse gasser, og der sker ligeledes en fordampning af nitrøse gasser under tørringen. Det skal undersøges, om fordampningen af de nitrøse gasser kan mindskes eller helt undgås.

4.1 NEDDELING AF ASKE

Der er lavet 2 ens serie med 12 forskellige gødningsblandinger. Eneste forskel er, at der til den ene serie anvendes almindelig MBM-aske – som indeholder små benstumper, mens der i den anden serie anvendes en MBM-aske, som er neddelt til under 0,5 mm.

De våde gødninger tørres, hvorefter der bestemmes vandopløselig fosfor i gødningerne.

TABEL 7: INDHOLDET AF VANDLOSELIG FOSFOR I GØDNINGER, HVOR DER ER ANVENDT HENHOLDSVIS UFORMALET OG FORMALET MBM-ASKE.

	Uformalet MBM-aske [% vandopløselig P]	Formalet MBM-aske [% vandopløselig P]
1	48,1	76,2
2	62,3	70,4
3	59,6	70,7
4	54,6	69,2
5	53,7	66,2
6	69,9	74,0
7	54,8	59,7
8	51,3	67,2
9	63,5	71,1
10	50,4	50,2
11	51,6	66,6
12	64,8	66,9

Den vandopløselige fosfor er generelt 10 % højere i de gødninger, hvor der er anvendt en neddelt MBM-aske, end i de gødninger, hvor der er anvendt en uformalet MBM-aske. Det vil være en klar fordel at neddele MBM-asken inden syretilsætning.

Et lignende forsøg er lavet på gylleasken, der indeholder små fosfatsten. Ved denne aske ses der ikke samme effekt ved neddelingen af asken inden syretilsætning.

4.2 VANDINDHOLD

Hvis der tilsættes for lidt vand til processen, stivner den våde gødning, inden den er færdigreageret. Tilsættes der for meget vand, kan gødningen efterfølgende ikke tørres, fordi noget af vandet bindes som krystalvand.

Der er lavet optimeringsforsøg for at fastsætte grænserne for vandindholdet. Det viste sig hurtigt, at der ikke er nogen fast grænse for, hvor meget vand der må tilsættes. Dette fordi grænsen varierer, alt efter hvor meget syre der tilsættes, samt om vandet tilsættes før syrerne, sammen med syrerne eller efter syrerne.

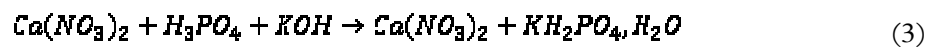
Generelt ses, at separat tilsætning af vandet før eller efter syrerne bevirker, at vandet bindes som krystalvand. Hvorimod vandtilsætning sammen med syrerne bevirker, at vandet ikke bindes som krystalvand.

4.3 BLANDINGENS PH

Efter tilsætning af syrerne er en del af den våde gødningsfosfor på opløst form. Ved at øge pH vil denne fosfor udfælde, formentligt med calcium og derved danne en uopløselig calciumfosfatforbindelse, reaktion 2.



Håbet er, at calciumnitrat forbliver uopløst ved en basetilsætning, og at fosforsyren derfor reagerer med base og danner en vandopløselig fosforforbindelse, reaktion 3.



Der er forsøgt at øge pH med både kaliumhydroxid og ammoniakvand, men ingen af reaktionerne ved anvendelse af de to baser forløb som håbet. I tabel 8, ses resultaterne fra forsøget med kaliumhydroxid.

TABEL 8: GØDNINGERNES PH OG VANDOPLØSELIGE FOSFOR, EFTER TILSÆTNING AF VARIERENDE MÆNGDER KALIUMHYDROXID.

Tilsat 50 % KOH [g/g aske]	pH i gødning	Vandopløselig P [%]
0	2,4	81,9
0,2	Gødningen kan ikke tørres	
0,4	Gødningen kan ikke tørres	
0,6	3,5	28,4
0,8	4,0	21,3
1,0	5,1	13,9
1,2	6,4	4,3

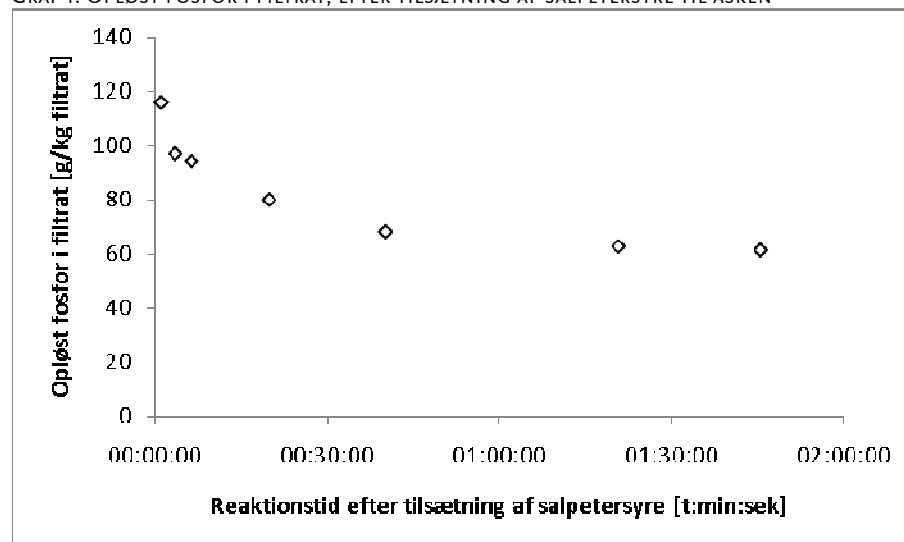
Det fremgår tydeligt af tabel 8, at det ikke er muligt at øge pH, uden at det påvirker den vandopløselige fosfor. Der ses samme resultat ved anvendelse af ammoniakvand, og der forventes samme billede ved anvendelse af andre baser.

4.4 REAKTIONSTID

Reaktionstiden, for opløsning af askens fosfor, efter tilsætning af henholdsvis salpetersyre og svovlsyre er undersøgt i laboratorieskala. Reaktionstiden er undersøgt ved at filtrere den våde gødning efter en bestemt reaktionstid, for derefter at bestemme opløst fosfor i filtratet.

Først er reaktionstiden for tilsætning af salpetersyre undersøgt, og som det fremgår af graf 1, reagerer salpetersyre hurtig med askens $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Den første måling er den med højest fosforindhold, fordi der over tid sker en efterudfældning af jernfosfat og aluminiumfosfat.

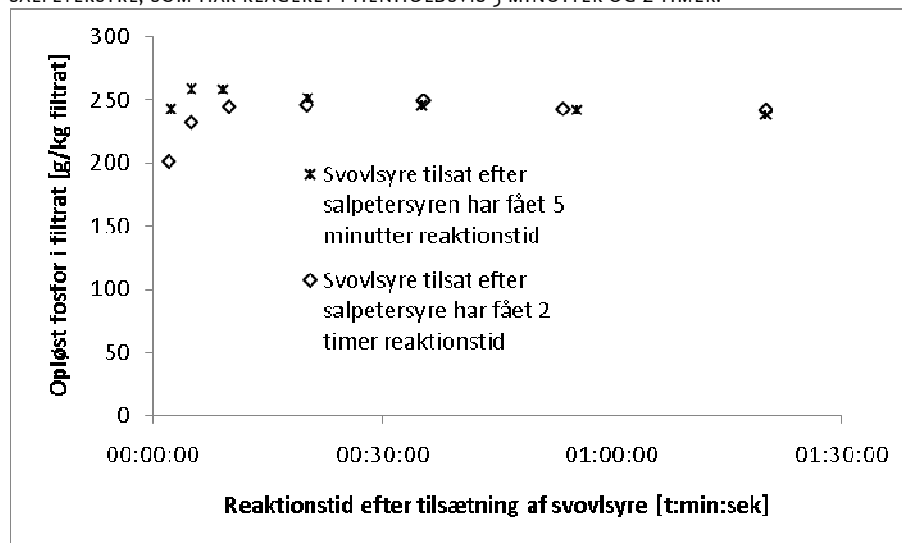
GRAF 1: OPLØST FOSFOR I FILTRAT, EFTER TILSÆTNING AF SALPETERSYRE TIL ASKEN



Efterfølgende er reaktionstiden for tilsætning af salpetersyre undersøgt. Da mængden af opløst fosfor falder, jo længere reaktionstid salpetersyren har, er der lavet to ens forsøg med to forskellige reaktionstider for salpetersyren.

Som det fremgår af graf 2, er der ingen forskel på hvorvidt salpetersyrens reaktionstid er på 5 minutter eller 2 timer, mængden af opløst fosfor ender på samme niveau efter endt svovlsyrereaktion. Dog ændres svovlsyrens reaktionstid, hvis salpetersyrens reaktionstid ændres.

GRAF 2: OPLØST FOSFAT I FILTRAT, EFTER TILSÆTNING AF SVOVLSYRE TIL EN SLURRY AF ASKE OG SALPETERSYRE, SOM HAR REAGERET I HENHOLDSVIS 5 MINUTTER OG 2 TIMER.



Ud fra graf 1 og 2, er der arbejdet med 5 minutters reaktionstid efter tilsætning af salpetersyre og 15 minutters reaktionstid efter tilsætning af svovlsyre.

4.5 TØRRETEMPERATUR

Tørretemperaturen har vist sig yderst vigtig. Hvis de våde gødninger tørres ved temperaturer over 90°C, falder mængden af vandopløselig fosfor i de tørrede gødning.

TABEL 9: TØRRETEMPERATURENS INDFLYDELSE PÅ DEN VANDOPLØSELIGE FOSFOR

Tørretemperatur [°C]	Tørretid [Timer]	Vandopløselig P [%]
105	4	51
90	5	82
70	25	83
50	55	85

Der er efterfølgende lavet et forsøg, hvor tørretemperaturerne mellem 90 og 105°C er undersøgt, på en anden blanding med lavere indhold af vandopløselig fosfor. Dette i håb om at temperaturer på 95 eller 100°C kan anvendes, uden at det påvirker den vandopløselige fosfor.

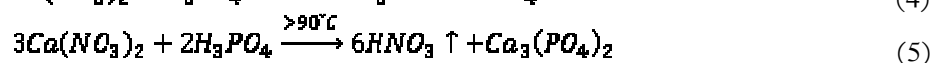
TABEL 10: TØRRETEMPERATURENS INDFLYDELSE PÅ DEN VANDOPLØSELIGE FOSFOR

Tørretemperatur [°C]	Vandopløselig P [%]
105	29
100	35
95	49
90	57

Det fremgår af tabel 10, at det ikke er muligt at anvende tørretemperaturer over 90°C, uden at den vandopløselige fosfor falder.

I den våde gødning findes fosfor primært på to kemiske former, som begge er vandopløselige – fosforsyre H_3PO_4 og calcium dihydrogen fosfat $Ca(H_2PO_4)_2$. Ved tørring under høje temperaturer, sker en kemisk reaktion som bevirker at nogle af fosforforbindelserne ændres til calciumfosfat $Ca_3(PO_4)_2$ og calciumhydrogenfosfat $CaHPO_4$, som begge er uopløselige i vand.

En af grundene til at den kemiske reaktion finder sted, kan skyldes at calcium dihydrogen fosfat dekomponerer ved ~100°C, men det kan også skyldes, at der sker en stor fordampning af salpetersyre. Når salpetersyre fordamper, dannes der frie calciumioner, som reagerer med fosforsyren og danner calciumhydrogenfosfat (reaktion 4) eller calciumfosfat (reaktion 5).



4.6 NITRØSE GASSER

Der er mulighed for afdampning af nitrøse gasser to steder i processen - under tilsætning af syrerne og under tørring.

Afdampning af nitrøse gasser under tilsætning af syre ses kun, når der anvendes koncentrerede eller let fortyndede syrer. Overraskende nok har denne afdampning ikke nogen indflydelse på den samlede afdampning. Dette skyldes, at det kvælstof der ikke afdamper som nitrøse gasser under tilsætning af syre, afdamper under tørringen. Så ved anvendelse af koncentrerede syrer, afdamper der store mængder nitrøse gasser under syretilsætningen, men ikke meget under tørringen. Omvendt ved anvendelse af fortyndede syrer, hvor der ikke afdamper store mængder nitrøse gasser under syretilsætningen, men under tørringen.

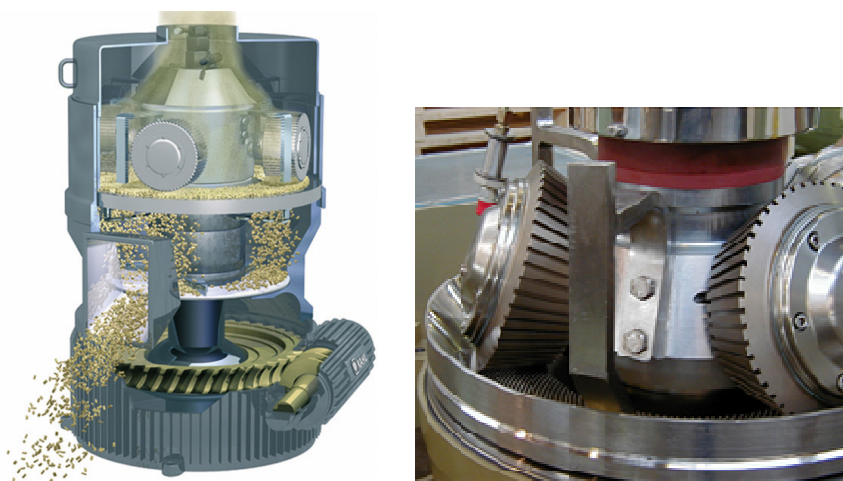
Nogle af de fremstillede gødninger har kun et samlet tab af kvælstof på et par procenter, hvor andre mister helt op til 85 %. Der er lavet mange optimeringsforsøg for at finde en sammenhæng, der kunne forklare det varierende kvælstoftab. Det viste sig, at det er forholdet mellem tilsat SO_4 fra svovlsyren og tilsat NO_3 fra salpetersyren, der bestemmer hvor stor en fordampning af kvælstof, der er under processen.

5 Pilotforsøg

5.1 AMANDUS KAHL

Den tyske virksomhed Amandus Kahl er en del af en større koncern - Amandus Group. Amandus Kahl, der har mere end 130 år erfaring i maskiner og anlæg, leverer systemer til forarbejdning af forskellige produkter inden for foderstofproduktion, biobrændsel og meget andet.

Kahls pillepresser anvendes til pelletering af mange forskellige organiske produkter med varieret kornstørrelse, vandindhold og massetæthed. Produkterne formales og presses ned gennem en vandretliggende matrice af profilerede trykvalser og skæres af i en ønsket længde, af roterende knive på undersiden af matricen.



FIGUR 5: TIL VENSTRE SES PILLEPRESSEREN OG TIL HØJRE ET UDSNIT AF PILLEPRESSERENS PROFILEREDE TRYKVALSER.

Amandus Kahl har et testcenter, hvor det blandt andet er muligt at lave pilotforsøg med tørring og pelletering. I testcentret har man pelleteringsanlæg i forskellige størrelser, hvorved det er muligt at udføre pilotforsøg med materiale fra få kilo til flere tons.

Til hvert anlæg har man matricer med varierende hul geometri, således at det under testkørslerne er muligt at finde frem til den optimale matrice til et givent produkt.



FIGUR 6: PELLETERINGSPILOTANLÆG HOS AMANDUS KAHL.

5.2 INDLEDENDE BESØG

Kommunekemi besøgte Amandus Kahl tilbage i marts 2011 for at diskutere mulighederne for at tørre og pelletere Kommunekemis gødningsprodukt. Kommunekemi medbragte en aftalt mængde våd gødning, som Amandus Kahls eksperter skulle vurdere.

Det viste sig hurtigt, at gødningen var for våd til direkte pelletering, hvorfor den først skulle tørres. Det var ikke muligt at foretage en tørring med det forhåndsværende udstyr hos Amandus Kahl bl.a. på grund af den våde gødnings lave pH.

For at gennemføre pilotforsøgene var det nødvendigt, at Kommunekemi tørrede gødningen inden, og da man ikke vidste, hvilket vandindhold der var mest optimalt, blev det besluttet, at Kommunekemi skulle tørre gødningen helt tørt. Efterfølgende ville Amandus Kahl, ved afmålt vanddosering, finde frem til de optimale vandkonditioner for pelletering.

Ved de fleste af de produkter Amandus Kahl tidligere har arbejdet med, er et vandindhold omkring 15 % passende inden pelletering. Kommunekemis gødning har, alt efter fremstillingsmetoden, et vandindhold der varierer mellem 15 – 25 %. Udover vand, indeholder den våde gødningen også fosforsyre, hvorved den totale væskemængde er noget højere, 30 – 45 %.

Amandus Kahls udstyr kan ikke håndtere den våde gødnings lave pH, men har ikke problemer med den tørre gødning. Dette fordi en del af gødningens indeholdte syre fordamper under tørringen med stigende pH til følge. Dog skal gødningen neddeles, inden den kan pelleteres.

Det blev aftalt, at Kommunekemi skulle fremstille 50 kg tør gødning, som neddeles til en kornstørrelse under 0,5 mm og medbringes til pilotforsøg 3 måneder senere.

5.3 FORBEREDELSE TIL PILOTFORSØG

Til fremstilling af de 50 kg tør gødning er der to ovne til rådighed på Kommunekemi, en almindelig laboratorieovn og en keramikovn. Da det var muligt at fremstille 2,5 kg tør gødning om dagen, skulle der i alt produceres 21 batch.



FIGUR 7: KERAMIKOVNEN HVOR DEN VÅDE GØDNING TØRREDE FØRSTE DAG.



FIGUR 8: LABORATORIEOVNEN HVOR DEN VÅDE GØDNING TØRREDE ANDEN DAG.

Inden syretilsætning blev alt asken neddelt til en kornstørrelse under 0,5 mm i en kuglemølle. Alle batch blev lavet ud fra samme opskrift og tørret ved 80°C. Den tørre gødning blev efter tørring neddelt i kuglemøllen.

Alle batch blev analyseret for at få et indtryk af processens variation. Grundet tidspres blev der kun produceret 17 batch, som i alt gav 41,4 kg tør gødning.

TABEL 11: ANALYSER AF 21 BATCH TØR GØDNING, SOM SKULLE ANVENDES I PILOTFORSØGET.

Batch	Gødningens pH	Vandopløselig P [%]	Afdampet N [%]
1	3,1	84,3	15,0
2	3,0	79,4	10,0
3	3,0	81,0	12,0
4	2,9	75,7	6,8
5	3,1	76,3	9,2
6	3,1	73,7	7,8
7	3,0	71,7	10,1
8	3,1	74,4	8,2
9	3,0	73,3	5,2
10	3,2	72,2	7,1
11	2,7	81,7	12,4
12	3,0	74,9	4,8
13	2,8	78,0	3,7
14	2,9	80,8	6,6
15	3,2	76,6	5,3
16	3,3	78,6	4,7
17	3,0	76,4	7,1
Gennemsnit	3,0	77,0	8,0

Gødningerne fra de 17 batch havde alle en pH-værdi tæt på 3, en vandopløselig fosfor over 70 % og et tab af kvælstof på 4-15 %.

Gødningerne blev fordelt i 4 spande, mærket spand 1-4.

5.4 PILOTFORSØG

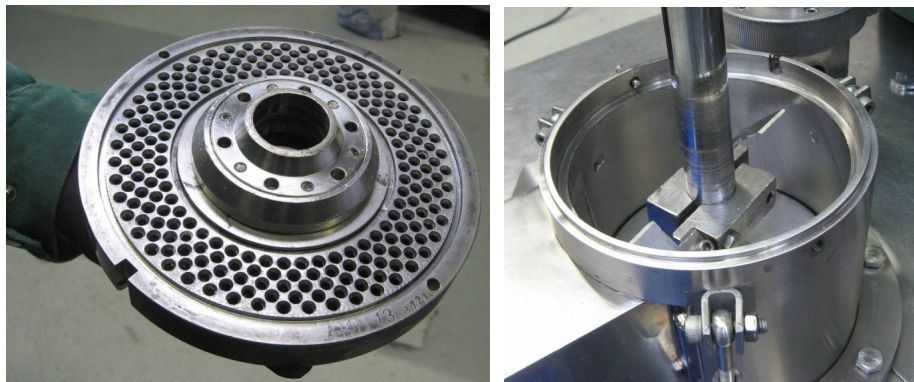
Under pilotforsøget hos Amandus Kahl blev der anvendt 3 typer udstyr:

1. En mikser hvor gødningspulveret blev befugtet under omrøring (figur 10).
2. En pillepresse hvor den våde gødning blev drysses ned i en passende doseringsstrøm (figur 5 og 6).
3. En luftkøler hvori de færdige piller blev afkølet.

Mikseren var under alle forsøg indstillet til 30 sekunder ved 30 Hz og luftkøleren var en skuffekøler, hvor gødningen blev kølet i 10 minutter.

Pillepressen havde 2 profilerede trykvalser som rullede med en hastighed på 0,73 m/s over matricen. Under matricen var afstanden til kniven 10 mm.

Til pilotforsøgene blev anvendt 2 forskellige matricer, begge med hovedmålene 175*20*4,0 mm (ydre diameter * længde pressekanal * diameter pressekanal). På figur 9 ses matricens mange pressekanaler. Forskellen på de under forsøget anvendte matricer er pressekanalernes udformning. Der skelnes imellem 1:2 og 1:4. Betegnelsen er forholdet imellem det koniske og det lige stykke i pressekanalen, bedst illustreret på figur 9. Jo længere pressekanalens lige stykke er, jo hårdere komprimeres pillen.



FIGUR 9: BILLEDE AF MATRICE 1 (VENSTRE) OG KNIVENE (HØJRE).

5-4.1 Indledende test

Man kan ikke pelletere en tør gødning, det var derfor nødvendigt at kende det optimale vandindhold før pelleteringen. En analyse viste at den tørre gødning fra spand 1 havde et vandindhold på 4 %. Normalt er et vandindhold på 15 % optimal for pelletering, hvorfor det blev besluttet at tilsætte vand af to omgange i mikseren – først fra 4 til 9 % og derefter fra 9 til 14 %.



FIGUR 10: VANDTILFØRSEL TIL MIKSEREN (VENSTRE) OG GØDNING MED 14 % VAND (HØJRE).

Efter tilsætning af første portion vand (optil 9 %) vurderes det visuelt, at gødningen fortsat var for tør. Efter tilsætning af anden portion vand (optil 14 %) var gødningen blevet for våd, da den var blevet til en klistret masse.

Da 9 % vand var for lidt og 14 % for meget blev der lavet en blanding af den tørre gødning fra spand 2 med et vandindhold på 11,5 %. Denne blanding var også for våd.

Inden der blev lavet et nyt forsøg med tilsætning af vand, blev den tørre gødning fra spand 2 anvendt til pelletering med matrice 1. Gødningen blev forstøvet med vand, mens den blev tilsat pillepressen. Der kom enkelte piller, men gødningen var trods forstøvningen fortsat for tør til direkte pelletering.

Af spand 3, blev der lavet en ny portion våd gødning, som denne gang indeholdt 7 % vand. Denne blanding så fornuftigt ud.



FIGUR 11: TILSÆTNING AF GØDNING TIL PRESSEN (VENSTRE) OG FÅ PILLER (HØJRE).

5.4.2 Test 1 – 8,8 % vand

Den våde gødning, som var blandet ud fra at vandindholdet skulle ligge på 7 %, blev efterfølgende målt til 8,8 %. Det kunne derfor konkluderes, at vandindholdet af gødningen i spand 3 lå på omkring 5-6 %, modsat gødningen i spand 1 som lå på 4 %.

Under pelleteringen af gødningen, kom der flere piller end ved det indledende forsøg, men der var fortsat for få piller. Dette skyldes, at det aktive stykke i matricens pressekanal, som er det lige stykke, var for kort i forhold til det koniske stykke (1:2), og der blev derfor skiftet til en matrice, hvor forholdet mellem det lige stykke og det koniske stykke var større (1:4).



FIGUR 12: PILLER FRA TEST 1

5.4.3 Test 2 – 8,5 % vand

Resten af den våde gødning fra test 1, blev anvendt i test 2.

Der kom mange flere piller end ved de tidligere kørsler. Samtidig var pillerne væsentlig mere stabile og glatte på overfladen. Pillerne var dog lettere klistrede.

Det blev besluttet at køre en 3. test med et endnu lavere vandindhold i gødningen.



FIGUR 13: PILLER PÅ VEJ UD AF MATRICEN.

5-4-4 Test 3 – 7 % vand

Af spand 4, blev der lavet en ny portion våd gødning ved at tilsætte 2 % vand. Der blev efterfølgende målt et vandindhold i den våde gødning på 7 %. Gødningen i spand 4 havde derfor et vandindhold på 5 %.

Ligesom i test 2, kom der mange glatte piller, der alle havde en tendens til at klistre sammen.

Det blev besluttet at køre endnu en test med et endnu lavere vandindhold i gødningen.



FIGUR 14: PILLER FRA TEST 3

5-4-5 Test 4 – 5 % vand

I det indledende forsøg, blev der anvendt en ubefugtet gødning fra spand 1, med et vandindhold på 4 %. Denne gødning viste sig at være for tør, ved at der ikke blev produceret piller. Gødningen med et vandindhold på 7 %, der blev anvendt i test 3, viste sig at være for våd, da de producerede piller var klistrede.

Vandindholdet i spand 4's gødningen var på 5 %. Der blev derfor forsøgt med direkte pelletering af gødning fra spand 4 – da denne gødning indeholdt lidt mere vand end den tidligere forsøgte gødning fra spand 2. Gødningen blev let befugtet med en vandforstøver under tilførslen til pillepressen.

Der kom igen flotte glatte piller, men denne gang havde de ikke tendens til at klistre sammen (figur 15).



FIGUR 15: PILLER FRA TEST 4

5.4.6 Konklusion

Normalt ses en stor margen for hvor meget vand der må tilsættes et produkt inden pelletering, men ved denne gødning var det yderst vigtigt, at gødningspulveret kun indeholdt 5-6 % vand. Blev vandindholdet lavere, blev der kun produceret få stabile piller. Blev vandindholdet derimod højere, havde pillerne en tendens til at klistre sammen efterfølgende.

Den lave margen for gødningens vandindhold inden pelletering skyldes, at pillerne er meget hygroskopiske. Så hygroskopiske at det er nødvendigt med en form for coating af pillerne, for at gødningsindustrien kan anvende gødningen.

I tabel 12 er data fra de 4 test samlet. Som det fremgår af resultaterne i tabel 12, var gødningens temperatur efter pillepressen afhængig af vandindholdet i gødningen inden pillepresse. I test 2 og 3, hvor vandindhold var over 7 %, forblev gødningens temperatur under 70°C. I test 4, hvor vandindholdet var på 5 %, steg gødningens temperatur til 95°C, hvilket ikke er ønskværdigt i forhold til gødningens vandopløselige fosfor. En efterfølgende måling af gødningspillernes indhold af vandopløselig fosfor viste, at temperaturstigningen under pelletering ikke har haft nævneværdig indflydelse på gødningernes indhold af vandopløselige fosfor.

TABEL 12: DATA FRA DE 4 PILOTFORSØG.

		Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Mikser					
Fugtindhold før mikser	%	5,8	5,5	5,0	5,0
Tilsat vand	%	3,0	3,0	2,0	0,0
Presse					
Fugtindhold før presse	%	8,8	8,5	7,0	5,0
Temperatur før presse	°C	~20	~20	~20	~20
Densitet før presse	Kg/dm ³	1,1	1,1	1,1	1,1
Konstant uden belastning	kW	0,4	0,4	0,4	0,4
Med belastning	kW		2,2	2,4	2,0
Spec. konstant	kWh/t		16,1	22,2	76,2
Indput	Kg/t		112	90	21
Drift		Ustabil	Stabil	Stabil	Lidt ustabil
Fugtighed efter presse	%		3,2	4,4	2,0
Temperatur efter presse	°C		57	65	95
Densitet efter presse	Kg/dm ³		0,94	0,95	1,20
Vandopløselig fosfor	%		73,2	70,9	74,4
Køler					
Fugtindhold efter køler	%		2,6	3,5	2

6 Slutproduktet

6.1 ANALYSE AF GØDNINGEN

I tabel 13 ses en analyse af gødninger lavet af henholdsvis MBM-aske og gylleaske.

TABEL 13: ANALYSER AF GØDNINGER LAVET UD FRA MBM-ASKE OG GYLLEASKE

		MBM gødning	Gylle gødning
Deklaration			
Totalt kvælstof	%	6,4	6,1
Nitratkvælstof	%	6,4	6,1
Ammoniumkvælstof	%	0,0	0,0
Citrat- og vandopløselig fosfor	%	6,9	6,5
Vandopløselig fosfor	%	6,1	5,3
Vandopløselige svovl	%	4,3	1,8
Totalt magnesium	%	0,4	1,4
Saltindhold			
Nitrat - NO ₃	g/kg	281	371
Fosfat - PO ₄	g/kg	221	231
Calcium - Ca	g/kg	192	163
Sulfat - SO ₄	g/kg	180	199
Natrium - Na	g/kg	19,6	5,5
Kalium - K	g/kg	11,4	15,6
Chlorid - Cl	g/kg	6,7	6,2
Magnesium - Mg	g/kg	4,4	14,3
Metalindhold			
Jern - Fe	mg/kg	2.700	17.450
Aluminium - Al	mg/kg	1.619	1.152
Zink - Zn	mg/kg	229	823
Strontium - Sr	mg/kg	142	403
Barium - Ba	mg/kg	98	197
Mangan - Mn	mg/kg	72	1.597
Kobber - Cu	mg/kg	50	283
Krom - Cr	mg/kg	39	46
Nikkel - Ni	mg/kg	13	43
Bly - Pb	mg/kg	33	<0,49
Cadmium - Cd	mg/kg	<0,19	<0,20
Kviksølv - Hg	mg/kg	0,10	<0,10
Plantetilgængelighed			
Vand- og citratopløselig P	%	85-95	75-85
Vandopløselig P	%	75-85	60-70
pH			
10 % vandig opløsning		3,0	3,3

Op til projektets afslutning blev der afholdt følgegruppemøde, hvor resultaterne fra tabel 13 blev fremlagt for følgegruppen. Følgegruppen

konkluderede enstemmigt, at gødningerne, som de ser ud i tabel 13, uden problemer kan anvendes som konventionel majs-gødning.

Desuden blev følgende spørgsmål diskuteret:

- Aluminium: Kommunekemi er af den overbevisning, at et højt indhold af aluminium er et problem for planterne – specielt når gødningens pH er lav. Følgegruppen forklarede, at det er rigtigt at aluminium er skadeligt for planterne ved lav pH, men at jordens buffer er så dominerende, at der ikke forekommer lav pH selv om gødningens pH er lav.
- Zink og kobber i gyllegødning: Der kan komme restriktioner på zink og kobber i gødningen, da gylleasker kan have et noget højere indhold af zink og kobber, end det er tilfældet i den anvendte gylleaske.
- pH i gødningen: Der blev spurgt ind til, hvorvidt den lave pH er et problem. Det ser følgegruppen ikke som et problem, da landbruget i mange år - uden problemer, har anvendt superfosfat og trippelfosfat, hvis pH er på henholdsvis 2 og 1.

6.2 HYGROSKOPISKE GØDNINGSPILLER

Alt tør gødning er hele tiden opbevaret i lukkede beholdere. Efter pilotforsøget blev nogle af de fremstillede gødningsspiller anbragt uden låg og dermed i kontakt med atmosfærisk luft. Det viste sig hurtigt at gødningsspillerne ikke var stabile i atmosfærisk luft, da de i løbet af få timer bliver klistrede. Ved længere tids henstand blev gødningsspillerne meget fugtige og klaskede sammen.

Det er ikke nyt, at gødninger er hygroskopiske, men nogle gødningstyper er mere hygroskopiske end andre. Urea er fx stærk vandsugende og bør ikke ligge på lager, men skal udbringes straks efter køb. For NPK-gødninger gælder ofte, at jo mere kvælstof de indeholder, jo mere vandsugende er de. Indhold af svovl vil også gøre gødninger mere vandsugende. Rene P-gødninger og PK-gødninger er normalt kun meget lidt vandsugende¹⁵.

Ud over at Kommunekemis gødning indeholder både nitrat og svovl, som gør gødningen hygroskopisk, indeholder den også tør fosforsyre som er ustabil og meget hygroskopisk. Normalt kan fosforsyre ikke tørres, da den ikke er stabil som faststof. Grundet tilstedeværelse af andre ioner, er det i processen muligt at tørre fosforsyren i den våde gødning. Det vides ikke med sikkerhed, hvad der er grunden til at fosforsyren kan tørres, men et kvalificeret bud er at en del af fosforsyren, under tørring, indkapsles i andre salte - og derved kan tørres.

Hygroskopiske gødninger coates ofte for at gøre dem mere stabile. Eksempelvis kan ammonium nitrat coates med et tyndt lag olie og urea med et inaktivt materiale som ikke er hygroskopisk.

Kommunekemi er i kontakt med en dansk leverandør, som kan indkapsle pulver i stivelse. Derudover foreslog følgegruppen coatingsmaterialer som sukker, magnesiumoxid og svovl.

6.2.1 Incrust E processen

Incrust E processen består i, at et materiale (som regel foder) er kapslet inde i ekstruderet hvedestivelse til en pille. Processen er patenteret og udviklet af

¹⁵ AFRØDENYT NR. 27, AGROVI 2008

Dan Edberg fra Ingeniørgruppen i Kolding i samarbejde med Teknologisk Instituts.

Ved fremstillingen er det kun hvedestivelsen der ekstruderes, mens materialet først blandes i, når temperaturen er faldet. Det færdige produkt indeholder derfor 80-85 % uopvarmet materiale og 15-20 % opvarmet hvede, der virker som en beskyttende emballage.

Normalt anvendes processen på foderblandinger, men Dan Edberg ser ingen problemer med at anvende den på gødningspulver. Det er klart en fordel at det kun er stivelsen der opvarmes, men hvorvidt en indkapsling i hvedestivelse er nok til, at gødningen ikke længere er hygroskopisk vides ikke uden forsøg.

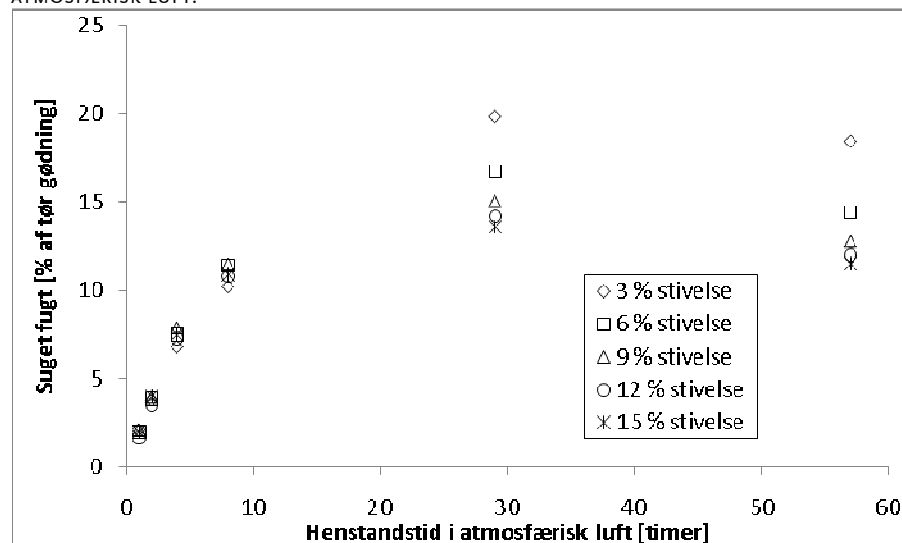
Teknologisk Institut kan let lave pilotforsøg i deres forsøgshal i Sdr. Stenderup. Til et sådan forsøg skal de bruge 15-20 kg gødningspulver. Desværre var det ikke muligt at fremstille den mængde gødning indenfor projektperioden, så i stedet blev det besluttet, at der skulle laves forsøg med tilsætning af stivelse i laboratorieskala.

6.2.2 Indledende forsøg med stivelse

Der er lavet et enkelt forsøg med tilsætning af majsstivelse til gødningen. Forskellige mængder stivelse er tilsat det tørre gødningspulver sammen med 15 % vand, hvorefter blandingen er tørret i 2 timer ved 80°C. Efter 2 timers tørring, er det muligt at trille gødningen til små gødningskugler med en diameter på 2-3 mm. Gødningskuglerne er herefter tørret ved 80°C.

For at vurdere om stivelsen har en effekt på gødningskuglernes hygroskopiske evne, er kuglerne vejede – for derefter at henstå i atmosfærisk luft i 2 dage. Undervejs i de 2 dage er kuglerne vejede, for at bestemme hvor meget fugt de har suget. Der er under forsøget ikke taget højde for luftens varierende luftfugtighed, til gengæld stod alle kuglerne i den samme atmosfærisk luft og har derved været udsat for samme luftfugtighed.

GRAF 3: GØDNINGSPILLER MED VARIERET INDHOLD AF STIVELSE EVNE TIL AT SUGE FUGT FRA ATMOSFÆRISK LUFT.



Som det fremgår af graf 3, påvirker den tilsatte stivelse gødningspillernes fugtsugende evne. Ved kort henstand i atmosfærisk luft er påvirkningen lille,

mens der ved henstand i længere tid ses en større påvirkning. Selv om den tilsatte stivelse mindsker gødningspillernes evne til at suge fugt fra den atmosfæriske luft, suger pillerne desværre fortsat alt for meget fugt. Efter 1 dags henstand har en gødning uden stivelse suget 25 % fugt, mens en gødning tilsat 15 % stivelse ”kun” har suget 13,5 % fugt.

TABEL 14: GØDNINGSPILLER TILSAT VARIERET MÆNGDE MAJSSTIVELSE VANDOPPLØSELIG FOSFOR, SAMT FUGT SUGET EFTER HENSTAND I ATMOSFÆRISK LUFT EFTER 2 OG 48 TIMER-

Tilsat majsstivelse [% af tør gødning]	Vandopløselig fosfor [%]	Fugt efter 2 timer [%]	Fugt efter 1 dage [%]
3	59	3,8	19,8
6	48	3,9	16,7
9	47	4,0	15,1
12	47	3,5	14,2
15	44	4,0	13,6

Tilsætning af stivelse har en lille påvirkning på den vandopløselige fosfor i gødningen. Dette skyldes ikke, at fosforen er blevet uopløselig i vand, men at det frigives lidt langsommere til vandet. Den lave vandopløselige fosfor skyldes, at der er anvendt en gødning der kun indeholder omkring 60 % vandopløselig fosfor til forsøget.

Hvorvidt Incrust E processen kan opnå en bedre indkapsling med stivelse, end det er muligt i laboratoriet, vil kræve et pilotforsøg hos Teknologisk Institut – men grundet de dårlige indledende forsøg med stivelse arbejder Kommunekemi videre med andre typer coating.

6.3 AFDAMPNING AF NITRØSE GASSER

Den tørrede og pelleterede gødning har en svag afdampning af nitrøse gasser. Dette er konkluderet ved, at de lufttætte beholdere indeholdende gødningen ved åbning lugter svagt surt.

Følgegruppen fik lov at lugte til gødningen, hvorefter de blev spurgt til råds omkring denne problemstilling. Alle var enige om, at gødningen afgiver en svag sur afdampning af nitrøse gasser, som formentligt vil elimineres ved en coating, og derved ikke længere være et problem. Skulle en coating ikke afhjælpe problemet, anser følgegruppen det ikke som et stort problem, da det ikke er ualmindeligt at kvælstofholdige gødninger afgiver nitrøse gasser.

7 Anlægsudlægning

Der er i forbindelse med projektet foretaget en foreløbig anlægsudlægning, som fremgår af procesdiagram på figur 16, samt af bilag A. Procesdiagrammet viser et udkast for det samlede fosfatanlæg fra modtagelse af asken og frem til det endelige produkt, i form af færdige gødningspiller der ligger på lager. Anlægget udlægges til at kunne behandle 30.000 ton aske pr. år.

Der er flere forskellige tørrings- og pelleteringsteknologier der kan anvendes i forbindelse med tørring og pelletering af den våde gødning. Der har i dette projekt været fokus på at anvende en teknologi, hvor det også var muligt at gennemføre pilotforsøg.

Efter kontakt med forskellige firmaer og rådgivere med ekspertise inden for området, blev der fundet frem til 2 egnede teknologier, hvor det samtidig var muligt at udføre pilotforsøg. De to teknologier var pelletering og fluidbed, som to forskellige virksomheder arbejder med.

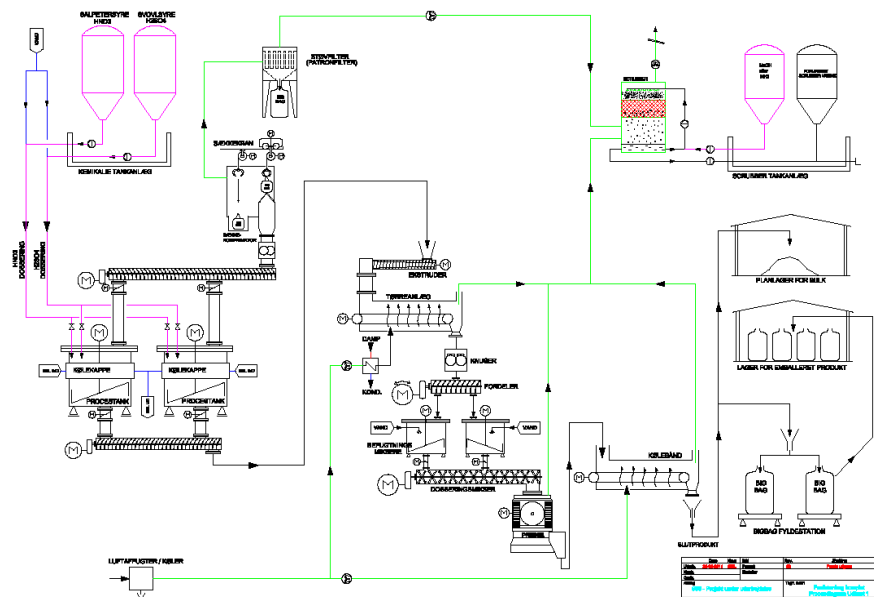
Da firmaet, der arbejder med fluidbedteknologien meldte fra undervejs i projektet, blev det besluttet at arbejde videre med pillepressteknologien.

Første udkast til et tørrings- og pelleteringsanlæg er derfor udelukkende udarbejdet på baggrund af pillepressteknologien.

Som beskrevet i afsnit 5.4.5. blev der under pilotforsøget fremstillet gode og faste piller. Det viste sig imidlertid, på grund af fosforsyrens stærkt hygroskopiske egenskaber, at pillerne ikke var stabile over tid.

Det er konstateret, at gødningspillerne skal have en eller anden form for coating, for at blive stabile. Undersøgelsen, af hvilken form for coating der kan anvendes i forbindelse med fremstillingen af gødningspillerne, pågår. Processen er således ikke indeholdt i den nuværende anlægsudlægning.

Når der efter projektets afslutning foreligger en metode, vil den blive indarbejdet i procesdiagrammet.



FIGUR 16: FØRSTE UDKAST TIL PROCESDIAGRAM FOR HELE FOSFATANLÆGGET, KAN SES I STORT UNDER BILAG A.

7.1 ASKEMODTAGELSE

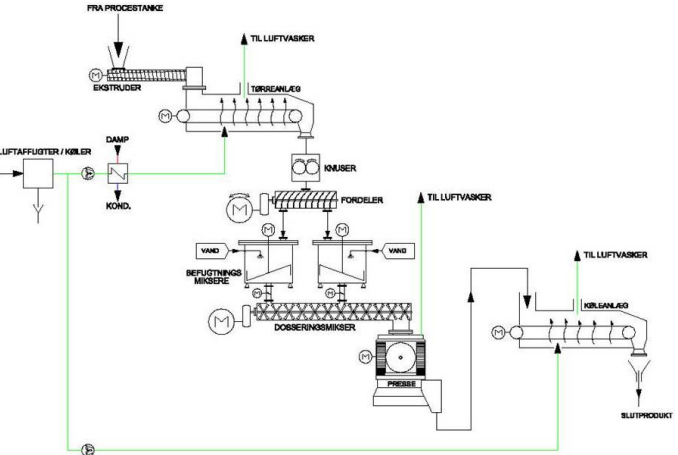
Der er taget udgangspunkt i, at asken leveres i "big bags". Tømningen foregår i et sækketømningsanlæg, hvor sækkene via en kran sænkes ned over en fast knivkonsol, hvorved sækkebunden opskæres. Fra sækketømmere ledes asken til en underliggende transportsnegl, som transporterer asken til procesanlægget.

7.2 PROCESANLÆG

Procesanlægget består af et endnu ikke fastlagt antal procesmiksertanke. Miksertankene står på vejeceller, således det er muligt at foretage en præcis syredosering i forhold til den tilførte askemængde.

7.3 TØRRINGS- OG PELLETERINGSANLÆG

På figur 17 ses selve tørre- og pelleteringsanlægget som omfatter tørring, neddeling, befugtning, pelletering og køling. I de efterfølgende afsnit er de enkelte anlægstrin beskrevet, med henvisning til procesdiagrammet.

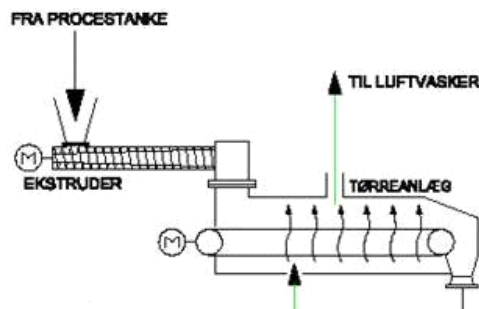


FIGUR 17: FØRSTE UDKAST TIL ET PROCESDIAGRAM FOR PELLETERINGSANLÆGGET.

7.3.1 Tørring

Inden pelletering af den våde gødning, skal gødningens vandindhold reduceres til under 6 %. Forsøg i laboratoriet har vist, at gødningen under tørring, danner en diffusionstæt skorpe, som forhindrer den underliggende gødning i at tørre. Der skal således enten vælges en tørremetode, hvor skorpen kontinuerligt brydes under tørreprocessen, eller en metode hvor den våde gødning udlægges med en så stor overflade, at den tørre skorpe udgør hele massen.

Amandus Kahl har i deres produktprogram udstyr til sidstnævnte proces, og anbefaler at den våde gødning køres igennem en ekstruder, hvor den ekstruderes ud i tynde tråde og videre ud på et tørrebånd. Tørringen foregår med affugtet og opvarmet atmosfærisk luft. Afsugningsluften ledes til en NO_x skrubber.

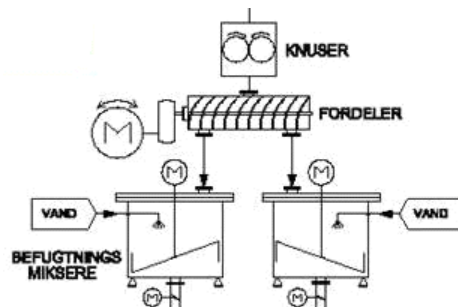


FIGUR 18: UDSNIT AF PROCESDIAGRAMMET - EKSTRUDER OG TØRREANLÆG.

7.3.2 Neddeling og befugtning

For at den tørrede gødning kan presse til gode stærke piller, skal gødningen neddeles til et pulver med kornstørrelse på under 0,5 mm. Til dette formål anvendes en knuser.

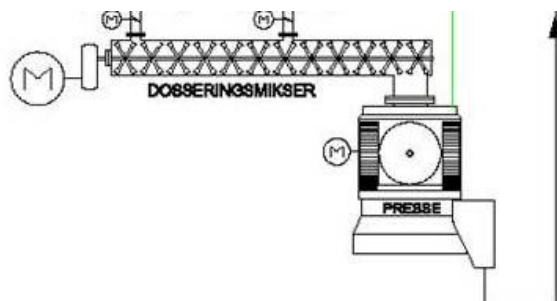
Efter knuseren ledes det tørrede gødningpulver, via en fordelersnegl, til en befugtningsmikser, hvor gødningpulveret befugtes med vand. Formålet med befugtningen er at sikre, at gødningpulveret har det rette vandindhold inden pelletering, med henblik på at opnå den bedst mulige kvalitet af gødningspillerne. Befugtningen foregår batchvis i et endnu ikke fastlagt antal befugtningsmiksere. Mikserne opstilles på vejeceller, hvorved man efter måling af gødningpulverets vandindhold, kan tilsætte den eksakte mængde vand til gødningpulveret.



FIGUR 19: UDSNIT AF PROCESDIAGRAMMET - KNUSER, FORDELER OG BEFUGTNINGS MIKSERE.

7.3.3 Pelletering

Efter befugtning ledes gødningspulveret via en doseringsmikser frem til pillepressen, hvor det presses til stabile piller. Afsugningsluft fra pillepressen ledes til en NO_x skrubber.

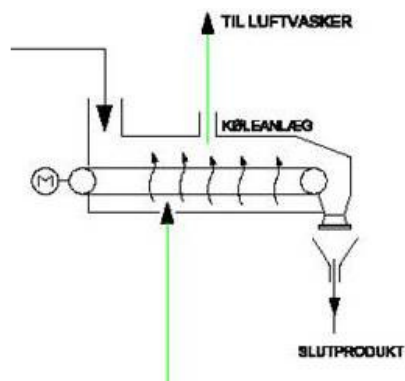


FIGUR 20: UDSNIT AF PROCESDIAGRAMMET - DOSSEJINGSMIKSER OG PRESSE.

Når gødningspulveret presses gennem pillepressens matrice, foregår der en mekanisk påvirkning som opvarmer gødningspillerne. Alt efter vandindhold i gødningspulveret øges gødningspillerens temperatur til 70 – 100 °C.

7.4 KØLING OG PAKNING

Fra pillepressen ledes de varme gødningspiller til et kølebåndsanlæg, hvor de køles med affugtet atmosfærisk luft. Afsugningsluften fra kølebåndsanlægget ledes til en NO_x skrubber.



FIGUR 21: UDSNIT AF PROCESDIAGRAMMET - KØLEANLÆG.

Efter køling er pillerne stabile og kan pakkes i lufttætte emballager.

7.5 ØKONOMI

August 2011 var landmandens næringsstofpris¹⁶ på 7,1 kr./kg kvælstof i ammoniumnitrat, 13,8 kr./kg fosfor i diammoniumfosfat, 6,3 kr./kg kalium i kaliumchlorid og 2,4 kr./kg svovl i svovlsurammoniak.

Kommunekemi tiltænker at sælge sin gødning til gødningsindustrien, og kan derfor ikke sælge gødningen til landmandspriser. Der er regnet med at Kommunekemis salgspris for gødningen ligger 25 % under landmandens gødningspris.

¹⁶ WWW.KORNBASEN.DK

TABEL 15: KOMMUNEKEMIS SALGSPRIS FOR MBM GØDNING OG GYLLEGØDNING.

	Kommunekemis næringsstofpris [kr./kg]	MBM gødning		Gyllegødning	
		Indhold [kg/ton]	Nærings- stofpris [kr./ton]	Indhold [kg/ton]	Nærings- stofpris [kr./ton]
Totalt N	5,3	64	339,2	61	323,3
Citrat- og vandopløselig P	10,4	69	717,6	65	676,0
Vandopløselig S	1,8	43	77,4	18	32,4
Gødningspris			1.134,2		1.031,7

En konventionel majs-gødning (N-P 20-10) kostede i 2009¹² mellem 2.800 og 3.000 kr./ton. Kommunekemi salgpris på 1.032 og 1.134 kr./ton lyder ikke urealistisk, sammenlignet med 2009 priserne for konventionel gødning.

Med kendskab til processens omsætning og variable omkostninger, er det muligt at beregne processens dækningsbidrag.

Omsætning omfatter både salg af gødning og indtjening ved modtagelse af aske. Indtjeningen ved modtagelse af aske er sat til 600 kr. pr. ton aske. Denne pris er sat ud fra den nuværende deponeringspris, da processen skal være konkurrencedygtig med alternative behandlingsmuligheder.

De variable omkostninger er omkostninger, der varierer med produktionsstørrelsen. Størstedelen af de variable udgifter er udgifter til syrer. De anvendte syrepriser, er de prisen Kommunekemi kunne forhandle med deres leverandører august 2011. De resterende udgifter er kvalificerede gæt ud fra tidligere erfaring.

TABEL 16: PROCESSENS DÆKNINGSBIDRAG VED FREMSTILLING AF HENHOLDSVIS MBM-GØDNING OG GYLLEGØDNING.

	MBM-gødning [kr./ton aske]	Gyllegødning [kr./ton aske]
Omsætning	2.505	2.333
Vareforbrug	-1.597	-1.644
Andre omkostninger	-156	-155
Lagring og fragt	-118	-118
Personaleomkostninger	-100	-100
Dækningsbidrag u/coating	434	316
Kvalificeret gæt på coatingspris	-150	-150
Dækningsbidrag m/coating	384	166

Med kendskab til processens dækningsbidrag er det muligt at beregne den årlige indtjening for anlægget. Den årlige indtjening er beregnet på basis af, at anlægget behandler 30.000 ton aske/år.

TABEL 17: PROCESSENS ÅRLIGE INDJTJENING VED FREMSTILLING AF HENHOLDSVIS MBM-GØDNING OG GYLLEGØDNING.

	MBM-gødning [kr./år]	Gyllegødning [kr./år]
Årlig indtjening v/30.000 ton aske om året		
u/coating	13,0 mio.	9,5 mio.
m/coating	11,5 mio.	5,0 mio.

Der arbejdes videre med en årlig indtjening på 11,5 mio. kr., da det på nuværende tidspunkt er mest realistisk at behandle MBM-aske, samt at det vides, at der skal laves coating på gødningspillerne.

Hvorvidt en årlig indtjening på 11,5 mio. kr. er tilstrækkeligt afhænger af de samlede anlægsudgifter, samt Kommunekemis krav til anlæggets tilbagebetalingstid.

Da anlægget ikke er færdigdimensioneret, og man på nuværende tidspunkt ikke kender udgifter til coating af gødningspillerne, er der kun lavet økonomisk overslag på et procesanlæg uden coating. Priserne forudsætter at anlægget bygges på Kommunekemis grund, efter de krav Kommunekemi skal overholde.

TABEL 18: ANLÆGSUDGIFTER.

	Pris [kr.]
Bygninger	4,0 mio.
Sækketømning	3,1 mio.
Procesanlæg	5,4 mio.
Luftrensning	8,1 mio.
Pillepresningsanlæg	14,4 mio.
Sækkepåfyldningsanlæg	1,3 mio.
Diverse	8,2 mio.
Sum	44,5 mio.

Med anlægsudgifter på 44,5 mio. kr., samt en årlig indtjening på 11,5 mio. kr. vil anlæggets tilbagebetalingstid være på lige knap 4 år.

En tilbagebetalingstid på 4 år er yderst fornuftig, men så længe der ikke foreligger en løsning på, hvordan gødningen gøres mindre hygroskopisk, vides det ikke hvilken påvirkning coatingen har på både dækningsbidraget og anlægsudgifterne. Det vides heller ikke om det er muligt at skaffe 30.000 tons MBM-aske til 600 kr./ton. En endelig beslutning omkring etablering af et anlæg til genanvendelse af fosfor fra fosforholdige asker kan derfor ikke tages endnu.

Resumé

Efter forbrænding af fosforholdige biomasser fås en aske, som indeholder fosfor på en form, der er svær tilgængelig for planterne. Asken egner sig derfor ikke som gødning. Der er i projektet udviklet en vådkemisk metode til behandling af udvalgte bioasker. Under den vådkemiske behandling ændres fosforens kemiske form, så den er let tilgængelig for planterne. Efterfølgende tørres og presses gødning til gødningspiller, uden ændring af fosforens plantetilgængelighed.

Projektperioden er delt op i 3 faser, hvor der i første fase arbejdes med procesoptimering, i anden fase laves pilotforsøg med tørring og pelletering af en våd gødning og i tredje fase udarbejdes der anlægsudlægning på processen.

Gennem procesoptimering er den optimale "opskrift" fundet, hvorefter denne "opskrift" er anvendt til pilotforsøg hos det tyske firma Amandus Kahl. Til slut er der udarbejdet anlægsudlægning på hele processen samt en økonomisk beregning af anlæggets tilbagebetalingstid.

Hovedkonklusioner:

For at gødningen kan sælges til gødningsindustrien, skal dens fosfor som minimum være 70 % vand- og citratopløselig. Jo mere af gødningens fosfor der er vandopløselig, jo højere bliver gødningens handelsværdi. Derudover skal kvælstofindholdet være på minimum 5 %. Gennem procesoptimeringerne er det lykkedes at lave en gødning, der opfylder begge krav og som samtidig indeholder over 70 % vandopløselig fosfor.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk