



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

# Fra spildevand til fosforholdige produkter

Miljøprojekt nr. 1658, 2015

**Titel:**

Fra spildevand til fosforholdige produkter

**Redaktion:**

Anita Rye Ottesen; nu Ramböll, tidligere NORD  
Olof Malmros, NORD  
Tina Johnsen, NORD  
Erik Holtze; NORD  
Tülay Eker, NORD  
Peter Tychsen, Krüger  
Mette Dam Jensen, Krüger  
Mikkel Mühle Poulsen, Krüger

**Udgiver:**

Miljøstyrelsen  
Strandgade 29  
1401 København K  
www.mst.dk

**År:**

2013

**ISBN nr.**

978-87-93283-91-6

**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

<b>Forord</b> .....	<b>5</b>
<b>Sammenfatning og konklusion</b> .....	<b>7</b>
<b>Summary and Conclusion</b> .....	<b>11</b>
<b>1. Baggrund</b> .....	<b>15</b>
1.1 Slammængder .....	16
1.2 Innovationspartnerskabet .....	17
1.3 Lovgivning.....	17
1.4 Livscyklusanalyse.....	17
1.5 Rapporten.....	18
<b>2. Potentiale for oparbejdning af fosfor</b> .....	<b>19</b>
2.1 Potentiel fosformængde.....	19
2.2 Fosforkilder .....	20
<b>3. Fosforfjernelse på danske renselanlæg</b> .....	<b>21</b>
3.1 Fastsættelse af krav til fosforrensning .....	21
3.2 Teknologier til fosforfjernelse fra spildevand .....	21
3.2.1 Til rådighed værende processer.....	21
3.2.2 Kemisk og biologisk fosforfjernelse.....	23
3.3 Gruppering af renselanlæg .....	25
3.3.1 Anlægstype 1k og 1b .....	26
3.3.2 Anlægstype 2k og 2b .....	26
3.3.3 Anlægstype 3k og 3b .....	27
<b>4. Spørgeskema til de danske renselanlæg</b> .....	<b>28</b>
4.1 Besvarelsesprocent .....	28
4.2 Udlederkrav og aktuel udledning .....	29
4.3 Fordeling af fældningskemikalier .....	30
4.4 Fosforfjernelseseffektivitet .....	31
4.5 Fosformængder i spildevandsslam .....	32
4.6 Forbrug af produkter til kemisk fældning af fosfor i Danmark .....	35
<b>5. Anbefalet design af renselanlæg ved krav om genanvendelse af fosfor fra forbrændingsaske</b> .....	<b>36</b>
5.1 Udfasning af fældningskemikalier til fosforfjernelse .....	36
5.1.1 Biologisk fosforfjernelse .....	37
5.1.2 Optimering af Bio-P processen.....	37
5.1.3 Optimering af kemikalieudnyttelsen ved kemisk dosering .....	38
5.1.4 Reduktion af egenbelastningen af fosfor.....	39
5.1.5 Accept af højere udløbskoncentrationer af opløst fosfor.....	40
5.2 Ingen aluminiumsbaserede fældningskemikalier .....	41
5.2.1 Baktoriesammensætning i det biologiske rensesettrin .....	41
5.2.2 Kemikaliedoseringsanlæg .....	42

5.2.3	Alkalinitetstab .....	42
5.3	Ensartede slamtyper .....	42
5.4	Generelle designanbefalinger for renselanlæg af type 1, 2 og 3 .....	45
<b>6.</b>	<b>Genanvendelse af fosfor .....</b>	<b>46</b>
6.1	Baggrund. ....	46
6.2	Økonomi. ....	47
6.3	Sammensætning af jernslamaske anvendt i NORDs undersøgelser.....	47
6.4	Trinatriumfosfat, TSP .....	49
6.5	Ammoniumfosfat .....	50
6.5.1	Fosforprodukt indeholdende ammoniak-N .....	51
	I stedet for at kassere processen, blev produktet omdøbt til ” fosforprodukt indeholdende ammoniak,” hvorefter prøven med pH 6,9 blev sendt til den anden potentielle kunde, ICL Fertilizers. De meldte tilbage, at de uden problemer kunne aftage produktet, men til en pris der viste sig at ligge under fremstillingsprisen. For at processen kunne løbe rundt krævedes en gate fee mellem 1.300 og 2.300 kr/tons. ....	52
6.5.2	Ren ammoniumfosfat .....	52
6.5.3	Ren ammoniumfosfat og struvit.....	54
6.6	Calciumfosfat .....	55
6.7	Delkonklusion for genanvendelsesprocesserne.....	57
<b>7.</b>	<b>Restprodukter .....</b>	<b>59</b>
7.1	Fosforgips .....	59
7.2	Jernsandkage .....	60
7.3	Delkonklusion for genanvendelse af restprodukterne .....	61
<b>8.</b>	<b>Tiltag til understøttelse af teknologiudviklingen .....</b>	<b>62</b>
	<b>Referencer .....</b>	<b>63</b>
	<b>Forkortelser og akronymer.....</b>	<b>65</b>

# Forord

Nærværende rapport er udført af NORD (tidligere Kommunekemi) og Krüger for Miljøstyrelsen i perioden januar 2012 til september 2013 med tilskud fra Miljøeffektiv teknologi 2011. Projektets formål er at udvikle mulighederne for genanvendelse af fosfor fra spildevand. Krüger har under projektet foretaget en spørgeskemaundersøgelse af den aktuelle praksis for fosforfjernelse på de danske renselanlæg, mens NORD har arbejdet på at udvikle en proces til oparbejdning af fosfor fra aske fra afbrændingen af spildevandsslam.

Projektet er gennemført af en projektgruppe med deltagere fra NORD og Krüger:

Anita Rye Ottosen, <sup>1</sup>	Projektleder 1, kemiingeniør, NORD
Olof Malmros	Projektleder 2, kemiingeniør, lic.techn., NORD
Tina Johnsen	Kemiingeniør, NORD
Erik Holtze	Maskiningeniør, NORD
Tülay Eker,	Laborant med diplom i kemi, NORD
Peter Tychsen	Procesteknolog, Krüger
Mette Dam Jensen	Procesingeniør, Krüger
Mikkel Mühle Poulsen	Procesingeniør, Krüger

Rapporten er skrevet i samarbejde mellem NORDs og Krügers projektgrupper på baggrund af resultater fra laboratorieforsøg udført i arbejdsgruppens medlemmer på NORD, samt resultater fra spørgeskemaundersøgelsen foretaget af Peter Tychsen ved Krüger.

Projektets faglige følgegruppe har bestået af:

Linda Bagge	Dyrlæge, Miljøstyrelsen, Jord og affald
Lars Stoumann Jensen	Professor, KU-Life Jordbrug og Økologi, Plante- og Jordvidenskab
Helle Katrine Andersen	Projektchef for spildevand, DANVA
Henrik Werchmeister	Områdechef, Vandcenter Syd
Thomas Hvass Eriksson	Bestyrelsesmedlem, Spildevandsteknisk Forening
Dines Thornberg	Daglig leder, Udviklingsamarbejdet
Ole Kristensen	Udviklingschef, NORD
Morten Kamuk Madsen	Business Development Manager, NORD

---

<sup>1</sup> Anita Rye Ottosen var den oprindelige projektleder. Hun blev erstattet af Olof Malmros da hun under projektet fik andet arbejde.



# Sammenfatning og konklusion

## Baggrund og formål

Kommunale og private renseanlæg renser spildevand fra industri og husholdning. Når spildevandet ankommer til renseanlægget, indeholder det værdifulde næringsstoffer, tungmetaller, miljøfremmede stoffer og urenheder som f.eks. sand, blade og vatpinde. Inden spildevandet ledes ud i vandmiljøet, skal det renses. Under rensningen anvendes ofte jern- eller aluminiumsbaserede produkter til fjernelse af fosfor, hvorved der opstår spildevandsslam, som ud over fosfor og organisk stof også indeholder store mængder jern og aluminium. Spildevandsslam er derfor på én og samme tid både en ressource og et affaldsprodukt.

I Danmark blev der i 2011 produceret ca. 140.000 tons slam TS<sup>2</sup> på kommunale og private renseanlæg, hvoraf de 64 % blev udspreedt på landbrugsjorden. Mens vi i Danmark udspreder størstedelen af vores spildevandsslam på landbrugsjord, har enkelte europæiske lande indført forbud - eller er ved at implementere forbud - herimod. I Europa er det kun 37 % af slammet, der ender på landbrugsjord, resten går enten til deponi (40%), forbrænding (11%) eller anden anvendelse (12%).

Hvorvidt spildevandsslam bør udspredes på landbrugsjorden eller ej, er der delte meninger om. Ved direkte udbringning sker der en recirkulering af næringsstoffer og kulstof til jorden, men den potentielle risiko for forurening af jord, grundvand og afgrøder med tungmetaller eller miljøfremmede stoffer giver anledning til en vis usikkerhed i befolkningen. På den ene side er der således bred enighed om, at fosfor er en begrænset ressource, der bør genanvendes bedst muligt, og på den anden, at uønskede stoffer så vidt muligt bør undgås på landbrugsjord.

Ved afbrænding af spildevandsslam fås en aske, som indeholder fosfor med lav plantetilgængelighed samt størstedelen af tungmetallerne fra slammet. Denne aske kan ikke anvendes direkte som gødning.

## Undersøgelserne

Krøger har i projektet klarlagt, hvor mange af de danske renseanlæg, der anvender henholdsvis kemisk og biologisk fældning af spildevandets fosfor, samt hvorvidt der ved den kemiske fældning anvendes jern, aluminium eller en kombination heraf.

NORD har i projektet udviklet fire forskellige metoder til fremstilling af fosforholdige produkter fra fosforholdige asker.

## Resultater

### *Potentialet for fosforopbejdning*

I 2011 var der 995 renseanlæg i Danmark, som til sammen producerede en slammængde indeholdende ca. 140.000 tons tørstof pr. år. Renseanlæggene modtog med spildevandet i alt en fosformængde på 5.500 tons, hvoraf de 5.000 tons fosfor tilbageholdtes i slammet.

Den fosformængde, der er til rådighed som ressource til opbejdning, er afhængig af indløbskoncentrationerne på renseanlæggene. Fosfor i spildevandet kommer primært fra

---

<sup>2</sup> Slam TS = indholdet af tørstof i slam. Slam indeholder normalt 70 – 80 % vand.

husspildevandet, herunder fra vaskemidler, men også industrien bidrager. Over de sidste 20 år har der været en faldende tendens for fosforkoncentrationen i spildevandet i Danmark, som i høj grad tilskrives en reduktion af fosforindholdet i vaskemidler, hvor der på EU-niveau er sat en øvre grænse for fosfatindholdet i vaskemidler m.m. Fosforkoncentrationen ligger i dag på 6 - 9 mg/l i spildevandet og kan forventes at falde yderligere de nærmeste år, da en række lovgivningsmæssige stramninger endnu ikke er slået igennem.

### **Fosforfjernelse på de danske renselanlæg**

Fosfor ønskes fjernet fra spildevandet for at undgå eutrofiering i vandmiljøet. Alle danske renselanlæg større end 5.000 PE har derfor nationale krav om rensning for fosfor ned til en værdi under 1,5 mg/l. Ud fra en vurdering af følsomheden af recipienten kan disse krav imidlertid skærpes, både med hensyn til lavere udlederkoncentration og hvilke anlægsstørrelser de gælder for.

Renselanlæggene anvender som oftest jern- eller aluminiumsbaserede fældningskemikalier til fjernelse af fosfor fra spildevandet, og fældningen af fosfor er derfor forbundet med en række driftsomkostninger. Mange anlæg har desuden implementeret en proces til biologisk fosforfjernelse uden anvendelse af fældningsmidler. Udledningen af fosfor er belagt med grøn afgift og udgør således en omkostning for vandselskaberne, men den grønne afgift indgår ikke i vandselskabernes opgørelse af driftsudgifterne, og udgiften er derfor ikke omfattet af det prisloft, som selskaberne er underlagt. Da tendensen vurderes at gå mod en optimering af de samlede udgifter, kan dette forhold øge den nuværende udledning af fosfor til vandmiljøet. Som det ses, har vandselskaberne ikke noget stærkt økonomisk incitament for at bruge ressourcer på forbedret fosforfjernelse, når det kun er driftsudgifterne, der indgår prisloftberegningen.

### **Spørgeskema til de danske renselanlæg**

I forbindelse med projektet blev der udsendt et spørgeskema til alle danske vandselskaber med ansvar for drift af renselanlæg. Formålet med spørgeskemaet var at indhente data til dokumentation af gældende praksis for fosforfjernelse i relation til anlægsopbygning og driftsstrategi. Besvarelsenerne dækkede til sammen 50 % af det behandlede spildevand i Danmark, og undersøgelsen kan derfor anses for at give et repræsentativt billede af forholdene.

På baggrund af de indkommende besvarelser blev de danske renselanlæg grupperet i 3 overordnede typer:

- Type 1: 1-trins anlæg uden rådnetank
- Type 2: 1-trins anlæg med rådnetank
- Type 3: 2-trins anlæg med rådnetank

For hver af de tre typer findes to varianter, den ene med kemisk og den anden med biologisk fosforfjernelse (se hovedrapportens figur 4 - 6).

Næsten alle store renselanlæg i Danmark er af type 3, der typisk har lavere energiforbrug end type 1 og type 2. Det skyldes, der bundfældes slam (primærslam) før indløbet i luftningstankene, hvilket sparer energi til beluftningen. Primærslammet giver desuden et højt biogasudbytte, hvorfor type 3 anlæg typisk producerer væsentligt mere biogas end type 1 og 2. Ved anvendelse af rådnetanke (type 2 og 3) vil en del af den biologisk bundne fosfor i slammet frigives og ledes tilbage til vandbehandlingen med rejektvandet som såkaldt intern belastning.

Produktionen af primærslam i type 3 anlæggene medfører, at en del af de miljøfremmede stoffer, der måtte befinde sig i spildevandet, ikke beluftes i anlæggets biologiske vandrensingsdel, hvilket betyder, at flere af disse stoffer er at finde i det udrådnede slam. Dette kan i nogle tilfælde gøre slammet uegnet til udbringning på landbrugsjord.



Ud fra besvarelsen af spørgeskemaet ses, at størstedelen af fosforen (55 %) findes i slam, hvor der kun er anvendt jern til kemisk fældning, mens 39 % findes i slam, hvor der anvendes aluminium eller en kombination af aluminium og jern. Kun 6 % af fosforen findes i slam helt uden tilsætning af jern eller aluminium.

En stor del af spildevandets fosfor bindes naturligt i bakterierne i slammet. Denne del kan forøges, hvis der anvendes særlige bakterier, der akkumulerer mere fosfor end normalt. Ud fra spørgeskemaundersøgelsen estimeres, at 58 % af fosforen i spildevandsslammet er biologisk bundet, mens 29 % er kemisk bundet til jern og 12 % til aluminium.

Tallene for kemikalieforbruget for de forskellige anlægstyper viser - trods stor variation fra anlæg til anlæg - at anlæg med lav belastning anvender mere fældningsmiddel end anlæg med stor. Det afspejler sig i, at der også ses en sammenhæng mellem anlægstypen og kemikalieforbruget. Yderligere findes, at type 1 anlæg med biologisk fosforfjernelse (Bio-P) har mindre forbrug af fældningsmidler end anlæg uden. En tilsvarende sammenhæng ses ikke i de store anlæg, hvor en del af det akkumulerede fosfor i bakterierne frigives i rådnetanken og føres tilbage til renseanlægget som intern belastning.

Efter afbrænding af spildevandsslam er fosfor hovedsagelig til stede i asken som salte af calcium, magnesium, jern og aluminium, idet forholdet mellem metallerne afhænger af den anvendte metode for fosforfjernelse.

#### ***Anbefalet design af proces for fosforfjernelse fra spildevand***

For at kunne implementere en rentabel proces til genindvinding af fosfor fra aske fra forbrændingen af spildevandsslam vil det være en fordel, at spildevandsslammet er så ensartet som muligt. Dette taler for færre, men større renseanlæg. Tendensen går allerede i den retning, idet nye anlæg oftest bygges som 2-trinsanlæg med rådnetank (type 3); det er den anlægstype, der har den bedste energiudnyttelse.

For at udnytte fosfor i asken fra afbrændingen af spildevandsslam, vil en udfasning af fældningskemikalierne, specielt aluminium, være en fordel, da det er lettest at genbruge biologisk bundet fosfor. Dette kan ske ved at indføre Bio-P-processen på *alle anlæg* og optimere den, så efterbehandling med fældningsmidler minimeres. Kemikaliedoseringen, der næppe kan undgås helt, kan desuden optimeres ved kombineret anvendelse af simultan- og efterudfældning, samt forbedret online styring af doseringen. Endelig kan forbruget af fældningskemikalier reduceres, hvis fosfor i rektvandet fældes særskilt. Det vil dog samtidig medføre lavere fosforkoncentration i overskudsslammet.

#### ***Brugbarheden af forskellige typer aske fra afbrænding af spildevandsslam.***

Ved analyse af en række asker af forskellig oprindelse findes, at aske fra afbrænding af spildevandsslam naturligt indeholder jern, aluminium, calcium og magnesium. Mængderne er af en størrelsesorden, der tilfældigvis bevirker, at en fældning med jern eller aluminium fordobler den samlede mængde af det tilførte metal. Dette har stor betydning for oparbejdningen af slammaske, da det proces teknisk har vist sig noget sværere at håndtere aluminium end jern.

Som konsekvens heraf fås følgende regler:

- Aske fra afbrænding af aluminiumsfældet spildevandsslam (aluminiumsslammaske) er stor set umulig at genanvende.
- Aske fra afbrænding af jernfældet spildevandsslam (jernslamaske) kan genanvendes, omend det er besværligt.

- Aske fra afbrænding af biologisk behandlet og sedimenteret spildevandsslam (Bio-slamaske) er den mindst besværlige at genanvende. Der er dog ikke mange renselanlæg, der producerer Bio-slamaske uden støttefældning med jern eller aluminium.

Selv om man adlyder disse simple regler, er det ikke nemt at genanvende fosfat fra slamaske.

### **Fire nye processer for oparbejdning af fosforholdige asker.**

Der er i projektperioden arbejdet med flere processer til genanvendelse af fosfor, hvilket har ført til fire forskellige processer for fremstillingen af hvert sit produkt:

- *Trinatriumfosfat*: Produktet blev udviklet som del af et tidligere projekt, men manglede en optimering af kvaliteten. Optimeringen var vellykket, men processen måtte opgives, da der som startmateriale anvendtes aske fra afbrændingen af kød- og benmel. En sådan aske er ikke længere tilgængelig som billig fosforkilde.
- *Fosforprodukt indeholdende ammoniak*: Produktet er blevet teknisk godkendt af en potentiel kunde. Processen er ikke færdigudviklet.
- *Rent ammoniumfosfat*: En udviklet produktionsmetode og et lavt udbytte bevirker, at processen indtil videre ligger i venteposition.
- *Calciumfosfat*: Produktet tænkes anvendt som supplement til nyopgravet fosfatsten fra fosfatminerne. Processen er ikke færdigudviklet, men dog kommet så langt, at der er udtaget to patenter for at beskytte den. Arbejdet videreføres i projekt CLEANWASTE.

Det har været et gennemgående træk i udviklingsarbejdet, at de undersøgte processer ikke hang sammen økonomisk: Det skyldes dels den lille mængde fosfor, der er til rådighed, dels sammensætningen af jernslamasken. Som konsekvens heraf besluttede ledelsen på NORD at standse alt videre udviklingsarbejde vedrørende fosfater.

### **Hovedkonklusioner**

Det samlede potentiale for genanvendelse af fosfor fra spildevandsslam fra danske rensningsanlæg ligger på ca. 5.000 tons fosfor/år.

Processer til oparbejdelse af fosfor giver bedst udbytte på aske fra slam, der er fremstillet ved biologisk fosforfjernelse. Fældning af spildevandsslam med jern kan accepteres, men aluminium bør undgås.

Slam til afbrænding bør være så ensartet som muligt. Det kan bl.a. opnås ved at øge antallet af store renselanlæg på de små's bekostning.

Der er udviklet fire forskellige processer for fremstilling af fosforholdige produkter af jernslamaske. Produkterne er trinatriumfosfat, et fosforprodukt indeholdende ammoniak, rent ammoniumfosfat samt calciumfosfat. Sidstnævnte, der er beregnet som supplement til råfosfat fra minerne, virker mest lovende. Ved laboratorieforsøg er fremstillet et produkt af den rigtige kvalitet, men det er for tidligt at vurdere, om processen er rentabel. Arbejdet videreføres i projekt "CLEANWASTE," der støttes af Det Strategiske Forskningsråd og Rådet for Teknologi og Innovation.

Et gennemgående problem for de undersøgte processer har været, at det har været svært at konkurrere økonomisk med råfosfat fra minerne. Det er grunden til, at NORD efter afslutningen af nærværende projekt har trukket sig fra arbejdet med den videre udvikling af processer for fosforgenvinding.

Skulle alle muligheder for genbrug falde bort, bør man overveje at lægge de fosforholdige affaldsstrømme – herunder også asken fra afbrænding af tørret spildevandsslam - i depot (fosforminer) for senere genanvendelse.

# Summary and Conclusion

## ***Background and Purpose***

Municipal and private wastewater treatment plants purify wastewater from industrial and domestic installations. When wastewater arrives at the treatment plant it contains valuable nutrients together with pollutants and impurities such as sand, leaves and cotton swabs. Before the wastewater is discharged into the aquatic environment, it has to be cleaned. During the cleaning, precipitation of phosphorous is often performed using iron- or aluminium-based products, resulting in sludge, which in addition to the phosphorous and organic material, also contains large amounts of the precipitants. Hence, sewage sludge is at the same time a resource as well as a waste product.

In Denmark, approx. 140,000 metric tonnes (dry matter) of sludge was produced in 2011, of which 64% was spread on agricultural land. While we in Denmark disseminate most of our sewage sludge on agricultural land, some European countries ban - or are implementing bans - against it. In Europe, only 37% of the sludge is disposed of on agricultural land, the rest either goes to landfill (40%), is incinerated (11%), or disposed of by other means (12%).

Whether sewage sludge should be spread on agricultural land or not is a matter of opinion. By direct application, there is a recirculation of nutrients and carbon to the soil, however, the potential risk of contamination of soil, groundwater and crops with hazardous substances results in a certain apprehension among people. On one hand, there is a general consensus that phosphorous is a limited resource that should be recycled as much as possible, on the other, that pollutant as far as possible should be avoided on farmland.

By incineration of sewage sludge, an ash is obtained, which contains phosphorous with low plant availability together with most of the heavy metals from the sludge. This ash cannot be used directly as a fertilizer.

## ***The Investigations***

In the project Krüger has established, how many of the Danish wastewater treatment plants that use chemical precipitation and biological removal of phosphorous from wastewater, and whether the precipitation is performed by iron, aluminium, or both.

In the project NORD has developed four different methods for the production of phosphorous containing products from ashes containing phosphorous.

## **Results**

### ***Potential for Phosphorous Reprocessing***

In 2011, there were 995 water treatment plants in Denmark, which together produced a sludge containing approx. 140,000 tonnes (dry matter) sludge per year. In the wastewater, the plants received a total of 5,500 metric tonnes of phosphorous per year, of which approximately 5,000 metric tonnes was withheld in the sludge.

The amount of phosphorous available as a resource for reprocessing depends on the inlet concentration at the treatment plant. Phosphorous in wastewater comes to a large part from detergents in household sewage, however, the industry contributes too. Over the last 20 years there has been a downward trend in phosphorous concentration in the wastewater in Denmark. This is

largely attributable to a reduction of phosphorous in detergents, due to imposed limits to the phosphate content at EU level. Phosphorous concentrations in wastewater are currently 6 - 9 mg/l and can be expected to decline further in the coming years as a number of regulatory constraints have not yet been implemented.

### ***Phosphorous Removal in Danish Wastewater Treatment Plants***

Phosphorous has to be removed from the wastewater in order to prevent eutrophication in the aquatic environment. All Danish wastewater treatment plants larger than 5,000 PE, are according to national requirements demanded to reduce phosphorous to a level below 1.5 mg/l. Based on individual assessments of the sensitivity of the recipient, however, more stringent requirements may be locally imposed. This goes for as well smaller plants as lower concentrations in the effluent.

Most wastewater treatment plants use iron- or aluminium-based precipitation chemicals to remove phosphorous from the wastewater, hence the reduction of phosphorous is associated with a number of operating costs. Many plants have also implemented a process for biological phosphorous removal. Discharges of phosphorous is covered by green taxes, which are not included in the water companies' statement of operating expenses and therefore do not influence a legally imposed price cap, which the companies are subjected to. Hence the companies are not urged to go for the best possible phosphorous removal.

### ***Questionnaire for the Danish Wastewater Treatment Plants***

As part of this project a questionnaire was sent to all Danish water companies responsible for the operation of wastewater treatment plants. The purpose of the questionnaire was to collect data for documentation of existing practices for removal of phosphorous in relation to construction and operation strategy.

The response covered a total of 50% of the treated effluent in Denmark and the study can therefore be considered to provide a representative picture of the situation.

The incoming answers showed that the Danish wastewater treatment plants could be grouped into three main types:

- Type 1: 1-stage plants without a digester.
- Type 2: 1-stage plants with a digester
- Type 3: 2-stage plants with a digester

For each of the three types two variants are found, one with chemical and the one with biological phosphorous removal (see figure 4 – 6 in the main report).

Almost all major wastewater treatment plants in Denmark are of type 3, which typically have a lower energy consumption than type 1 and 2, because part of the sludge (the primary sludge) is precipitated prior to the aeration tank, thereby saving energy. Furthermore, the primary sludge provides a high yield of biogas than aerated sludge, for which reason type 3 plants typically produce significantly more biogas than the less complex plants. Using the digester tanks (types 2 and 3), a portion of the biologically bound phosphorous in the sludge is released and returned to the treatment plant as so-called internal load.

The production of primary sludge (type 3 plants) means that part of the hazardous substances in the wastewater is not subjected to aeration in the plant's biological part, which means that more of these substances are found in the digested sludge. This may in some cases make the sludge unsuitable for spreading on agricultural land.

From the questionnaire is found, that the majority of the phosphorous (55 %) in the sludge is precipitated with iron alone, while 39 % is in sludge using aluminium or a combination of

aluminium and iron. Only 6 % of the phosphorous is present in sludge without iron or aluminium precipitation.

A large part of the phosphorous is naturally contained in bacteria in the sludge, and in processes without iron or aluminium, special bacteria may be used, which accumulate more phosphorous than normal. Disregarding aluminium and iron from the wastewater inlet, it is estimated that 58 % of the phosphorous in sewage sludge is bound biologically, 29 % is found as iron phosphate and 12% as aluminium phosphate.

Despite large variation from plant to plant, it is found that smaller plants in average use more precipitant than larger. As a consequence of this, there is also seen a correlation between plant type and chemical consumption. Additionally it is found, that type 1 plants with biological phosphorous removal (Bio-P) have reduced consumption of precipitation agents as compared to those lacking Bio-P. A similar correlation is not seen in the large plants, as part of the accumulated phosphorous in the bacteria is released in the sludge digester.

After incineration, the phosphate is primarily bound as salts of calcium, magnesium, iron and aluminium, the ratio of the metals depending upon, which precipitant (if any) has been used.

### ***Recommended Design of Phosphorous Removal from Wastewater***

In order to implement a cost-effective process for the recovery of phosphorous from the ash of dried and incinerated sewage sludge, it would be an advantage to have as uniform a sludge as possible. This suggests fewer, but larger treatment plants, a trend which is already seen. New plants are most often built for replacement of several smaller plants as two-stage systems with digester, as such plants have the best energy efficiency.

In order to utilize phosphorous from the ashes of incinerated sewage sludge, a phase-out of the precipitants would be an advantage, as it is easier to recover biologically bound phosphorous. This can be done by the introduction and optimization of the Bio-P process on all plants. The minor chemical precipitation, which probably cannot be avoided, can be optimized by the use of on-line gauges, and a combination of simultaneous and after-precipitation. The digestion of sewage sludge causes part of the biologically bound phosphorous to be released into the so-called reject water, which is returned to the inlet of the wastewater plant. Consumption of precipitation chemicals can be further reduced, if a special cleaning of this reject water is performed, however, this will result in a smaller phosphorous concentration in the normal sludge.

### ***Usefulness of Various Types of Ash from the Incineration of Sewage Sludge.***

By analyzing a number of ashes of various origins is found, that ash from the incineration of sewage sludge naturally contains iron, aluminium, calcium and magnesium. The amounts of iron and aluminium happens to be of a magnitude that causes a precipitation using iron or aluminium to double the total amount of the metal in question. This is of great importance for the phosphorous recovery of sludge ash, as the recycling processes have more difficulties with handling aluminium than iron.

As a consequence hereof the following rules may be formulated:

- Ash from the incineration of aluminium precipitated sludge (aluminium ash) is largely impossible to recycle.
- Ash from the incineration of iron precipitated sludge (iron ash) can be recycled, although it is difficult.
- Ash from incineration of biologically treated and sedimented sludge (bio ash) is relatively easy to recycle. However, not many wastewater treatment plants produce an ash without additional precipitation with iron or aluminium.

Even obeying these simple rules, the recycling of phosphorous from sludge ashes is no simple matter.

#### ***Four new processes for the recycling of phosphorous from sludge ashes.***

During the project work four new processes were developed leading to four different products:

- *Trisodium phosphate*: The product was developed as part of a previous project, but lacked an optimization of quality. The optimization was successful, however, the process had to be abandoned because the starting material was ash from the incineration of meat and bone meal. Such an ash is no longer available as an inexpensive phosphorous source.
- *A phosphorous product containing ammonia*: The product has been technically approved by a potential customer. The process is not fully developed.
- *Pure ammonium phosphate*: A complex production method and a low yield has put this process on hold
- *Calcium Phosphate*: The product is intended as a supplement to virgin phosphate rock from the phosphate mines. The process is not fully developed, but two patents have already been applied for in order to protect the process. The work is continued in project CLEANWASTE.

#### **Main Conclusions**

The total potential for recycling of phosphorous from sewage sludge from Danish wastewater treatment plants is approximately 5,000 tonnes of phosphorous per year.

It is important how the sludge for incineration is produced:

- Ash from the incineration of aluminium precipitated sludge is practically impossible to recycle.
- Ash from the incineration of iron precipitated sludge can be recycled, although with difficulty.
- Ash from the incineration of biologically treated and sedimented sludge is the least difficult to recycle.

Sludge quality should be as uniform as possible. This can be achieved by increasing the number of large wastewater treatment plants at the expense of smaller ones.

Four different processes for the preparation of phosphorous-containing products of iron sludge ash have been developed. The products are trisodium phosphate, a phosphorous product containing ammonia, pure ammonium phosphate, and calcium phosphate. The last one, which is intended as a substitute for virgin phosphate rock, seems the most promising. Laboratory work has established, that the quality is fine, however, it is too early to say, whether the process will be profitable. The work will be continued in the project "CLEANWASTE," supported by the Strategic Research and the Council for Technology and Innovation.

A recurring problem experienced during the development work has been, that most of the investigated processes could not compete economically with virgin phosphorous coming directly from the mines. This is the reason why NORD after the completion of present project has decided to abandon all further work within the area of phosphorous development.

Should all processes for recycling fail, a completely different solution should be considered: Store the phosphorous-containing waste streams in phosphorous mines for later recycling.

# 1. Baggrund

Kommunalt og privat ejede renseanlæg renser spildevand fra industri og husholdning. Når spildevandet ankommer til renseanlægget indeholder det både værdifulde næringsstoffer, tungmetaller, miljøfremmede stoffer og fysiske elementer såsom sand, blade og vatpinde. Inden spildevandet ledes tilbage til vandmiljøet, skal det renses.

Under rensningen af spildevandet opstår et restprodukt, spildevandsslam, der på én og samme tid er en ressource og et affaldsprodukt:

- En ressource, fordi slammet indeholder vigtige gødningsstoffer i form af kvælstof og fosfor, samt kulstof der enten kan bruges til jordforbedring eller har en høj brændværdi efter tørring.
- Et affaldsprodukt, fordi størstedelen af spildevandets uønskede stoffer ender i slammet bl.a. miljøfremmede stoffer og tungmetaller.

Slambekendtgørelsen (Miljøstyrelsen, 2006) opstiller krav om anvendelse af spildevandsslam og andet affald på landbrugsjord. For at spildevandsslam må udbringes på landbrugsjorden, skal det i henhold til bekendtgørelsen overholde en række krav til tungmetaller og miljøfremmede stoffer:

- Tungmetallerne omfatter følgende 7 stoffer: Cadmium, kviksølv, bly, nikkel, krom, zink og kobber.
- De miljøfremmede stoffer omfatter 4 stofgrupper: LAS, PAH, NPE og DEHP (jf. listen over akronymer og forkortelser).

Det har i mange år været debatteret, om spildevandsslam bør anvendes som gødning på markerne, dels fordi der er stor usikkerhed omkring planternes mulighed for at optage fosforen, hvoraf en del er tungt bundet til jern og aluminium, dels fordi mange mennesker er utrygge ved slammets potentielle indhold af miljøgifte. Usikkerheden har blandt andet ført til, at virksomheden Arla i 2003 meddelte, at de ikke længere ønskede at modtage mælk fra køer fodret med grovfoder fra marker, der havde fået tilført spildevandsslam inden for de sidste 3 år.

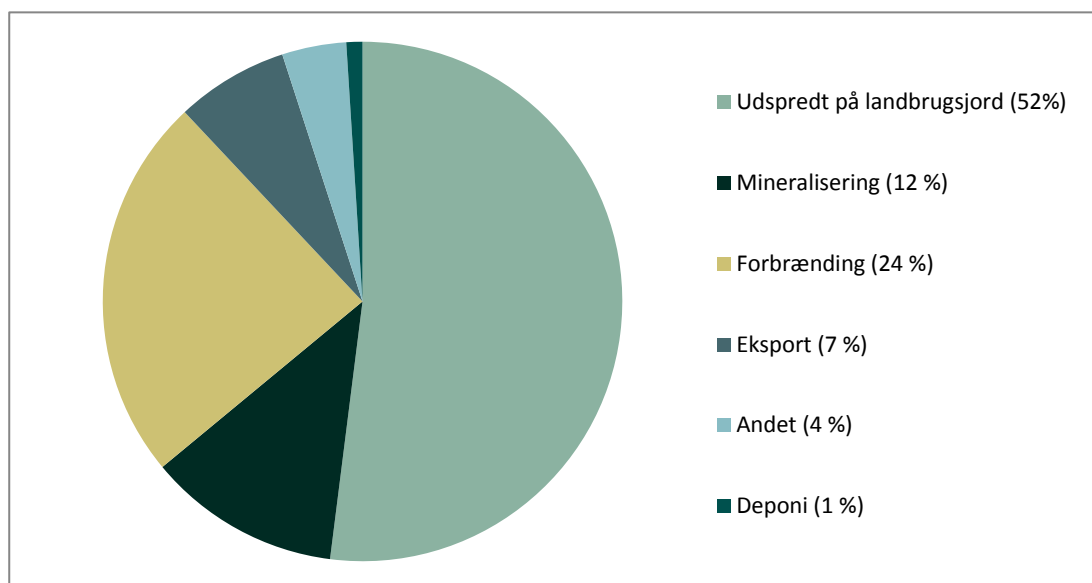
Usikkerheden hos forbrugerne går ikke kun på de stoffer, der analyseres for i dag, men også på stoffer, der potentielt kan være skadelige, men som der endnu ikke er fokus på. I 2012 udførte forskere fra Københavns og Århus Universitet en undersøgelse for Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen 1, 2012) om udbringning af spildevandsslam på landbrugsjord. Formålet var at vurdere, om slambekendtgørelsen burde indeholde grænseværdier for flere typer miljøgifte end de allerede eksisterende. I rapporten har forskerne kigget nærmere på fem miljøgifte, som er fundet i dansk spildevandsslam: bromerede flammehæmmere (BFR), polyklorerede biphenyler (PCB), polyfluorerede stoffer (PFA), lægemidler og muskstoffer. Rapporten har fokus på, om de enkelte stoffer er problematiske for jordbundsorganismer, afgrøder og andre planter, som kommer i kontakt med spildevandsslammet. Forskerne fandt frem til, at der ikke er stor sandsynlighed for, at slammets indhold af BFR, PCB, lægemidler og muskstoffer udgør et miljøproblem, men at PFA ligger på grænsen af, hvad EU anbefaler i henhold til retningslinjerne i REACH-programmet. Rapporten anbefaler desuden, at der igangsættes en undersøgelse af klorerede paraffiner, parabener samt biociderne triclosan og triclocarban.

Renseanlæggene inddeler i praksis deres slam i A, B og C slam:

- A slam er stabiliseret slam, der overholder slambekendtgørelsens krav, både til tungmetaller og miljøfremmede stoffer. Dette slam kan gå direkte på landbrugsjorden.
- B slam er stabiliseret slam, der overholder slambekendtgørelsens krav til tungmetaller, men ikke til miljøfremmede stoffer. Dette slam kan mellembehandles ved kompostering eller mineralisering, hvorefter det, såfremt grænseværdierne for de miljøfremmede stoffer derved er bragt ned under grænseværdierne, kan udbringes på landbrugsjord.
- C slam er stabiliseret slam, der ikke overholder slambekendtgørelsens krav til tungmetaller. Dette slam kan ikke anvendes på landbrugsjord og går derfor til anden behandling, f.eks. forbrænding.

### 1.1 Slammængder

I 2009 har Miljøstyrelsen opgjort den samlede mængde slam fra danske renselanlæg til ca. 140.000 tons slam TS årligt, hvilket tal antages uændret i 2012 (Miljøstyrelsen 2, 2013). Afsætningen af slammet fordelte sig som følger: 64 % blev udspremt på landbrugsjord<sup>3</sup>, 24 % blev sendt til forbrænding, 1 % endte på deponi, 7 % blev eksporteret og 4 % blev anvendt til andre formål. I 2008 var de tilsvarende europæiske gennemsnit 37 % til udspreddning, 11 % til forbrænding, 40 % til deponi og 12 % til anden anvendelse (Fytli, 2008).



Figur 1 - Anvendelse af dansk spildevandsslam i 2009.

<sup>3</sup> Af de 64 % var de 12 % først blevet mineraliseret.



## 1.2 Innovationspartnerskabet

I 2011 oprettede Miljøstyrelsen et innovationspartnerskab for genanvendelse af fosfor i spildevand og spildevandsslam. Formålet var at skabe en platform for strategisk samarbejde om genvinding og nyttiggørelse af fosfor i affald generelt, dog med speciel fokus på fosfor i spildevand og spildevandsslam (Miljøstyrelsen 2, 2013).

Partnerskabet har arbejdet i 3 forskellige arbejdsgrupper – teknologiudvikling, markedsudvikling og reguleringsudvikling - med det fælles formål at vurdere eksisterende teknologier, teknologier under udvikling, samt eventuelle lovgivningsmæssige barrierer ved implementering af nye teknologier til behandling af spildevandsslam. Størstedelen af de eksisterende teknologier omhandler udbringning på landbrugsjorden, mens teknologier under udvikling som oftest har som mål at genanvende af fosfor fra aske opstået ved afbrænding af spildevandsslam. En del undersøgelser har dog også omhandlet udvinding af struvit fra spildevand. De fleste af teknologierne til genanvendelse af fosfor fra aske er på et tidligt stade, og det er derfor uvist, hvorvidt produkterne er eftertragtede og processerne rentable. Dog vurderer partnerskabet, at det ved genanvendelse af fosfor fra aske er vigtigt, at renseanlæggene så vidt muligt anvender biologisk fosforfjernelse frem for kemisk fældning, men at det, hvis kemisk fældning ikke kan undgås, er vigtigt, at der anvendes jern frem for aluminium. Denne vurdering er baseret på et udviklingsarbejde gennemført af NORD.

I det omfang danske spildevandsforsyninger ønsker at forbrænde spildevandsslammet og efterfølgende at genanvende askens fosfor, står de lovgivningsmæssigt over for to udfordringer – affaldshierarkiet og vandsektorloven.

## 1.3 Lovgivning

I det omfang de danske vandselskaber ønsker at forbrænde spildevandsslammet og efterfølgende genanvende askens fosfor, står de lovgivningsmæssigt overfor 2 store udfordringer – affaldshierarkiet (Miljøstyrelsen 4, 2012) og vandsektorloven (Miljøstyrelsen, 2009):

- Affaldshierarkiet indeholder forskellige kategorier, hvori de forskellige teknologier indplaceres: Genanvendelse står over nyttiggørelse, der igen står over deponi. Der skal altid vælges en teknologi, der ligger så højt oppe i affaldshierarkiet som muligt. Slam udspreddt på landbrugsjorden anses for anden endelig materialenyttiggørelse, og forbrænding af spildevandsslam for nyttiggørelse. Der foreligger ingen konkret vurdering af, om forbrænding med efterfølgende udvinding af fosfor fra asken er genanvendelse eller nyttiggørelse.
- Vandsektorlovens bestemmelser om prisloft betyder, at vandselskaberne kun må skifte teknologi, hvis udgifterne for brugerne ved den nye teknologi ikke overstiger udgifterne ved den gamle. Dette er et stort problem for de vandselskaber, som i dag leverer spildevandsslam til landbrugsjorden, da dette er så billig en løsning, at ingen nye teknologier kan konkurrere med den.

## 1.4 Livscyklusanalyse

Sideløbende med nærværende undersøgelser har COWI og KU SCIENCE foretaget en livscyklusvurdering og samfundsøkonomisk analyse af 14 forskellige scenarier<sup>4</sup> for genanvendelse af fosfor fra spildevandsslam (Miljøstyrelsen 1, 2013). I rapporten skelnes mellem slam fra mindre anlæg, som har undergået en aerob stabilisering, og slam fra større anlæg, hvor slammet har undergået udrådning og afvanding. Her skal kun omtales slam fra de store anlæg, der betragtes som fremtidens anlæg, hvor otte forskellige scenarier for håndtering af slam vurderes:

---

<sup>4</sup> Egentlig udarbejdede man kun 13 scenarier, det 14. og sidste blev udført af NORD og efter aftale indsat i rapporten.

- Scenarie 7: Direkte anvendelse på landbrugsjord.
- Scenarie 8: Kompostering og anvendelse på landbrugsjord.
- Scenarie 9: Tørring og til forbrænding på et affaldsforbrændingsanlæg.
- Scenarie 10: Tørring og medforbrænding (Aalborg Portland).
- Scenarie 11: Tørring og udbringning på landbrugsjord.
- Scenarie 12: Tørring og monoforbrænding,<sup>5</sup> med fosforudvinding fra asken.
- Scenarie 13: Tørring og monoforbrænding uden fosforudvinding fra asken (deponering).
- Scenarie 14: Tørring af slam på NORD og forgasning med efterfølgende fosforudvinding.

I livscyklusanalysen regnes med, at alt fosfor anvendt til landbrugsformål er ligeværdigt, idet det antages, at det vil være 100 % plantetilgængeligt over en periode på 100 år. Ved fremstillingen af fosfatprodukter beregnet til substitution af handelsgødning er denne forudsætning imidlertid ikke relevant, idet hovedparten af fosforen skal være vandopløselig eller til nød citratopløselig.

Vedrørende miljøpåvirkningerne fremhæves følgende konklusioner:

- Drivhuseffekt: Alle scenarier har tilnærmelsesvis samme positive indflydelse på miljøet på nær scenarie 8, kompostering, der giver dårligere resultat end de øvrige scenarier.
- Forsuring: Scenarie 11 (tørring og udbringning på landbrugsjord) har den bedste effekt på miljøet, mens scenarie 12 og 14 (fosforudvinding fra slammaske) kommer lige efter.
- Næringssaltbelastning: Scenarie 12 og 14 (fosforudvinding fra slammaske) har størst positiv effekt på miljøet, idet det af NORD foreslåede scenarie 14 er det bedste.
- Ozonlagsnedbrydning og fotokemisk ozondannelse: Ingen af de 8 scenarier har væsentlig indflydelse på forholdene for ozon.

Den samfundsøkonomiske vurdering siger entydigt, at det bedste man kan gøre, er at sprede slammet på landbrugsjorden.<sup>6</sup> Med andre ord: I det omfang kravene i slambekendtgørelsen kan overholdes, bør man ikke behandle slammet ved industrielle processer.

Der vil ikke i nærværende rapport blive taget stilling til, hvorledes man skal vægte miljø og samfundsøkonomi over for hinanden.

## 1.5 Rapporten

Internationalt er der stor interesse for udvikling af processer, der kan føre til genanvendelse af fosfor fra aske fra forbrænding af spildevandsslam. NORD, som er en af de virksomheder, der har arbejdet målrettet på at udvikle processer dertil, har identificeret en række udfordringer – og en af de største er renseanlæggenes måde at fælde fosfor på. Dette har nemlig stor betydning for, hvorledes en genanvendelsesproces skal designes. Fosfor, fældet med aluminium, er stor set umuligt at genanvende, mens fosfor fældet med jern kan genanvendes, omend med besvær. Fosfor, der ikke er kemisk fældet, men i stedet sedimenteret efter biologisk fosforfjernelse, er lettest tilgængeligt og derfor også nemmest at genanvende.

Krüger har arbejdet med at få klarlagt hvor mange af de danske renseanlæg, der anvender kemisk og biologisk fosfatfjernelse, og om der ved den kemiske fældning anvendes jern, aluminium eller begge dele. Resultatet af dette arbejde, samt en vurdering af, hvorledes renseanlæggene forventes at komme til at se ud i fremtiden, fremgår af kapitel 3 - 5.

NORD har arbejdet med at udvikle processer, der fremstiller fosforprodukter, der både er efterspurgt og kan fremstilles rentabelt. Resultaterne fra dette arbejde fremgår af kapitel 6 og 7.

<sup>5</sup> Monoforbrænding: Forbrænding i ren form i modsætning til samforbrænding.

<sup>6</sup> Strengt taget er samfundsøkonomien i scenarie 14 (NORDs scenarie) ikke vurderet, men der er ikke grund til at tro, det vil afvige væsentligt fra slamforbrænding med fosforgenvinding.

## 2. Potentiale for oparbejdning af fosfor

Det danske marked for fosforgenvinding fra slamaske produceret ved forbrænding eller forgasning af spildevandsslam er afhængigt af en række faktorer, der både relaterer til regeringens miljømål, vandselskabernes driftsstrategiske og økonomiske prioriteringer, samt landbrugets og industriens anvendelse af fosfor.

Disse faktorer skal sammenholdes med de fosformængder, der fremadrettet forventes at være til stede i slammet fra spildevandsrensningen. Såfremt en reduktion i brugen af fosfor giver en markant reduceret tilgang til renseanlæggene, vil dette mindske incitamentet til at udvikle teknologier til fosforgenvinding.

### 2.1 Potentiel fosformængde

Af spørgeskemaundersøgelsen gennemført i forbindelse med dette projekt (bilag 2), uddrages følgende oplysninger for de anlæg der har svaret tilbage:

- Samlet indløb af spildevand: 384 mio. m<sup>3</sup>/år
- Samlet indløb af fosfor: 2889 tons/år
- Samlet udløb af fosfor: 196 tons/år

Fra litteraturen hentes følgende data:

- Samlet tilløb af vand til alle renseanlæg: 769 mio. m<sup>3</sup>/år (Naturstyrelsen, 2012)
- Samlet produceret slammængde: 140.000 tons/år slam TS (Miljøstyrelsen 2, 2013)
- Samlet fosfor i slam fra alle renseanlæg: 5.166 tons/år. Tabel 5

Af ovenstående data beregnes herefter:

- Gennemsnitskoncentration af fosfor i indløb: 7,53 mg/l
- Gennemsnitskoncentration af fosfor i udløb: 0,51 mg/l
- Gennemsnitlig fosfor i slam TS: 3,69 % vægt
- Gennemsnitlig fosfor i aske (bilag 3): 9,3 % vægt
- Samlet produktion af aske: 55.080 tons/år
- Gennemsnitlig aske i slam TS: 39,3 % vægt

Den maximale mængde fosfor til oparbejdning, beregnet som det aktuelle indhold af fosfor i spildevandsslammet er, således ca. 5.200 tons/år. Det praktiske tal bliver naturligvis lavere på grund af en række faktorer, som f.eks. disponeringen af slammet (kun afbrænding er aktuel), kvaliteten af slammet (aluminiumfældet slam udelukkes), forbrændingstabet (til flyveaske) og indsamlingseffektiviteten (små anlæg ignoreres).

## 2.2 Fosforkilder

Den fremtidige mængde fosfor i spildevandsslam produceret på danske renselanlæg er hovedsagelig afhængig af, hvor meget fosfor der findes i det indkommende spildevand.

Den gennemsnitlige fosforkoncentration i dansk spildevand har de seneste 20 år været faldende fra at have ligget på ca. 16 mg/l i begyndelsen af 1990'erne (Henze et al., 1992) til i dag at ligge på 6 - 9 mg/l. Faldet kan i høj grad tilskrives en reduktion af fosfat i vaskemidler, og da der er indført stramninger, som endnu ikke er slået igennem, må faldet forventes at fortsætte de nærmeste år.

I dag indeholder 60-70% af tekstilvaskemidlerne og 100% af maskinopvaskemidlerne stadig fosfater, hvilket kan tilbageføres til, at EU ikke har forbudt brugen af fosfater i vaskemidler, men kun sat en øvre grænse for hvor meget der må være. Henze et al. fandt i 1992, at der i de danske husholdninger forbruges 51.751 tons vaskemiddel/år indeholdende i alt 2.450 tons fosfor. Hvis denne fosformængde blev fjernet, ville det give en reduktion i fosforbelastningen til renselanlæggene på 45% svarende til en reduktion i indløbskoncentrationen på 3,4 mg/l P.

Eventuelle variationer i fosforkoncentrationerne i råspildevandet skyldes som regel forholdet mellem regnvand, indsivet grundvand og husspildevand, dog kan høje koncentrationer også skyldes fosforholdigt industrispildevand.

Det er i dag husspildevandet, der bidrager med størstedelen af fosformængden i det danske spildevand. Der findes kun få detaljerede undersøgelser af husspildevandets oprindelse og sammensætning, men i Sverige gennemførtes i 1960'erne en undersøgelse (Spildevandsteknik, 2009) af spildevandet fra en boligblok, der havde separate ledninger fra køkkener, badeværelser, vaskerum og toiletter. Resultatet kan opsummeres som følger:

Køkken	0,3 g P/d/PE
Bad	0,6 g P/d/PE
Tøjvask	1,3 g P/d/PE
Toilet	1,6 g P/d/PE
<b>SUM</b>	<b>3,8 g P/d/PE</b>

# 3. Fosforfjernelse på danske renselanlæg

Fjernelsen af fosfor fra spildevand vil i mange tilfælde være nødvendig for at undgå eutrofiering i de vandområder, der modtager det rensede spildevand. Især ved udledning til søer og lukkede fjorde er en fosforreduktion i spildevandet påkrævet. Om et renselanlæg i Danmark har krav til at reducere fosfor i spildevandet, følger af kravene i renselanlæggets udledningstilladelse, der igen er affødt af Spildevandsbekendtgørelsen (Miljøstyrelsen, 2007).

Fosforfjernelse fra spildevand er forbundet med driftsøkonomiske udgifter for vandselskaberne f.eks. i form af udgifter til indkøb og håndtering af jern- eller aluminiumsbaserede fældningskemikalier, drift og vedligeholdelse af onlinemålere samt håndtering af slammet (slamkonditionering, slamafvanding og slamdisponering).

Herudover betaler de danske borgere som en del af deres betaling for håndtering af spildevand en afgift til staten på 110 DKK for hvert kg fosfor, der udledes til recipient fra renselanlæggene. Afgiften omtales ofte som ”den grønne afgift” og er fastsat af Skatteministeriet (Skatteministeriet, 2013). Afregningen af de grønne afgifter indgår ikke som en del af vandselskabernes opgørelse af driftsudgifterne, og afgifterne er derfor ikke omfattet af det prisloft, som forsyningen er underlagt, og som er fastsat af Forsyningssekretariatet. Da vandselskaberne i praksis kan sende regningen for de grønne afgifter videre til forbrugerne, har de ikke nogen økonomisk motivation for at bruge ressourcer på at forbedre fosforrensningen ud over det, der kræves i udledertilladelsen.

## 3.1 Fastsættelse af krav til fosforrensning

I Danmark har alle renselanlæg med en tilladt kapacitet på 30 PE eller derover en tilladelse til udledning af spildevand. Er kapaciteten under 30 PE, er det kommunen, der giver tilladelsen. Alle tilladelser indeholder som minimum en udledertilladelse (udlederkrav), der er fastsat efter bestemmelserne i spildevandsbekendtgørelsen (Miljøstyrelsen, 2007).

I spildevandsbekendtgørelsen er der kun defineret krav til fjernelse af fosfor og kvælstof for renselanlæg med en kapacitet over 5.000 PE. Mindre renselanlæg kan dog også have krav til fosforfjernelse, hvis dette er besluttet af kommunen eller Naturstyrelsen, f.eks. pga. udledning til en følsom recipient.

## 3.2 Teknologier til fosforfjernelse fra spildevand

### 3.2.1 Til rådighed værende processer

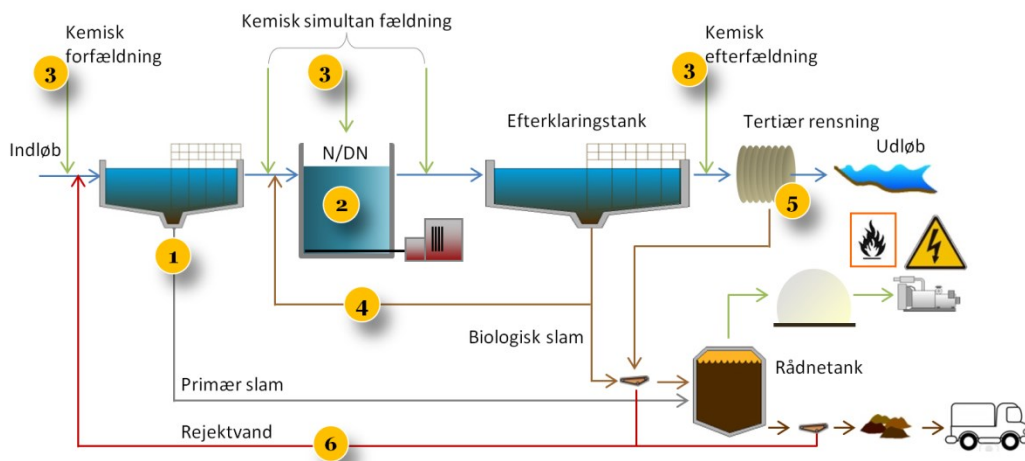
En fjernelse af fosfor fra spildevand kræver, at fosfor findes på suspenderet form, så det kan separeres fra spildevandet. Den del af fosforen, der ikke omdannes til suspenderet stof – det opløste fosfor - vil ende i udløbet fra renselanlægget.

De kendte teknologier til fjernelse af fosfor fra spildevand er opstillet i Tabel 1. Der henvises i øvrigt til *Innovationspartnerskabet* (Miljøstyrelsen 2, 2013).

Tabel 1. Teknologier til fjernelse af fosfor fra spildevand (Miljøstyrelsen in prep).

Teknologi nummer	
1	Direkte udtag af suspenderet fosfor - Praktiseres ved udtag af primær slam, uden supplerende dosering af fældningskemikalier
2	Alm. biologisk fosforfjernelse - Fosfor fjernes ved biologisk indbvenine af fosfor i slammets bakterier
3	Kemisk fosforfjernelse m./u. onlinestyling - Praktiseres ved fældning af fosfor med jern eller aluminium
4	Avanceret biologisk fosforfjernelse (Bio-P) - Fosfor fjernes ved biologisk indbygning af fosfor i særligt fosforakkumulerende bakterier (PAO)
5	Tertiær rensproces til fjernelse af suspenderet stof - Efterfølgende polering af det rensede vand for suspenderet stof. Dette kan ske med sandfilter, mekanisk filter eller membranfiltrering
6	Intern fosforgenvinding via rejktvand <sup>7</sup> - Dette er betegnelsen for etablering af fosforgenvinding eksempelvis via struvit

På Figur 2 er de nummererede teknologier fra tabel 1 vist på et typisk 2-trins aktivt slam renselanlæg.

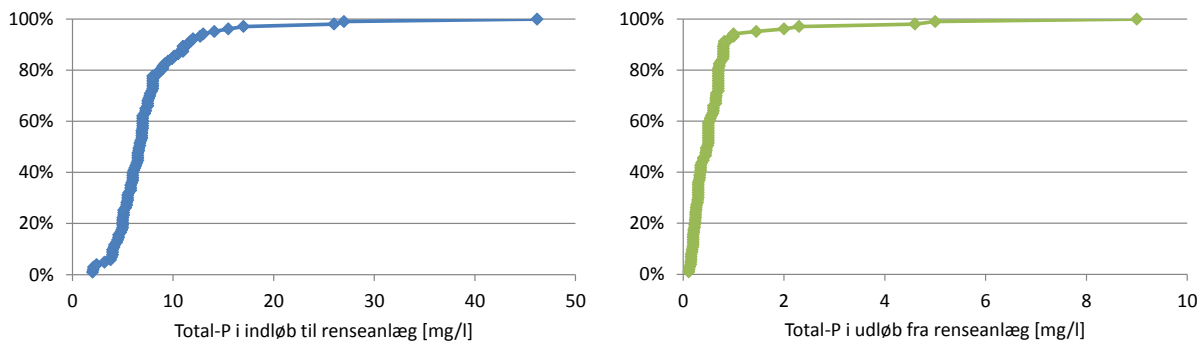


Figur 2. Teknologier til fosforfjernelse fra spildevand og deres placering på et typisk 2-trins aktivt slam renselanlæg (Miljøstyrelsen in prep).

<sup>7</sup> Forudsætter, at fosfor findes i høje koncentrationer på renselanlægget og forudsætter stor andel af Bio-P samt bioforgasning af slammet.

Når spildevand tilledes renseanlægget, indeholder det generelt 6 - 9 mg total-P/l. Koncentration vil bl.a. afhænge af opbygningen af det aktuelle kloakopland, andelen af fælles og separat kloakerede områder, nedbørsforholdene det givne år samt andelen og typen af industribelastning.

Rensegraden bestemmes som før nævnt delvist af udlederkravet til fosfor (1,5 mg P/l eller bedre i henhold til spildevandstilladelsen (Miljøstyrelsen, 2007)). Fra spørgeskemaundersøgelsen beregnes, at der i gennemsnit renses ned til en fosforkoncentration i udløbet på 0,51 mg/l.



Figur 3. Fraktildiagrammer (baseret på antallet af anlæg) over fosforkoncentration i tiløb og udløb fra danske renseanlæg. Data indhentet via spørgeskemaundersøgelsen.

På figur 3 ses fraktildiagrammer for fosfor i indløb og udløb. Man noterer sig, at der på enkelte anlæg tilledes meget høje koncentrationer af fosfor. Det er anlæg, som er særligt belastet med industrispildevand. Desuden ses enkelte anlæg med meget høje udledningskoncentrationer. Det drejer sig i alle tilfælde om små anlæg < 300 PE uden krav til fosforrensning.

### 3.2.2 Kemisk og biologisk fosforfjernelse

Når fosfor fjernes fra spildevand, sker dette altid ved at binde fosfor i suspenderet form, enten kemisk eller biologisk, således at fosfor kan udtages med produktionen af overskudsslam fra spildevandsrensningen. Fosfor fordampes ikke, og massebalancen for fosfor er således enkel:

$$M_{\text{fosfor-ind}} = M_{\text{fosfor-slam}} + M_{\text{fosfor-ud}}$$

Hvor:

- $M_{\text{fosfor-ind}}$  = Massen af fosfor i indløb
- $M_{\text{fosfor-slam}}$  = Massen af fosfor bundet i slam
- $M_{\text{fosfor-ud}}$  = Massen af fosfor i udløb til recipient

Denne massebalance gælder uanset hvilken type fosforfjernelse, der er valgt.

Oftest grupperes renseanlægstyper afhængigt af, om de anvender kemisk eller biologisk fosforfjernelse. Dette er i praksis en forenkling af virkeligheden, idet alle anlæg med aktiv slam processer vil have en biologisk indbygning af fosfor i den bakteriemasse, der dyrkes for at rense spildevandet. Så selvom et anlæg angives at have "kemisk fosforfjernelse" (i det efterfølgende mærket med indeks "k"), vil der stadig være en andel af fosforet, der er biologisk indbygget i slammet, idet tørstoffet i "normale" bakterier typisk vil indeholde 1,5 % fosfor. Til sammenligning indeholder fosforakkumulerende bakterier, der fremelskes med Bio-P processen, typisk 5 - 7 % fosfor.

På tilsvarende måde vil betegnelsen: ”Et renseanlæg med biologisk fosforfjernelse<sup>8</sup>” (i det efterfølgende mærket med indeks ”b”) stort set altid inkludere en kemisk støttestofaddition med jern eller aluminium for at sikre den ønskede lave afløbskoncentration af fosfor. Antallet af renseanlæg, der drives helt uden brug af fældningskemikalier, er meget få, som det også fremgår af den gennemførte spørgeskemaundersøgelse.

Ud fra disse forhold kan det nuanceres, at mængden af fosfor, der er bundet i slammet ( $M_{\text{fosfor-slam}}$ ) udgøres af følgende tre fraktioner, der varierer afhængigt af det enkelte anlægs driftsstrategier:

$$M_{\text{fosfor-slam}} = M_{\text{bio.fosfor}} + M_{\text{kem.fosfor-Fe}} + M_{\text{kem.fosfor-Al}}$$

Hvor:

- $M_{\text{fosfor-slam}}$  = Den totale masse af fosfor i slammet
- 
- $M_{\text{bio.fosfor}}$  = Massen af biologisk bundet fosfor i slammet
- $M_{\text{kem.fosfor-Fe}}$  = Massen af fosfor bundet til jern i slammet
- $M_{\text{kem.fosfor-Al}}$  = Massen af fosfor bundet til aluminium i slammet

---

<sup>8</sup> Biologisk fosforfjernelse forkortes oftest som Bio-P og betegner teknologien til anvendelse og stimulering af særlige fosforakkumulerende bakterier.



### 3.3 Gruppering af renseanlæg

I nærværende rapport er det valgt at opdele renseanlæggene i 6 forskellige anlægstyper, og at karakterisere de forskellige strategier for fosforfjernelse i relation til disse.

Grupperingen på 1. niveau er foretaget ud fra renseanlæggenes principielle opbygning:

- Type 1: 1-trins anlæg uden rådnetank
- Type 2: 1-trins anlæg med rådnetank
- Type 3: 2-trins anlæg med rådnetank

For hver af de 3 typer findes to varianter, den ene med kemisk ("k") og den anden med Bio-P ("b") fosforfjernelse.

Rapportens anvendte inddeling i anlægstyper ses samlet i tabel 2, der også viser, hvor mange anlæg der i spørgeskemaundersøgelsen er repræsenteret i hver gruppe, samt hvor stor en andel af spildevandet disse anlæg har behandlet af den samlede spildevandsmængde.

Tabel 2. Renseanlægstyper med forskellig opbygning og fosforfjernelsesstrategi. Anlæggene i fosforspørgeskemaundersøgelsen er inddelt i 6 overordnede typer. I tabellen ses, hvor mange anlæg, der er repræsenteret i hver gruppe, samt hvor stor en andel af spildevandet de har behandlet.

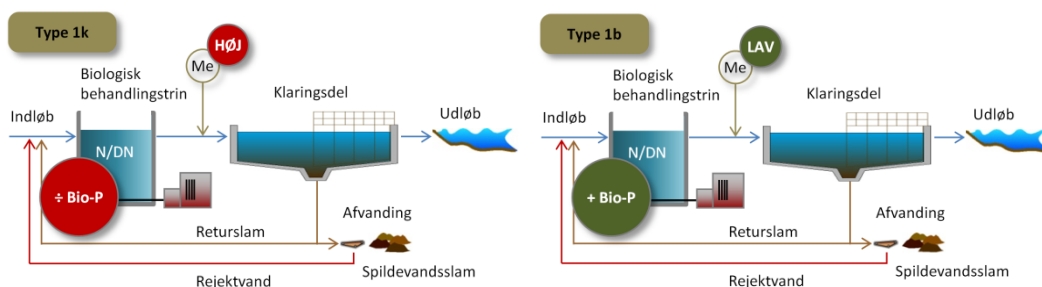
Anlægstype	2-trins	Bio-P	Rådnetank	Antal	Belastningsandel i %
1k				52 stk.	7 %
1b		✓		16 stk.	10 %
2k			✓	2 stk.	<1 %
2b		✓	✓	8 stk.	9 %
3k	✓		✓	8 stk.	17 %
3b	✓	✓	✓	17 stk.	57 %
SUM				103 stk.	100 %

Tabellen viser, at der er flest type 1 anlæg, dvs. traditionelle 1-trins anlæg uden rådnetank. Belastning på disse anlægstyper viser som forventet, at denne anlægstype ofte findes på mindre og mellemstore renseanlæg, mens anlæggene med rådnetank oftest er mellemstore og store.

Anlægstyperne gennemgås nærmere i det følgende.

### 3.3.1 Anlægstype 1k og 1b

Type 1 rensaanlæggene (figur 4) betegner de anlæg, der er opbygget som et 1-trins anlæg uden rådnetank.



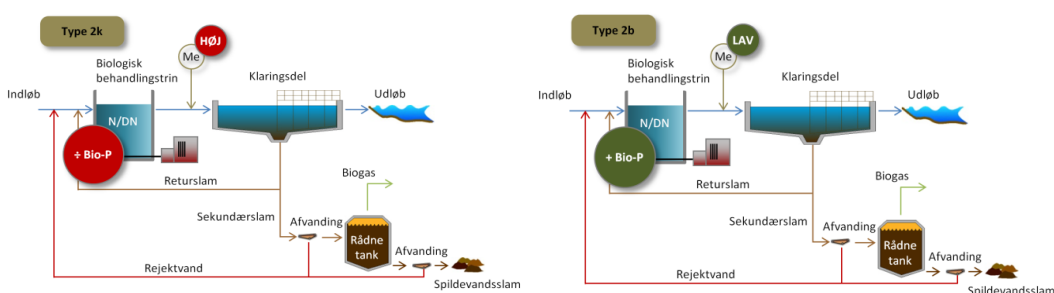
Figur 4. Principskitse af rensaanlægsopbygningen af type 1: 1-trins anlæg (k) og (b) uden rådnetank. Bio-P indikerer om der er implementeret udvidet biologisk fosforjernelse. "Me" står for metal dosering (fæddningsmidler med aluminium eller jern). "Me" er høj i type k og lav i type b anlæggene.

De vigtigste karakteristika for anlæggene er, at der hverken findes forklaringsstank eller rådnetank. Ligeledes er det vigtigt at bemærke, at rejektvandets fra slutafvandingen af slam fra denne type anlæg ikke indeholder ammonium eller fosfat af betydning. Normalt vil rejektvandets indhold af ammonium og fosfor være den samme som udløbskvaliteten af det rensede spildevand.

Langt de fleste rensaanlæg i Danmark er opbygget som et type 1 anlæg, idet disse oftest er mindre rensaanlæg. I spørgeskemaundersøgelsen er 68 ud af de 103 anlæg (66 %) type 1 anlæg, der i gennemsnit udviser en belastning på 11.000 PE. Tilsammen klarer type 1 anlæggene 17 % af belastningen.

### 3.3.2 Anlægstype 2k og 2b

Type 2 rensaanlæggene (Figur 5) betegner de anlæg, der er opbygget som et 1-trins anlæg med rådnetank, dvs. en opbygning svarende til type 1 anlæggene, hvad angår spildevandsrensningen, men med en rådnetank hvor slammet (også kaldet sekundærslammet eller det biologiske overskudsslam) behandles før slutafvandingen.



Figur 5. Principskitse af rensaanlægsopbygningen af type 2: 1-trins anlæg (k) og (b) med rådnetank.

I modsætning til type 1 anlæggene kan type 2 anlæggene producere energi i form af biogas. Herved reduceres tørstofmængden i det udløbte spildevandsslam med 25 – 30 %, da en del af den organiske fraktion omdannes til biogas.

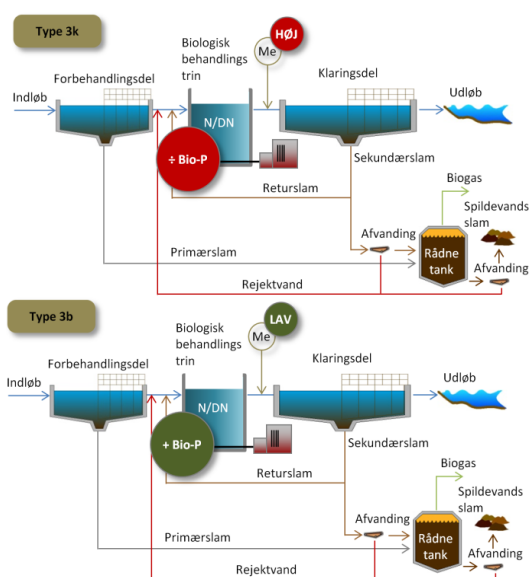
Rejektvandets fra slutafvandingen af det udrådne slam indeholder erfaringsmæssigt høje koncentrationer af ammonium (1.000-1.500 mg/l) og fosfat (50-500 mg/l), der er frigivet fra slammet under udrådningprocessen. Til sammenligning viser besvarelserne i fosforspørgeskemaet

ammonium- og fosfatniveauer i rejektvandet på henholdsvis 625-1.310 mg /l, NH<sub>4</sub>-N og 82-235 mg/l PO<sub>4</sub>-P.

Type 2 anlæg findes typisk som mellemstore renselanlæg. I spørgeskemaundersøgelsen er 10 anlæg ud af de 103 anlæg (10 %) type 2 anlæg, der i gennemsnit udviser en belastning på 43.000 PE. Tilsammen håndterer de 10 % af belastningen.

### 3.3.3 Anlægstype 3k og 3b

Type 3 renselanlæg (Figur 6) betegner de anlæg, der er opbygget som 2-trins anlæg med forbehandling af spildevandet, hvor en del af spildevandets indhold af partikulære og energiholdige stoffer udtages direkte fra spildevandet som primærslam, hvorefter den efterfølgende biologiske rensning af resten af det forrensende spildevand foretages på samme måde som i type 1 og 2 anlæggene. Både primær- og sekundærslammet ledes til behandling i rådnetanken.



Figur 6. Principskitse af renselanlægsopbygningen af type 3: 2-trins anlæg (k) og (b) med rådnetank

I forhold til type 2 anlæggene, kan type 3 anlæggene typisk producere mere biogas, samtidig med at energiforbruget til beluftning i den biologiske behandlingsdel er mindre. Da beluftningen på et renselanlæg forbruger mellem 50-70 % af renselanlæggenes samlede elektricitet, vil energiforbruget på et type 3 anlæg typisk være lavere end på type 1 og 2 anlæggene.

Produktionen af primærslam medfører, at en del af spildevandets forureningsstoffer ikke udsættes for den langtidsbeluftning, der foregår i den biologiske behandlingsdel. Det betyder, at der kan være flere organiske miljøfremmede stoffer i det udrådnede slam fra denne anlægstype, hvorfor slammet kan være uegnet til direkte udbringning på landbrugsjord.

Rejektvandet fra slutfafvandingen af det udrådnede slam indeholder samme høje koncentrationer af ammonium og fosfat som vandet fra type 2 anlæggene.

Stort set alle af de helt store renselanlæg er opbygget som type 3 anlæg, men mindre anlæg kan også være det. I spørgeskemaundersøgelsen er 25 anlæg ud af de 103 anlæg (24 %) type 3 anlæg, der i gennemsnit udviser en belastning på 133.000 PE. Til sammen klarer type 3 anlæggene 74 % af belastningen.

# 4. Spørgeskema til de danske renselanlæg

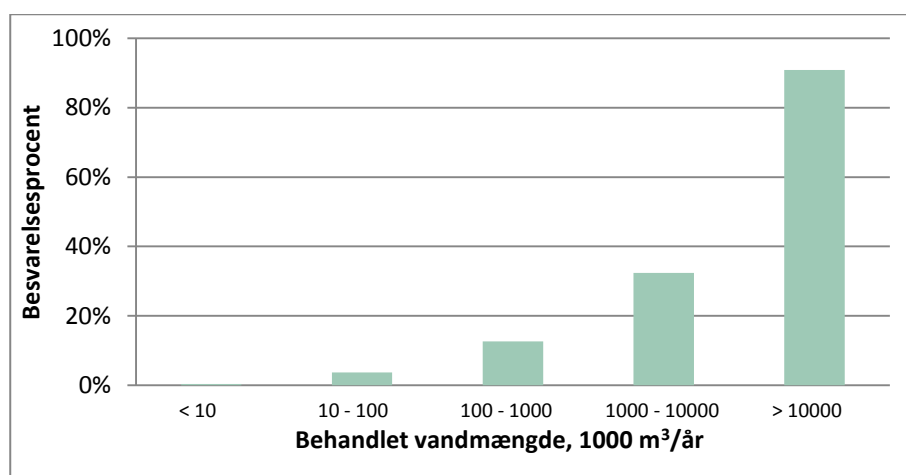
For at kunne beskrive og dokumentere den nuværende danske praksis mht. fosforfjernelse på renselanlæg, blev der i forbindelse med dette udviklingsprojekt udsendt et spørgeskema til alle danske vandselskaber med ansvar for spildevandsrensning.

Formålet med spørgeskemaet var at få en opgørelse over de forskellige anlægstyper og deres metoder til fosforfjernelse, da dette som tidligere nævnt har stor betydning for, hvordan og i hvilket omfang fosfor kan genanvendes. Det var håbet, at de danske vandselskaber ved at udfylde spørgeskemaet for renselanlæggene tilknyttet deres ansvarsområde, kunne bidrage med relevante oplysninger i forhold til dette formål.

Fosforspørgeskemaet blev udsendt til vandselskaberne i slutningen af maj 2012. For en nærmere gennemgang af spørgeskemaets opbygning og indhold henvises til bilag 1, mens et uddrag af besvarelserne er givet i bilag 2. I nærværende afsnit præsenteres resultaterne af undersøgelsen.

## 4.1 Besvarelsesprocent

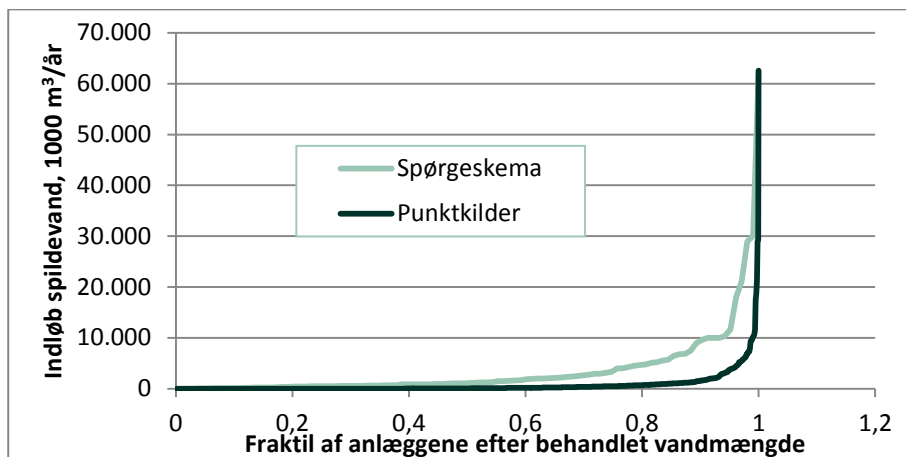
Ved undersøgelsen kom der svar tilbage fra 103 renselanlæg af de i alt ca. 1.000 renselanlæg med en kapacitet over 30 PE, der findes i Danmark (Naturstyrelsen, 2012), eller ca. 10 % af de danske renselanlæg. Dette virker som en lav besvarelsesprocent, men besvarelserne repræsenterer alligevel 50 % af den samlede danske spildevandsmængde (Naturstyrelsen, 2012). Af figur 7 ses, at det specielt er de små anlæg, der ikke har svaret.



Figur 7. Besvarelsesprocent for spørgeskemaundersøgelsen opdelt efter behandlet vandmængde.

Resultatet fra spørgeskemaundersøgelsen vurderes, ud fra en sammenligning med baggrundsdata fra punktkilder rapporten, som værende repræsentativt for de danske renselanlæg, da den lave besvarelsesprocent fra de små anlæg ikke vejer tungt i det samlede billede. Resultaterne fra

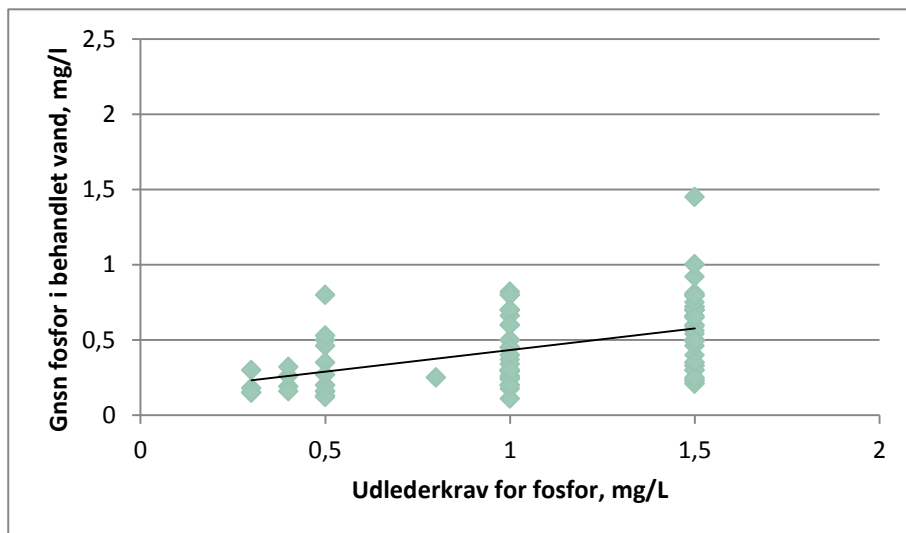
spørgeskemaet vil derfor blive brugt som udgangspunkt for rapportens vurderinger af de nuværende og mulige strategier for fosforfjernelse på de danske renseanlæg. Den skæve besvarelsesprocent giver sig udtryk i, at den akkumulerede fordeling af anlæggene, sorteret efter hvor meget vand de har behandlet på et år, ikke er den samme i spørgeskemaundersøgelsen og punktkilder rapporten (figur 8).



Figur 8. Fraktildiagram over den årlige mængde vand behandlet i henholdsvis spørgeskemaundersøgelsen og punktkilder rapporten. Afvigelsen mellem de 2 kurver skyldes underrepræsentation af besvarelser fra de små anlæg i spørgeskemaundersøgelsen.

#### 4.2 Udlederkrav og aktuel udledning

For de 95 anlæg, der har en oplyst grænseværdi for udledning af fosfor, afbildes fosforkoncentrationen i det behandlede spildevand som funktion af udledergrænsen (figur 9). Der er signifikant sammenhæng mellem de to parametre som underbygning af, at driften målrettes efter udlederkravet. Det er nødvendigt at tage hensyn til denne sammenhæng, når man ønsker at sammenholde udlederkoncentration og anlægstype.

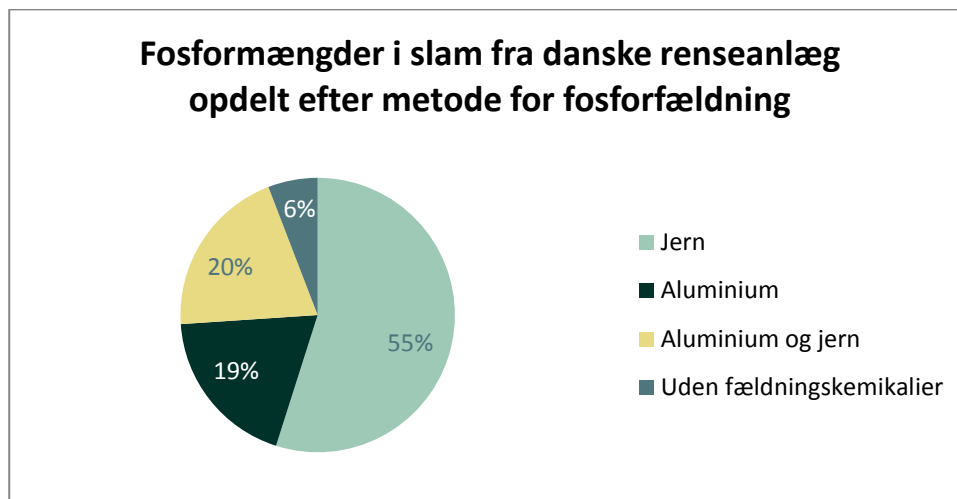


Figur 9. Spørgeskemaundersøgelsen. Gennemsnitlig fosforkoncentration i behandlet vand som funktion af udlederkravet. Sammenhæng mellem fosfor i behandlet vand (y) og udlederkrav for fosfor følger den rette linje ligningen  $y = 0,29 * x + 0,15$ .

### 4.3 Fordeling af fældningskemikalier

En opgørelse over hvorledes fosfor fjernes i de 103 anlæg, der har deltaget i spørgeskemaundersøgelsen, ser ud som følger:

- 55 % af fosforen findes i slam udelukkende fældet med jern
- 19 % af fosforen findes i slam udelukkende fældet med aluminium
- 20 % af fosforen findes i slam fældet med en kombination af aluminium og jern
- 6 % af fosforen findes i slam fremstillet uden fældning med aluminium eller jern



Figur 10. Fosformængden i slam fra danske renselanlæg opdelt efter type af fosforfældning anvendt på procentandel af den totale fosformængde i slammet. Data indhentet via spørgeskemaundersøgelsen suppleret med data fra rapporten Punktkilder 2011 (Naturstyrelsen, 2012).

I ovenstående opgørelse er de 17 anlæg, der i spørgeskemaundersøgelsen modtager slam fra andre anlæg til viderebehandling (ofte udrådning), alene karakteriseret ud fra fældningen ved deres egen slambehandling. Begrundelsen herfor er, at den beskrevne praksis utvivlsomt vil kunne ændres, ved en eventuel indførelse af fosforgenvinding fra slammet.

En opgørelse af forbruget af jern og aluminium giver ikke nogen entydig information om, hvorledes fosforen er bundet i spildevandsslammet. Det er der to grunde til:

- I alle renselanlæg, bortset fra dem med rent mekanisk behandling, forekommer der en naturlig biologisk indbygning af fosfor i slammet via væksten af bakterier. Det sker, hvad enten bakterierne er "almindelige" eller fosforakkumulerende (jf. afsnit 4.2).
- Alt indgående råspildevand indeholder calcium, magnesium, aluminium og jern (bilag 3), der binder deres del af fosforen.

Undersøgelsen giver heller ikke direkte oplysning om, hvorledes fosfor er bundet i asken fra en efterfølgende afbrænding af spildevandsslammet, hvor de organiske forbindelser, der indeholder en del af fosfaten, destrueres. Undersøgelser på NORD har påvist, at fosfor i asken fra forbrændingen findes som fosfater bundet til de fire dominerende metaller i asken, calcium, magnesium, jern og aluminium.

#### 4.4 Fosforfjernelseseffektivitet

Svarene fra spørgeskemaundersøgelsen er behandlet statistisk ved multipel lineær regression, idet formålet er at finde ud af, hvad de forskellige anlægstyper kan yde med hensyn til fosforfjernelseeffektivitet ved det man ville kalde normal drift. Som første trin foretages en vurdering af, om nogle af anlæggene bør udelukkes fra undersøgelsen, hvilket der er:

- 4 anlæg af typen 1k opgiver stærkt afvigende høje jerndoseringer idet de oplyser doseringer, der alle ligger mere end 10 standardafvigelser over gennemsnittet på de øvrige anlæg. Anlæggene udelukkes som outliers, idet det vurderes, at det ikke har været behovet for fældning af fosfat, der har givet anledning til de høje forbrug.
- 7 ud af de 103 anlæg, der er så små, at de ikke har krav til koncentrationen af fosfor i udløbet, udelukkes fra undersøgelsen, idet måden, de drives på, kan være stærkt afvigende fra anlæg med fosforfjernelse.<sup>9</sup>
- Et enkelt anlæg måtte udelukkes på grund af utilstrækkelige data.

Af de tilbageværende svar på spørgeskemaundersøgelsen ses umiddelbart:

- Anvendelsen af aluminium som eneste fældningskemikalie er mest udbredt på de mindre anlæg (belastning under 20.000 PE).
- Anvendelsen af både jern og aluminium er mest udbredt på de større anlæg (belastning over 20.000 PE).
- 77 % af spildevandet behandles på type b anlæg, resten på type k anlæg.

I tabel 3 og 4 er uddraget en række gennemsnit fra undersøgelsen opdelt på henholdsvis fældningsmiddel, og anlægstype.

Tabel 3. Spørgeskemaundersøgelsen. Beregnede gennemsnit for anlæg, der har anvendt samme metode for fjernelse af fosfor

Fældnings- middel	Antal anlæg	Belastning PE	Kapacitets- udnyttelse % PE	(Al+Fe)/P mol/mol	P ind mg/l	P ud mg/l
Fe	47	66.438	62%	0,50	7,82	0,41
Al	27	14.519	66%	0,91	7,06	0,59
Al + Fe	12	64.650	76%	0,54	10,98	0,45
Ingen	5	39.400	74%	0,00	8,80	0,43

<sup>9</sup> Det er kun 5 ud af de 7 anlæg, der udviser høje fosforkoncentrationer; De øvrige 2 opgiver de anvender fældningsmiddel, men udelukkes alligevel, da det ikke vides hvad kriterierne for tilsætning har været.

Tabel 4. Spørgeskemaundersøgelsen. Beregnede gennemsnit for anlæg, opdelt efter type. Type 2b og 2k sammenlignes ikke, da der kun er to anlæg af type 2k. Et enkelt anlæg mangler i opgørelsen, da fældningsmidlet ikke er oplyst.

Anlægstype	Antal anlæg	Belastning PE	Kapacitets- udnyttelse % PE	(Al+Fe)/P mol/mol	P ind mg/l	P ud mg/l
1b	16	27.379	64%	0,47	8,26	0,36
2b	8	51.809	68%	0,26	6,43	0,40
3b	17	150.411	72%	0,66	7,88	0,55
1k	41	7.494	62%	0,75	7,51	0,50
2k	2	9.058	64%	0,77	5,55	0,44
3k	8	95.000	76%	0,61	13,10	0,45
b samlet	41	83.159	68%	0,51	7,75	0,45
k samlet	51	21.558	64%	0,73	8,32	0,49
b+k samlet	92	49.312	66%	0,63	8,06	0,47

De tilbageværende datasæt i spørgeskemaundersøgelsen underkastes en statistisk undersøgelse, der giver følgende resultat:

- Forbruget af fældningsmiddel falder med stigende belastning, selv når anlægstypen samt metoden for fosforfjernelse indgår i vurderingen. Det skyldes bedre instrumentering og styring af processerne på de større anlæg.
- Ved fældning med aluminium alene anvendes flere mol fældningsmiddel pr mol fosfor end ved fældning med jern alene, selv når der tages højde for, at aluminium ofte anvendes som eneste fældningsmiddel i de små anlæg.
- Fældning med en kombination af jern og aluminium giver samme lave forbrug af fældningsmiddel og udlederkoncentration af fosfor som fældning med jern alene.
- De 5 anlæg, der anvender biologisk fosforfjernelse uden støttefældning, har samme koncentration af fosfor i det rensede vand som anlæg, der anvender fældning med jern.
- Anlæg af type 1 med Bio-P proces bruger mindre fældningsmiddel end anlæggene uden, hvilket viser, at en større andel af fosforen er bundet i de fosforakkumulerende bakterier. Den samme tendens ses ikke for anlæg af type 3. En del af grunden hertil er nedbrydelsen af bakterier i rådnetanken med efterfølgende frigivelse af fosfor til rejktvandet. Dette betinger, at der anvendes kemisk støttefældning for at kompensere for den interne belastning.
- En sammenhæng mellem forbruget af fældningsmidler og anlægstypen kan forklares alene ved korrelationen mellem anlægstype og belastning.

#### 4.5 Fosformængder i spildevandsslam

Fosformængderne i spildevandsslam produceret ved spildevandsrensning, samt kvaliteten af denne fosfor, afhænger af flere faktorer, herunder rensesgraden og hvilken type fosforfjernelse, der benyttes (kemikaliedosering og/eller biologisk fosforfjernelse). Rensesgraden er i det store og hele uafhængig af anlægsstørrelsen.

Hvilken udløbskoncentration der renses ned til, og dermed hvor stor en mængde fosfor, der ender i spildevandsslammet, vil afhænge af lovgivningen på området, og hvilke økonomiske incitamenter vandselskaberne har til at rense længere ned end udlederkravet.



Table 5. Fosformængder i slam og i spildevand i Danmark opdelt efter renselanlæggenes belastningsstørrelse (PE). Data stammer fra spørgeskemaundersøgelsen og den seneste punktkilderapport (Naturstyrelsen 2012).

Belastning PE	P i slam (nuværende) (ton/år)	P i indløb (maks P i slam) (ton/år)	P i slam ved rens til udlederkrav (1,5 mg/l) (ton/år)	P i udløb (nuværende) (ton/år)	Rensegrad (nuværende) %
<5000	603	655	507	53	92,0
5.000-20.000	964	1.026	815	63	93,9
>20.000-50.000	860	930	697	69	92,5
>50.000-100.000	864	934	753	70	92,5
>100.000	1.875	2.002	1.628	127	93,6
<b>Total P-mængde</b>	<b>5.166</b>	<b>5.548</b>	<b>4.401</b>	<b>382</b>	-

I Tabel 5 er fosformængden i spildevandsslam i Danmark udregnet på baggrund af spørgeskemaundersøgelse og den seneste punktkilderapport. I spørgeskemaundersøgelsen har de enkelte anlæg opgjort den modtagne vandmængde og fosforkoncentrationer i ind- og udløb.

Den maksimale mængde fosfor, der potentielt kan have i spildevandsslammet fra danske renselanlæg, hvis det forudsættes, at alt fosfor i det danske spildevand tilbageholdes, er opgjort til 5.548 ton P/år.

Ud fra punktkilderapportens oplysninger om fordelingen af vandmængder på de enkelte anlægsstørrelser, er mængderne fra spørgeskemaundersøgelsen beregnet for alle renselanlæg i Danmark større end 30 PE. Den aktuelle mængde fosfor, der i dag findes i spildevandsslammet, er således ca. 5.166 ton/år, hvilket ligger relativt tæt på det teoretisk opnåelige og vidner om, at vandselskaberne har en række incitamentter til at rense længere ned end deres udlederkrav.

Hvis alle danske renselanlæg kun rensede ned til deres respektive udlederkrav, f.eks. 1,5 mg P/l, ville de tilbageholde en fosformængde på 4.401 ton/år i spildevandsslammet, hvilket er 765 ton P mindre end i dag.

En overslagsberegning af, hvorledes fosforen er bundet i spildevandsslammet, fremkommer ved at beregne, hvor meget fosfor, der bindes til fældningsmidlerne, (1 mol fosfor til 1 mol jern eller aluminium), og antage, at resten befinder sig i organiske forbindelser i biomassen. Ved beregningen er der set bort fra det jern, aluminium, calcium og magnesium, der kommer ind med det ubehandlede spildevand, og som i slammet vil binde sin del af fosforen. På trods af denne fejlkilde, har beregningen interesse, da den muliggør en sammenligning af forskellige anlægstyper.

I tabel 6 beregnes, at 58 % af alt fosfor i det danske spildevandsslam er "biologisk" bundet, mens 29 % er bundet til jern og 12 % til aluminium. Dette afspejler, at der også på anlæg med kemisk fældning foregår en betydelig biologisk fosforfjernelse. Dette sker dels ved Bio-P-processen, dels ved en generel indbygning af fosfor i biomassen, når bakterierne vokser ved omsætning af organisk stof.

Tabel 6. Fosformængder i slam fra renselanlæg i Danmark, fordelt efter fosforfjernelsesmetode samt renselanlæggenes type. Data stammer fra spørgeskemaundersøgelsen samt den seneste punktkilderapport. (Naturstyrelsen, 2012)

Anlægs- type	Antal anlæg i DK Stk.	Fosfor- mængde (100 %) (ton P)	Fosforbinding (% af fosformængden)		
			Fe-P	Al-P	Biologisk
<b>1k</b>	502	485	36 %	32 %	31 %
<b>1b</b>	155	539	20 %	7 %	73 %
<b>2k</b>	19	20	37 %	0 %	63 %
<b>2b</b>	77	460	17 %	10 %	73 %
<b>3k</b>	77	1.070	27 %	15 %	59 %
<b>3b</b>	164	2.592	33 %	9 %	58 %
<b>Total</b>	995	5.166	29 %	12 %	58 %

Omtrent halvdelen af fosformængden i slammet kommer fra 2-trinsanlæg, med Bio-P og rådnetank (type 3b), hvor andelen af biologisk bundet fosfor i slammet er ca. 58 %. Den laveste andel af biologisk bundet fosfor i slammet (ca. 29 %) findes på 1-trins anlæg uden Bio-P og uden rådnetanke (type 1k), som typisk er små anlæg med en belastning under 20.000 PE.

Der er som før vist ofte en høj kemikaliedosering på de mindste anlæg sammenlignet med de større anlæg, hvilket giver en høj andel af kemisk fældet fosfor. Samme type anlæg, men med Bio-P processen implementeret (type 1b), giver til gengæld en af de højeste andele af biologisk fosforfjernelse blandt alle anlægstyperne (ca. 73 %). Dette skyldes, at anlæg uden forklaringsstanke har et højt indhold af letomsætteligt organisk stof, som Bio-P bakterierne kan udnytte og dermed optimere den biologiske indbygning af fosfor i slammet.

1-trins anlæg med rådnetank og Bio-P (type 2b) har en høj biologisk fosforfjernelse på ca. 73 %. Når biologisk slam udrådnes på rådnetanke, vil en del af den biologisk bundne fosfor frigøres til vandfasen som en intern fosforbelastning og dermed atter skulle fjernes i anlæggets vandbehandling. Dette giver dog ikke anledning til øget forbrug af fældningskemikalier, da spildevandets indhold af organisk stof er tilstrækkeligt til at sikre bio-P processen. Dette bekræftes af, at type 1b (uden rådnetanke) har samme procentdel af biologisk bundet fosfor.

2-trinsanlæg har en andel af biologisk fosforfjernelse på ca. 60 %, hvilket er lidt mindre end 1-trinsanlæggene generelt har. Dette skyldes, at der ved sedimentation i forklaringsstankene før den biologiske del, fjernes en stor del letomsætteligt organisk stof, der kunne være anvendt til Bio-P processen. Den biologiske fosforfjernelse er normalt begrænset af tilstedeværelsen af letomsætteligt organisk stof, hvilket ses ved den lidt lavere andel af biologisk fosforfjernelse på 2-trinsanlæg.

Set fra et fosforgenvindingssynspunkt er den bedste anlægstype, den anlægstype, der producerer slam med en høj andel af fosfor, der er biologisk bundet og dermed mindst muligt indhold af jern og aluminium. Dette skyldes, at det biologisk bundne fosfor er lettere tilgængeligt for askeforarbejdningen.

Den bedste renselanlægstype med dette formål, vil derfor i dag være type 1b og 2b, som begge er 1-trinsanlæg med Bio-P. Disse to anlægstyper står i dag kun for ca. 20 % af fosformængden i spildevandsslammets i Danmark.

Det er dog ikke rentabelt at drive større renselanlæg som 1-trinsanlæg, da den biologiske del af anlæggene i så fald skulle dimensioneres uforholdsmæssigt store, og da energiforbruget til beluftning ligeledes ville blive meget stort. I praksis opbygges alle store renselanlæg som type 3.

#### **4.6 Forbrug af produkter til kemisk fældning af fosfor i Danmark**

Der anvendes en lang række forskellige handelsprodukter til kemisk fældning af fosfor, som udover det aktive stof også kan indeholde en række andre stoffer, blandt andet klorid og sulfat. Hvis det danske forbrug af fældningskemikalier omregnes til det mest anvendte produkt, som er jernklorid, svarer det til et årligt forbrug af handelsvare på 33.000 ton produkt<sup>10</sup>.

---

<sup>10</sup> Til beregningen er der her anvendt produktet PIX118 produceret af Kemira, som er et jernkloridsulfat-produkt med et indhold af aktivt stof på ca. 2,1 mol/kg produkt.

# 5. Anbefalet design af renselanlæg ved krav om genanvendelse af fosfor fra forbrændingsaske

Fosforgenvinding fra slammaske åbner op for helt nye muligheder for de danske vandselskaber, der dels fokuserer på høj energiudnyttelse fra spildevand og slam, dels ønsker at imødekomme EU's og Danmarks målsætninger om genanvendelse af affald frem for nyttiggørelse.

For at opnå en økonomisk og miljømæssig optimeret model til genvinding af fosfor fra slamasken anbefales de vandselskaber, der har valgt en forbrændingsløsning til spildevandsslammet, og hvor slamasken udgør slutproduktet, at prioritere fosforfjernelsen fra spildevand i følgende rækkefølge:

- 1) Udfasning af fældningskemikalier til fosforfjernelse
- 2) Minimal anvendelse af aluminiumsbaserede fældningskemikalier
- 3) Ensartede slamtyper

Dette kapitel indeholder en gennemgang af disse prioriteringer.

## 5.1 Udfasning af fældningskemikalier til fosforfjernelse

Som tidligere beskrevet har projektets udviklingsarbejde med askeoplukningsprocesserne vist, at det er afgørende at reducere slammets indhold af fældningskemikalier og i særdeleshed indholdet af aluminium.

Fældningskemikalier anvendes, som beskrevet i afsnit 3 og 4, til at reducere spildevandets indhold af opløst fosfor, så kravet til udledning af total fosfor fra renselanlægget kan overholdes. De fleste renselanlæg renser fosfor ned til et stykke under udlederkravet, hvilket også fremgik af besvarelserne fra fosforspørgeskemaet. Dette skyldes sandsynligvis et ønske om at have en vis sikkerhed mht. afløbskvaliteten, men også om at holde udgifterne til de grønne afgifter på fosfor nede.

En udfasning af fældningskemikalier på renselanlæg kan opnås ved følgende tiltag/overvejelser på vandselskabernes renselanlæg:

- Implementering af biologisk fosforfjernelse (Bio-P).
- Optimering af Bio-P processen.
- Optimering af kemikalieudnyttelsen ved kemisk støtrefældning, samt evt. adskillelse af kemisk slam ved en tertiær renseproces.
- Reduktion af egenbelastningen af fosfor.

Tiltagene hænger mere eller mindre sammen, da det eksempelvis er nødvendigt at reducere kemikalieforbruget, før en Bio-P proces kan etableres. Hvis al fosfor bindes kemisk, findes der ingen opløst fosfor tilbage i spildevandet, der kan udnyttes af de fosforakkumulerende organismer (PAOer). Disse stimuleres med Bio-P processen og er afhængige af opløst fosfor, og processen vil derfor ikke - eller kun i et meget begrænset omfang - kunne etablere sig, hvis der doseres for meget fældningskemikalie.

### 5.1.1 Biologisk fosforfjernelse

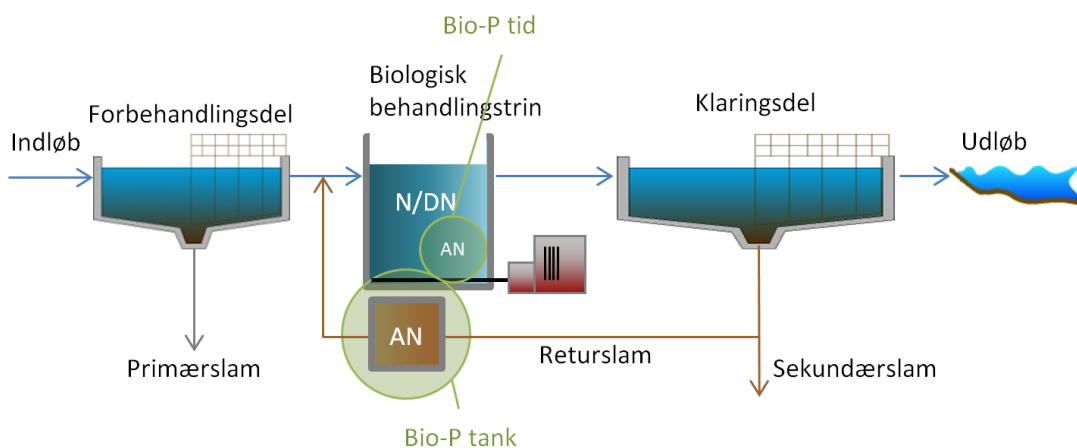
På alle renselanlæg, uanset størrelse og opbygning, vil en implementering af en Bio-P proces, kunne resultere i en større biologisk fjernelse af opløst fosfor, der ellers skulle have været fjernet med fældningskemikalier. Dermed kan en Bio-P proces reducere forsyningsselskaberne udgifter til kemikalier.

En Bio-P proces forudsætter, at mikroorganismene i renselanlæggets biologiske behandlingstrin i en begrænset periode udsættes for anaerobe forhold (ingen ilt eller nitrat), samtidig med der er tilgængeligt substrat til stede i form af letomsætteligt organisk stof

Det er specielt metoder baseret på anaerobe slamhydrolyseprocesser på returslammet og avanceret styring af proceskankene, hvor der også foretages kvælstoffjernelse, der giver de bedste betingelser for at etablere en effektiv og stabil Bio-P proces. De to forskellige metoder er skitseret på Figur 11.

Detaildesignet af, hvorledes en slamhydrolyseproces eller en avanceret styring skal foretages, afhænger af de specifikke forhold på det enkelte renselanlæg, og det undlades derfor i denne rapport at komme med anbefalinger for detaildesign.

Investeringer forbundet med indførelsen af Bio-P processen betyder, at det ikke vil være driftsøkonomisk rentabelt at indføre den på anlæg belastet med mindre end ca. 5.000 PE. Ved en belastning på ca. 20.000 PE opnås erfaringsmæssigt for 1-trinsanlæg uden rådnetanke (type 1k) tilbagebetalingstider mellem 5 og 15 år afhængig af, hvilket anlæg der tages udgangspunkt i. Det vil således på en meget stor del af de danske renselanlæg kunne betale sig driftsøkonomisk at indføre en Bio-P proces og dermed forbedre slamkvaliteten til gavn for en efterfølgende askeoparbejdning.



Figur 11. Anbefalet metode til implementering af Bio-P processer på renselanlæg. N: nitrifikation, DN: denitrifikation og AN: anaerobe forhold, der stimulerer bio-P processen.

### 5.1.2 Optimering af Bio-P processen

Når de fysiske procesbetingelser for at etablere en Bio-P proces på et renselanlæg er til stede, kan denne forsøges optimeret. Der kan være flere årsager til, at der er behov for en optimering, som kan

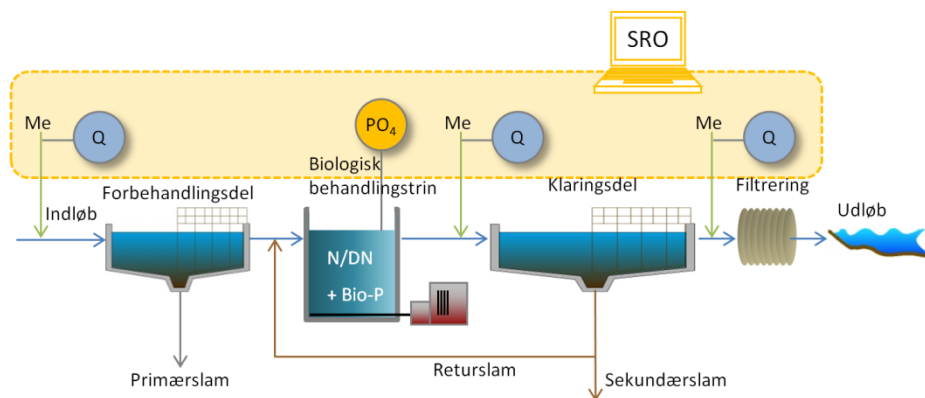
foretages i flere trin og på flere niveauer. Helt overordnet anbefales, at igangsætte en optimering af Bio-P processen, hvis der er behov for væsentlig støttefældning, da det på nogle anlæg har vist sig at være muligt helt at udfase brugen af fældningskemikalier.

Det er meget få anlæg, der i dag kører uden anvendelse af fældningskemikalier. I spørgeskemaundersøgelsen var det 4 % af anlæggene, der i dag er uden. En del af disse anlæg er små anlæg uden krav til fosfor i udledningen, men halvdelen (dvs. 2 %) af anlæggene har krav til udledningen og har implementeret en Bio-P proces. Disse anlæg kører med udløbskoncentrationer på mellem 0,3-0,7 mg total-P/l, hvilket ligger pænt under standardkravet på 1,5 mg total-P/l.

De vigtigste designtiltag, der anses for at have størst effekt på en Bio-P optimering, kan opsummeres til styrings- og overvågningstiltag:

- Onlineregistrering af den doserede mængde fældningskemikalie med en kemikalieflowmåler, så der opnås kendskab til den reelle dosering og variationer i denne.
- Automatiserede muligheder i renseanlæggets styresystem (SRO/SCADA), så det bliver nemt for driftspersonalet at ændre sætpunkter og styringsstrategier ved kemikaliedoseringen.
- En fosforbaseret onlinestyring, der dels kan fungere som sikkerhedsstyring, dels kan agere som en styring, der løbende minimerer kemikalieforbruget. Sikkerhedsstyringen skal være garanti for, at PAOerne ikke frigiver fosfor de forkerte steder i renseanlægget, så der ledes fosfor ud i recipienten. Styringen skal desuden indeholde muligheden for, at den kemiske dosering tager helt over, hvis Bio-P processen hæmmes.

Som det fremgår af anbefalingerne, er der tale om styrings- og overvågningstiltag, der stort set alle har et håndtag, der på den ene eller anden måde er tilknyttet den kemiske dosering af fældningskemikalierne. På Figur 12 er antallet af onlinemålere og den nødvendige håndtering af den kemiske fosforfjernelse skitseret.



Figur 12. Anbefalet opbygning af et anlæg til optimering af Bio-P og udfasning af kemikalieforbrug. De foreslåede onlinemålere og den nødvendige overvågning er vist i den gule kasse.

### 5.1.3 Optimering af kemikalieudnyttelsen ved kemisk dosering

Såfremt der skal opnås en lav udløbskoncentration af fosfor (< 0,3 til 1 mg/l), kan anvendelsen af fældningskemikalier sandsynligvis ikke helt undlades på alle anlæg, og det skal for disse renseanlæg sikres, at den doserede kemikaliemængde udnyttes bedst muligt.

Lav koncentration af opløst fosfor i udløbet, kan udover etablering af bedre styring og overvågning, som beskrevet i forrige afsnit, også opnås ved at vælge et doseringspunkt med et så højt molforhold mellem fosfor og metal som muligt.

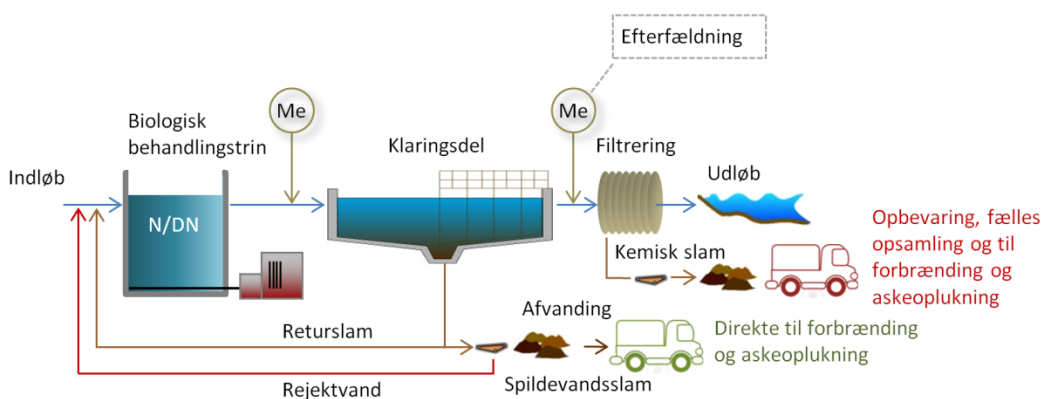
Af de forskellige doseringsstrategier kan følgende anbefales for at sikre et lavt kemikalieforbrug:

- Simultanfældning
- Efterfældning

Begge strategier udnytter, at der doseres et sted på renseanlægget, hvor mikroorganismene har haft mulighed for at virke og optage deres del af fosforen. En dosering i indløbet af renseanlægget, er ikke gunstig hvad angår udnyttelse af fældningskemikalierne, da der her doseres på et flow med høj fosforkoncentration inden den biologiske fosforfjernelse. En sådan forfældning kan dog stadig være nødvendig på renseanlæg, hvor der er behov for forøget kapacitet i den biologiske behandlingsdel, da der med denne strategi opnås en reduceret organisk belastning på det biologiske behandlingstrin.

En ren efterfældning, eller efterfældning kombineret med simultanfældning, kan udnyttes til at separere kemisk slam fra hovedparten af slammet, hvori kun en mindre del af fosforen er bundet med fældningskemikalier. Herved er det muligt i højere grad at ensarte slammet, hvilket er en fordel for en efterfølgende ekstrahering af fosfor fra slamasken.

Den kemiske slamfraktion kunne principielt indsamles på landsplan og herefter køres til forbrænding i samme ovn, således at slamasken produceret herfra kunne holdes separat helt frem til udvindingen af fosfor. Princippet er skitseret på Figur 13. En sådan strategi for separat håndtering af det kemiske slam vil dog være forbundet med væsentlige ekstraomkostninger for vandselskaberne, omkostninger, der alene skal afskrives med indtægterne fra fosforprodukterne.



Figur 13. Principskitse af separat håndtering af kemisk slam på renseanlæg til f.eks. fælles forbrændingsanlæg.

#### 5.1.4 Reduktion af egenbelastningen af fosfor

Når der udtages slam fra vandbehandlingsdelen til afvanding og evt. udrådning, returneres vandet fra afvandingen (rejektvandet) til vandbehandlingsdelen. Dette kaldes egenbelastning eller intern belastning.

På renseanlæg, der har en effektiv Bio-P proces, og som behandler det biologiske spildevandsslam i rådnetanke, kan egenbelastningen fra rejektvandet blive meget høj, op til 50 % af fosforindholdet i råspildevandet. Sådanne renseanlæg er i denne rapport beskrevet som renseanlæg af type 2b og 3b, hvor fosforfjernelsen i overvejende grad foretages biologisk. I forbindelse med spørgeskemaundersøgelsen er der registreret fosforkoncentrationer i rejektvandet på over 200

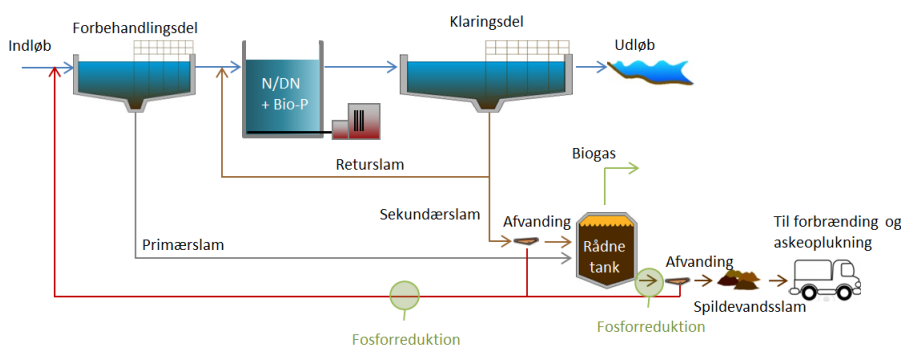
mg/l, hvilket er en faktor 5-10 gange større, end koncentrationerne i renselanlæg med kemisk fosforfjernelse alene (type 2k og 3k).

Årsagen til denne høje grad af egenbelastning skyldes, at fosfor, der er biologisk indbygget i slammet, frigives, når slammet gennemgår en anaerob nedbrydning og bioforgasning i rådnetankene. Frigivelseskinetikken for fosfor er ikke veldokumenteret, og der findes ingen dybdegående studier herom i litteraturen, måske fordi man historisk set mest har været interesseret i frigivelsen af kvælstof i rådnetanke. Den mest anvendte praksis i Danmark har været kemisk fældning af fosfor, hvor fosfor er så hårdt bundet til jern eller aluminium, at det i praksis ikke frigives i udrådningssproessen.

Den store egenbelastning af fosfor på type 2b og 3b anlæg besværliggør en total udfasning af kemisk fældning på netop disse anlæg, da Bio-P processen kan have svært ved at genindbygge 30-50 % af fosformængde én gang til. For at opnå en metalfri aske på renselanlæg af type 2b og 3b anbefales derfor supplerende processer, hvor fosforen udtages særskilt steder på renselanlægget, hvor fosforkoncentrationen er høj, f.eks. efter rådnetanke eller i rejektvandet fra slutfafvandingen af det udrådende slam.

Der findes i dag flere kendte teknologier til at udtage fosfor fra højkoncentrerede sidestrømme på et renselanlæg, idet størstedelen af de kendte teknologier foregår ved en kontrolleret udfældning af struvitgranuler, (magnesiumammoniumfosfat). Teknologierne er beskrevet mere detaljeret af Innovationspartnerskabet (Miljøstyrelsen 2, 2013).

En mulig struvitproces, er skitseret på figur 14.



Figur 14. Anbefalede tiltag til reduktion af egenbelastningen på renselanlæg af type 2b og type 3b ved struvitudfældning.

### 5.1.5 Accept af højere udløbskoncentrationer af opløst fosfor

En accept af en lidt højere udløbskoncentration af opløst fosfor kan være med til at reducere forbruget af fældningskemikalier i de enkelte vandselskaber, således at der opnås en bedre slamkvalitet med henblik på askeopbejldning.

Som det fremgår af besvarelserne på fosforspørgeskemaet, ligger de fleste vandselskaber med en udledning af fosfor, der er langt under udlederkravet, et fænomen der kan forklares med en afbalancering af driftssikkerheden over for udlederkrav og de grønne afgifter på fosfor (110 DKK/kg Total-P).

Heldigvis behøver en højere udledning af *opløst* fosfor ikke nødvendigvis at være ensbetydende med at den *samlede* udledning af fosfor øges. Der findes filteranlæg, der kan reducere udløbets indhold af suspenderet stof, og dermed også suspenderet fosfor. Suspenderet stof udledt fra et renselanlæg indeholder 3-4 % fosfor og udgør derfor en ikke uvæsentlig del af den samlede fosformængde i udløbet. Koncentrationen af suspenderet stof ligger i omegnen af 5-20 mg/l, og omregnet bidrager

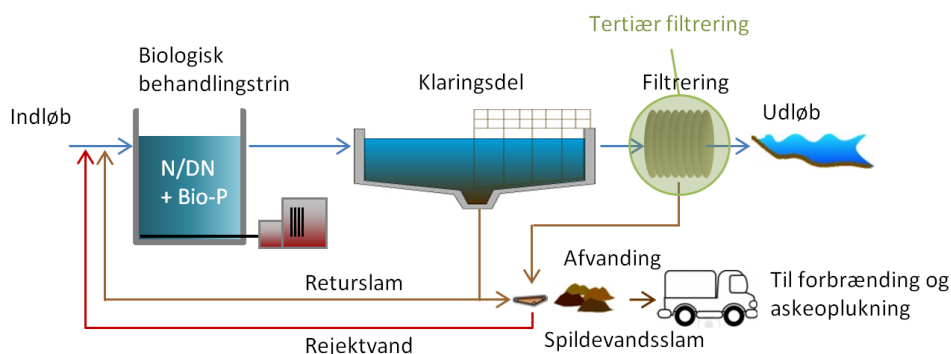


dette med 0,15-0,80 mg/l fosfor i udløbet. Et stigende fosfortab til recipienten kan således begrænses ved at etablere en tertiær rensning for suspenderet stof i udløbet fra renseanlægget.

Filtreringen foregår i praksis ved etablering af sandfiltre, mekaniske filtre eller membranfiltrering. I forbindelse med et sådant filteranlæg kan der foretages en præcis dosering af fældningskemikalier for at reducere fosforindholdet til et absolut minimum. Det derved frafilterede fosfor i form af kemisk slam bør behandles separat som beskrevet i afsnit 5.1.3.

Princippet for tertiær rensning af suspenderet stof på et renseanlæg ved filtrering er skitseret på Figur 15.

Figur 15. Etablering af tertiær rensning af suspenderet stof, f.eks. i form af skivefiltre



## 5.2 Ingen aluminiumsbaserede fældningskemikalier

En udfasning af aluminiumsbaserede fældningskemikalier kan enten ske ved at øge effektiviteten af den biologiske fosforfjernelse (Bio-P processen), som beskrevet i afsnit 5.1.2 eller ved at skifte til jernbaserede fældningskemikalier. Der kan dog være lokale forhold på renseanlæg, der besværliggør en udfasning af aluminiumsprodukterne, hvoraf de vigtigste kan opsummeres til:

- Bakteriesammensætning i det biologiske rensetrin
- Kemikaliedoseringsanlæg
- Alkalinitetstab ved skift fra et basisk Al-produkt til et surt Fe-produkt

Af ovenstående forhold er det specielt bakteriesammensætningen, der kan være en stor udfordring, hvis renseanlægget har forekomst af den trådformede bakterie *Microthrix Parvicella*, som bekæmpes med aluminium.

### 5.2.1 Bakteriesammensætning i det biologiske rensetrin

Trådformede bakterier er uønskede mikroorganismer i forbindelse med spildevandsrensning, der ved forekomst i større antal giver driftsproblemer i form af skumdannelse eller dårlig bundfældning. Driftsproblemerne er vidt forskellige og relaterer sig oftest til forskellige typer af de trådformede bakterier.

De største udfordringer ved en udfasning af aluminiumbaserede fældningskemikalier forventes at være på de renseanlæg, hvor der forekommer periodevis opblomstring (eller konsekvent store mængder) af trådformede bakterier af arten *Microthrix Parvicella*.

Problemer med *Microthrix Parvicella* ses erfaringsmæssigt oftest om vinteren. Der findes dog mange andre arter af trådformede bakterier, der kan være årsagen til skumdannelse, hvilket ikke blot er et uskønt syn, men også kan resultere i slamflugt med deraf følgende kvalitetsforringelse af

udløbsvandet. Aluminium begrænser væksten af arten *Microthrix Parvicella*, men har ikke samme virkning over for andre arter af trådformede bakterier, og dette kan således begrunde valget af aluminium i stedet for jern som det foretrukne fældningskemikalie.

### 5.2.2 Kemikaliedoseringsanlæg

Hvad angår forholdene omkring kemikaliedoseringsanlægget kan et skift til jernbaserede fældningskemikalier medføre udfordringer i form af krystallisering i kemikalielagertanken ved lave temperaturer om vinteren og øget korrosion ved høje temperaturer om sommeren. Dette kan der imidlertid tages højde for ved dimensionering og design af kemikaliedoseringsanlægget, der blot skal forberedes til også at kunne håndtere jernbaserede produkter.

Det vurderes, at der ikke vil kunne opstå kapacitetsbegrænsninger af det kemiske doseringsanlæg på renseanlæggene ved et skift fra aluminium- til jernbaserede kemikalier, da doseringsbehovet ved et skift til f.eks. jernklorid eller jernsulfat enten reducerer doseringsbehovet eller medfører samme behov for dosering.

### 5.2.3 Alkalinitetstab

Spildevandsrensningen med hensyn til kvælstof sker med aktiv slam processen ved en kombination af nitrifikation og denitrifikation. Denne kombination er syredannende, og der er således behov for en given alkalinitet i spildevandet for at undgå, at pH falder, og de biologiske processer derved hæmmes.

For de steder i Danmark, hvor der er blødt vand, kan det være et problem at opnå tilstrækkelig alkalinitet. Derfor vælges til tider at anvende aluminium til kemisk fosforfjernelse, da denne kan leveres som et basisk produkt og dermed bidrage til øget alkalinitet. Hvis man vælger ikke at bruge aluminium, vil det nogle steder være nødvendigt at dosere en alternativ base, f.eks. kalk, med deraf følgende ekstra anlægs- og driftsomkostninger.

## 5.3 Ensartede slamtyper

For bedst at kunne tilpasse og optimere genvindingen af fosfor fra spildevandsslammet, vil det i forhold til ressourceforbrug og procentuel fosforgenvinding være en fordel, hvis sammensætningen af slammet og dermed slamasken er så ensartet som mulig. Det kan bl.a. opnås ved, at alle renseanlæg bruger samme metode for fosforfjernelse fra spildevandet.

At opnå en ensartet slamproduktion er meget svært i praksis, da renseanlæggene modtager spildevand af forskellig sammensætning og med forskellige tidsmæssig variation samtidig med at renseanlæggene i sig selv er forskellige, hvad angår opbygning og driftsfilosofi. I denne rapport opereres med de tre overordnede typer renseanlæg (type 1, 2 og 3), der hver især kan have forskellige strategier til fosforfjernelse, i rapporten betegnet med (k) eller (b).

En større ensartethed af slam kan opnås ved følgende prioriteringer:

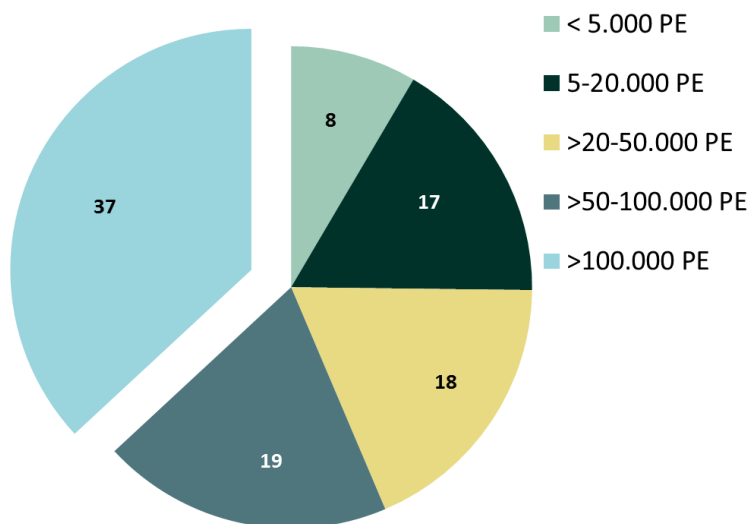
- Flere større renseanlægsheder i stedet for mange små enheder, så der produceres mere slam pr. renseanlæg.
- Mindre variation på design af renseanlæggene (1- eller 2-trins drift).
- Samme driftsstrategi på renseanlæggene for fosforfjernelse (ren kemisk fældning, Bio-P + kemisk støttfældning eller ren Bio-P).
- Ved behov for støttfældning anvendes samme kemikalietyper, f.eks. jernbaserede fældningskemikalier.
- Kemisk slam, produceret ved kemisk fældning af fosfor, holdes adskilt fra det øvrige slam.

En ensartet slamtype kunne eksempelvis opnås, hvis der i hvert enkelt eller flere lokale vandselskaber kunne opnås enighed om at anvende samme strategi for fosforfjernelse, så der f.eks. var en målsætning om at minimere brugen af aluminium. Helt optimalt ville det naturligvis være, hvis der ikke blev doseret med fældningskemikalier overhovedet.

På nogle renselanlæg ville denne målsætning kunne betyde en fosforrensning til langt under udlederkravene, på andre renselanlæg kunne det medføre, at man måtte tillade en lidt højere udledning af fosfor.

I Naturstyrelsens seneste punktkilderrapport er den samlede behandlede spildevandsmængde i Danmark opgjort til ca. 7,7 mio. PE. Da dette sker på ca. 1000 anlæg, findes der således potentielt 1.000 forskellige typer spildevandsslam i Danmark.

Af de 7,7 mio. PE behandles ca. 37 % (ca. 2,8 mio. PE) af spildevandet på de 14 renselanlæg, der har en belastning over 100.000 PE, de resterende 63 % behandles på de resterende knap 1000 renselanlæg. Fordelingen af renselanlæggenes belastning er skitseret på Figur 16., idet andelen af spildevand rensat på anlægsenheder større end 100.000 PE er fremhævet.



Figur 16. Fordeling af belastningsstørrelser på danske renselanlæg (Naturstyrelsen, 2012)

En mulighed for at gøre spildevandsslammet mere homogent kunne bestå i, at man lod alt vand behandles på renselanlæg med en belastning over 100.000 PE.

Mange af de danske vandselskaber planlægger i dag at nedlægge de mindre renselanlæg og vælger at centralisere spildevandsrensningen på større enheder, idet man enten etablerer helt nye enheder eller udbygger og renoverer de eksisterende.

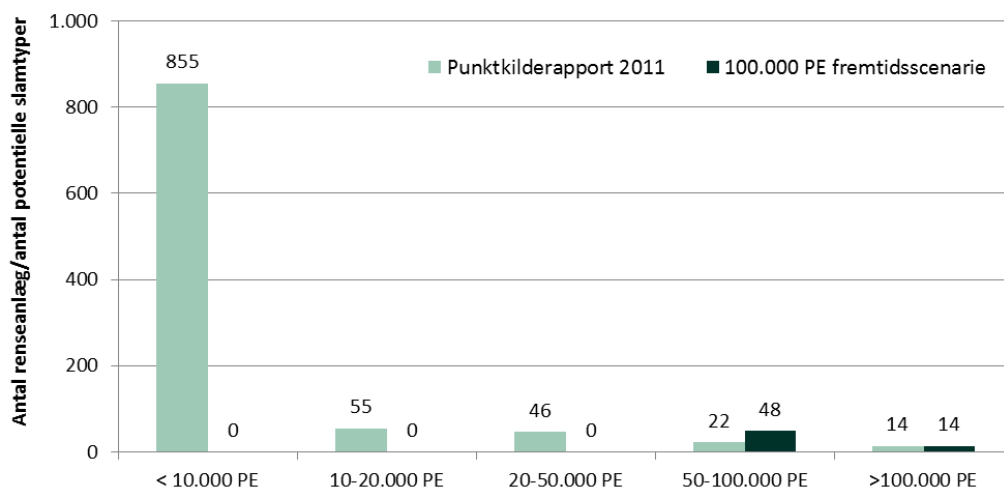
Årsagen til denne prioritering skal ses i de udfordringer, vandselskaberne forventes at få, i forhold til løbende at skulle reducere driftsudgifterne, minimere CO<sub>2</sub>-udslippet og energiforbruget samt tiltrække kompetent arbejdskraft.

Større enheder menes at give de bedste forudsætninger for at sikre borgerne den laveste pris for spildevandshåndteringen, og som det fremgår af besvarelsen på fosforspørgeskemaet, anvendes der mindre fældningskemikalier på de store enheder.

Der findes i dag strategiplaner for spildevandshåndteringen, der indikerer, at vandselskaberne i fremtiden vil satse på renselanlæg med en belastning på 80 - 100.000 PE. Der vil givetvis være

undtagelser, hvor man af praktiske eller økonomiske grunde vælger at beholde et mindre renselanlæg. Et eksempel kunne være, at det ville blive for dyrt, hvis spildevandet fra en af de mindre danske øer skulle pumpes til et centralt anlæg et andet sted via en lang undersøisk ledning.

Med anlægsstørrelser på minimum 100.000 PE vil antallet af potentielt forskellige danske slamtyper (renselanlæg) kunne reduceres fra 995 i 2011 (Naturstyrelsen, 2012) til 62. Den størrelsesmæssige fordeling af renselanlæggene er skitseret på figur 17.



Figur 17. Antallet af nuværende danske renselanlæg (Naturstyrelsen, 2012) sammenholdt med et fremtidsscenario med større renselanlæg med en belastning på minimum 100.000 PE.

Da der fra vandselskabernes side vil være fokus på energioptimering, vil de større renselanlæg i overvejende grad kunne forventes at blive af type 3, dvs. renselanlæg med 2 rensetrin og rådnetank. Et sådan tiltag ville kunne reducere det årlige energiforbrug til spildevandsrensning i Danmark med op til ca. 145 GWh<sup>11</sup>. Samtidig ville det være muligt at gøre de potentielt 62 forskellige slamtyper mere ensartede, hvis der kunne opnås enighed om strategien for fosforfjernelse.

<sup>11</sup> Beregnet på basis af energinøgletal for renselanlæg, der modtager almindeligt husspildevand (1 PE = 60 g BOD<sub>5</sub>/d)

## 5.4 Generelle designanbefalinger for renseanlæg af type 1, 2 og 3

I dette afsnit opsummeres anbefalingerne til design af fosforfjernelse fra spildevand på de forskellige anlægstyper:

- Principielt foretrækkes ingen af de 3 typer renseanlæg (type 1, 2 eller 3) frem for de andre. Dog vil ønsket om, at der etableres større renseanlæg for at ensarte slammet mest muligt, favorisere anlægstype 3, dvs. et 2-trins anlæg med slamudråkning.
- For anlægstype 3 gælder specielt, at et eventuelt behov for at øge udtaget af primærslam i en forbehandlingsdel så vidt muligt skal udføres uden brug af fældningskemikalier. Hvis dette ikke er muligt, anvendes jernbaserede fældningskemikalier, hvor doseringen holdes på et så lavt et niveau som muligt.
- På alle renseanlæg skal der af sikkerhedsmæssige årsager forefindes en mulighed for at dosere fældningskemikalier, således at udlederkravet om nødvendigt kan overholdes ved fældning med jern eller aluminium.
- På alle renseanlæg skal Bio-P processen stimuleres til maksimal effekt. Dette foretages ved investere i den teknologitype, der for det specifikke renseanlæg giver den største grad af fosforreduktion ved selve Bio-P processen.
- For anlægstype 2 og 3 gælder specielt, at der kan blive behov for at etablere foranstaltninger til at reducere egenbelastningen af fosfor, f.eks. ved fældning af struvit på rejektvandet fra slutfavningen af slammet. Derved øges sandsynligheden for at alt slammets fosfor kan fjernes ved biologisk indbygning.
- På alle renseanlæg skal et eventuelt behov for kemisk støttelefældning vurderes, idet fosforkoncentration efter en ren Bio-P proces, skal sammenholdes med udlederkravet og udgiften til grønne afgifter.
- På alle renseanlæg skal et eventuelt behov for kemisk støttelefældning ske under anvendelse af jernbaserede fældningskemikalier. Aluminiumbaserede fældningskemikalier bør ikke anvendes med mindre det er nødvendigt til bekæmpelse af *Microthrix Parvicella*.
- Ved periodevis opblomstring af trådformede bakterier, skal bakterierne identificeres, så der kun doseres aluminiumsprodukter, når problemet skyldes *Microthrix Parvicella*.
- På alle renseanlæg skal et eventuelt behov for kemisk støttelefældning udføres i et tertiært kemisk behandlingstrin, hvor en meget lav udløbskoncentration af fosfor kan opnås ved brug af et minimum af fældningskemikalier. Det kemiske slam fra rensetrinnet bør opsamles og håndteres separat fra det øvrige slam.

# 6. Genanvendelse af fosfor

## 6.1 Baggrund.

Siden 2007 har NORD arbejdet på, at udvikle en proces til genanvendelse af fosfor fra fosforholdige asker. En af de store udfordringer har været at udvikle en proces, som fremstiller et eftertragtet produkt, samtidig med at processen er rentabel i stor skala.

Tidligt i projektføreløbet blev det klart, at der var stor forskel på de forskellige asketyper, og at det ikke ville være muligt at udvikle én proces, der egnede sig til alle typer aske, men at der skulle flere forskellige processer til. Askerne blev derfor rent praktisk inddelt i 3 kategorier – rene asker, urene asker og uanvendelige asker (bilag 3):

- Rene asker: Lavt indhold af jern og aluminium samt højt indhold af fosfor.
- Urene asker: Højt indhold af jern og fosfor, lavt indhold af aluminium.
- Uanvendelige asker: Højt indhold af aluminium og/eller lavt indhold af fosfor.

Det er et åbent spørgsmål om Bio-P aske skal betegnes som ren eller uren.

Grunden til at der fokuseres på aluminium er, at NORDs processer som første trin indeholder en udludning af asken med syre. Der findes imidlertid processer, der omgår dette problem:

- Ved opvarmning af asken til 1000°C under tilsætning af diverse hjælpestoffer, vil aluminiumsforbindelser omdannes til aluminiumoxid (BAM, 2009), som ikke opløses ved en efterfølgende syreudludning.
- Sephos har i 2004 udviklet en proces (Miljøstyrelsen 2, 2013), hvor den fosforholdige opløsning fra den normale syreudludning gøres stærkt basisk. Derved forbliver aluminium i opløsning når fosfor efterfølgende udfældes som calciumfosfat og filtreres fra.

Ingen af de to processer anvendes i kommerciel skala, formentlig pga. økonomien.

En oversigt over samtlige processer for oparbejdning af fosfor fra aske, der er blevet undersøgt på NORD, er givet i bilag 4.

Sideløbende med nærværende projekt har NORD været med i et projekt under Det Strategiske Forskningsråd, kaldet CLEANWASTE (Forskningsrådet, in prep.), hvor de forskellige processer er blevet vurderet med henblik på anvendelse af gylleaske som udgangsmateriale. Der arbejdes i CLEANWASTE videre med den ene af de processer, der er udviklet i nærværende projekt.

## 6.2 Økonomi.

Det har været en grundlæggende forudsætning for NORD, at genvinding af fosfor fra askefraktioner, skulle i det mindste kunne hvile i sig selv, men helst give overskud, og i dette afsnit skal nogle af de forudsætninger, der ligger til grund for økonomiberegningerne, diskuteres.

Rentabiliteten ved fremstillingen af de forskellige fosforprodukter er blevet beregnet ved at gange dækningsbidraget pr. tons aske med det forventede antal tons til behandling om året. Prisen for behandlingsanlægget er bestemt, og investeringen divideret med den årlige indtægt for en simpel beregning af tilbagebetalingstiden. Succeskriteriet var en tilbagebetalingstid under 5 år.

Beregningen er grov og vinder næppe mange popularitetspoint hos en hardcore økonom, men i betragtning af usikkerhederne på de indgående tal er den dog fuldt tilstrækkelig til vores formål.

Den forventede mængde aske til behandling er sat til 25.000 tons/år, hvilket er knap halvdelen af den i afsnit 2 beregnede maximale askemængde på 55.000 tons/år. På længere sigt er det håbet, at askemængden til oparbejdning vil stige, så økonomien forbedres.

I indtægterne indgår salgsprisen for de forskellige fosforprodukter. Disse varierer afhængigt af den kemiske formel og anvendelsen (Miljøstyrelsen 2, 2013):

- Urent calciumfosfat til gødning:<sup>12</sup> 5 – 8 kr/kg P
- Monocalciumfosfat af foderkvalitet: 15 – 20 kr/kg P
- Fosforsyre velegnet til fødevarer: 20 – 25 kr/kg P
- Trinatriumfosfat til industriel brug: 40 – 65 kr/kg P

En yderligere indtægtskilde er gatefee, der defineres som det beløb, et forbrændingsanlæg skal betale, for at aflevere én tons aske til oparbejdning af fosfor. I beregningerne er gatefee sat til 750 kr/t ud fra en vurdering af, hvilke muligheder askeproducenterne har for at skaffe sig af med asken på anden og billigere måde:

- Slamasken kan deponeres i Danmark uden fosforgenvinding. Dette er i øjeblikket den foretrukne løsning på Lynetten. Deponeringsafgiften for aske fra slamforbrænding er i Danmark sat til 475 kr./tons aske (Skatteministeriet, 2009), hvilket sammen med de øvrige udgifter for deponering medfører en samlet udgift for deponering på ca. 800 kr/t.
- Slamasken kan anvendes som fyldstof, fx i lecanødder, asfalt eller cement. Som fyldstof går fosforen ikke til spilde, men gødningsværdien går dog tabt. På længere sigt må denne løsning derfor anses for at falde bort.
- Deponering i udlandet vil kræve notifikation, og en sådan løsning er derfor afhængig af Miljøstyrelsens godkendelse.
- Monodeponering i en fosforbank for senere oparbejdning (Miljøstyrelsen 2, 2013) kunne blive løsningen på kort sigt i mangel af attraktive metoder for genbrug.

## 6.3 Sammensætning af jernslamaske anvendt i NORDs undersøgelser.

I tabel 7, ses en oversigt over indholdet af salte, metaller og tungmetaller i jernslamaske fra Avedøre Spildevandscenter (ASC). NORD har modtaget 2 forskellige portioner aske fra ASC, hvoraf askebatch 2 er anvendt i nærværende projekt.

Spildevandsslammet fra ASC indeholder tungmetaller i forholdsvis høje koncentrationer. Til gengæld er fosforindholdet over middel, idet det ligger mellem 11 og 13 %. De to askeprøver fra henholdsvis 2009 og 2010 ligner hinanden meget.

---

<sup>12</sup> Produktet og prisen minder om råfosfat.

Tabel 7. Sammensætning af jernslamaske fra Avedøre Spildevandscenter.

		Askebatch 1 Avedøre Jernslamaske fra marts 2009	Askebatch 2 Avedøre Jernslamaske marts 2010
<b>Fosfor, P</b>	g/kg TS	116	125
<b>Calcium, Ca</b>	g/kg TS	173	135
<b>Sulfat, SO<sub>4</sub></b>	g/kg TS	19	7,5
<b>Magnesium, Mg</b>	g/kg TS	16	25
<b>Kalium, K</b>	g/kg TS	7,3	6,8
<b>Klorid, Cl</b>	g/kg TS	0,38	< 5
<b>Natrium, Na</b>	g/kg TS	4,5	4,3
<b>Aluminium, Al</b>	g/kg TS	29	27
<b>Jern, Fe</b>	g/kg TS	76	76
<b>Zink, Zn</b>	mg/kg TS	2184	2718
<b>Barium, Ba</b>	mg/kg TS	1034	989
<b>Mangan, Mn</b>	mg/kg TS	843	686
<b>Kobber, Cu</b>	mg/kg TS	753	868
<b>Bly, Pb</b>	mg/kg TS	151	132
<b>Cadmium, Cd</b>	mg/kg TS	7,0	4,4
<b>Krom, Cr</b>	mg/kg TS	64	72
<b>Nikkel, Ni</b>	mg/kg TS	109	121
<b>Kviksølv, Hg</b>	mg/kg TS	11	5,1
<b>Arsen, As</b>	mg/kg TS	19	16



## 6.4 Trinatriumfosfat, TSP

TSP anvendes hovedsagelig i rengøringsmidler. Kravet til produktet er højt, da det ikke må indeholde urenheder, der kan misfarve det, der skal gøres rent. Derfor anvendes normalt kun fosforholdige råvarer, som overholder fødevarekravene.

Tabel 8. Indholdet af urenheder i jernslamaske og TSP.

	Askebatch 1 Avedøre jernslamaske [mg/kg P]	TSP fremstillet af jernslamaske fra askebatch 1 [mg/kg P]	Reduktion i koncentration [%]
Aluminium, Al	219.200	2.242	98,98
Jern, Fe	605.600	121	99,98
Zink, Zn	21.744	14	99,93
Kobber, Cu	6.942	9,4	99,86
Bly, Pb	1.053	0,32	99,97
Cadmium, Cd	35	<0,32	>99,09
Krom, Cr	573	2,5	99,56
Nikkel, Ni	968	16	98,33
Kviksølv, Hg	41	0,26	99,36
Arsen, As	128	124	3,44

Den oprindelige proces for fremstilling af TSP er beskrevet i PSO-rapporten ”Working up phosphate from ashes.” (ForskEL, 2011). Processen var baseret på kød- og benmel (MBM), som blev oplukket med svovlsyre, og som en del af nærværende projekt skulle der ske en optimering af processen. Dette blev gjort ved en omkrystallisation af de oprindeligt fremstillede krystaller, og som det fremgår af tabel 8 og 9, var optimeringen vellykket, idet det lykkedes NORD at reducere koncentrationerne af de tilbageværende urenheder til under 1 %. Det medførte at de tilbageværende urenheder ikke gav anledning til misfarvninger, og af den grund har to store fosforproducenter – Bekaphos i Tyskland og Innophos i USA - godkendt produktet.

Tabel 9. Sammensætning af trinatriumfosfat fra NORD.

	Indholdet i TSP fra NORD [mg/kg TS]
Natrium, Na	178.000
Fosfor, P	68.000
Sulfat, SO <sub>4</sub>	1600
Magnesium, Mg	<90
Kalium, K	<90
Fluorid, F	<50
Chlorid, Cl	<50
Nitrogen, N	<50
Aluminium, Al	153

Jern, Fe	8,2
Zink, Zn	0,97
Nikkel, Ni	0,27
Kobber, Cu	0,64
Krom, Cr	0,17
Bly, Pb	0,022
Cadmium, Cd	<0,022
Kviksølv, Hg	0,018
Vand, H <sub>2</sub> O <sup>13</sup>	52,5 %

Når der fjernes urenheder i en proces, falder udbyttet normalt – jo flere urenheder, der fjernes, jo større tab. I TSP-processen er det lykkedes både at fjerne urenheder og bibeholde et fosforudbytte på 80-90 %. Processens økonomi var ligeledes god, da TSP har en høj markedspris. TSP er imidlertid et eksempel på, at det ikke er tilstrækkeligt, at en proces er teknisk velfungerende. Processen er ikke blevet implementeret på grund af ændringer i økonomi og lovgivning, der er indtruffet i løbet af udviklingsarbejdet:

- *Gate fee.* Processen var hovedsagelig baseret på MBM-aske fra England, der ikke måtte genanvendes på grund af risikoen for kogalskab (BSE). Forbuddet mod genbrug blev imidlertid ophævet<sup>14</sup>, hvorefter asken blev en almindelig handelsvare man skulle købe. Resultat: En indtægt erstattet af en udgift.
- *Deponiafgift.* Ved TSP-processen dannes ca. én tons fosforgips for hver tons aske, der behandles. Denne fosforgips kan i praksis kun deponeres (jf. afsnit 6.7.1), hvilket er meget dyrt på grund af den tidligere omtalte deponeringsafgift på 475 kr/t.
- *Begrænsninger i brugen af TSP.* I starten af 2012 kom der nye EU-regler (EU regulativ, 2012), som fra 2013 til 2017 gradvis begrænser brugen af fosfater i rengøringsmidler. Det kunne derfor forudses, at efterspørgslen – og prisen - af trinatriumfosfat ville falde.

Inden processen helt blev opgivet, overvejede NORD ganske kort at omdanne TSP til natriumfosfat eller hydroxyapatit; dette var muligt, men ikke rentabelt.

## 6.5 Ammoniumfosfat

I det videre udviklingsarbejde valgte NORD at gå i dialog med nogle af verdens største fosforproducenter for i samarbejde med dem at udvikle en proces. Bekaphos i Tyskland gav udtryk for, at de var interesseret i at give en høj pris for ammoniumfosfat med samme renhed, som TSP produceret af NORD. Samtidig gav ICL Fertilizers i Holland udtryk for, at de var interesseret i ammoniumfosfat af gødningsrenhed. Hvis gødningen indeholdt urenheder (som fx jern og aluminium) ud over det normale i gødning (tabel 10), ville de fortsat kunne aftage produktet, dog til en lavere pris.

<sup>13</sup> Krystalvand.

<sup>14</sup> I England vurderedes BSE epidemien at være kommet under kontrol, så der ikke længere var fare for befolkningen. Det var den samme vurdering vi selv var nået frem til på NORD.

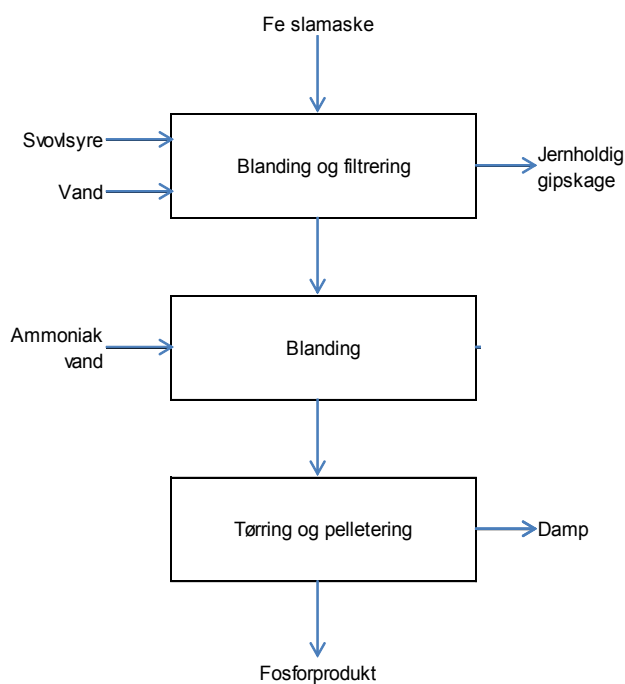
Tabel 10 – Specifikke krav fra Bekaphos til ren ammoniumfosfat.

		Bekaphos' krav til rent ammoniumfosfat
Sulfat, SO <sub>4</sub>	%	<0,1
Jern, Fe	mg/kg	<30
pH ved opløsning i 10 dele vand		6 - 9
Udseende ved opløsning i vand		Klar, dog kan svæv godkendes

Arbejdet på at udvikle en proces til fremstilling af ammoniumfosfat førte til 3 særskilte processer, som er beskrevet nedenfor.

### 6.5.1 Fosforprodukt indeholdende ammoniak-N

Den første metode til fremstilling af ammoniumfosfat er vist på figur 18. Jernslamaske blev oplukket med svovlsyre under samtidig udfældning af gips, hvorefter den uopløselige del af asken (benævnt den jernholdige gipskage) blev filtreret fra. Filtratet blev neutraliseret med ammoniakvand til 3 forskellige pH-værdier og inddampet.



Figur 18. Proces for fremstilling af et fosforprodukt indeholdende ammonium.

De tre produktvarianter blev analyseret (tabel 11), og da resultaterne ikke umiddelbart gav anledning til kommentarer, blev prøverne sendt til evaluering hos Bekaphos. De meldte tilbage, at

prøverne ikke som antaget bestod af ammoniumfosfat, men af ammoniumsulfat blandet med metalfosfater.<sup>15</sup>

I stedet for at kassere processen, blev produktet omdøbt til ” fosforprodukt indeholdende ammoniak,” hvorefter prøven med pH 6,9 blev sendt til den anden potentielle kunde, ICL Fertilizers. De meldte tilbage, at de uden problemer kunne aftage produktet, men til en pris der viste sig at ligge under fremstillingsprisen. For at processen kunne løbe rundt krævedes en gate fee mellem 1.300 og 2.300 kr/tons.

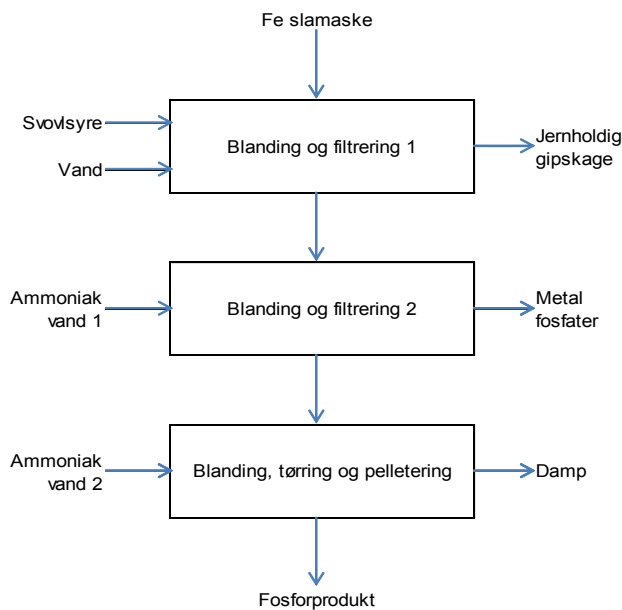
Tabel 11. Sammensætning af fosforprodukter indeholdende ammonium fremstillet tilsætning af ammoniakvand til forskellig pH.

Fosforprodukt indeholdende ammonium				
		Type 1 (pH 3,8)	Type 2 (pH 5,2)	Type 3 (pH 6,9)
NPK forhold	%	12-14-1	11-13-1	8-11-0
Vandopløselig P	%	49	35	18
Citratopløselig P	%	83	94	85
Fosfor, P	g/kg TS	142	128	113
Nitrogen, N	g/kg TS	83	107	118
Sulfat, SO <sub>4</sub>	g/kg TS	447	328	216
Magnesium, Mg	g/kg TS	24	25	22
Natrium, Na	g/kg TS	5,4	4,8	4,0
Kalium, K	g/kg TS	5,2	5,1	3,9
Calcium, Ca	g/kg TS	< 1	< 1	< 1
Aluminium, Al	g/kg TS	26	26	19
Jern, Fe	g/kg TS	45	41	31
Zink, Zn	g/kg TS	5,4	2,7	2,2
Kobber, Cu	mg/kg TS	1602	800	565
Nikkel, Ni	mg/kg TS	79	83	69
Krom, Cr	mg/kg TS	50	42	29
Cadmium, Cd	mg/kg TS	5,1	5,1	3,7
Bly, Pb	mg/kg TS	0,2	0,18	< 0,2
Kviksølv, Hg	mg/kg TS	< 0,1	< 0,1	< 0,1

### 6.5.2 Ren ammoniumfosfat

Da ovenstående proces ikke førte til dannelsen af ammoniumfosfat blev der udviklet en ny proces, hvor de kendte urenheder i ”fosforprodukt indeholdende ammoniak” blev fjernet. Det førte til fremstilling af ren ammoniumfosfat med påtænkt anvendelse hos Bekaphos (figur 19).

<sup>15</sup> Når der i det følgende tales om metaller, drejer det sig om blandingen af jern, aluminium og magnesium samt den smule calcium, der er tilbage efter den indledende udfældning af gips.



Figur 19. Proces for fremstilling af metalfosfater og ammoniumfosfat.

I stedet for at udfælde fosfor med ammoniak i ét trin, blev tilsætningen af ammoniak nu delt i to. Ved den første tilsætning blev metalfosfaterne (aluminium, jern, magnesium og calcium<sup>16</sup>) udfældet, hvorefter de blev filtreret fra. Derefter blev resten af ammoniakken tilsat for udfældning af ammoniumfosfat ved inddampning.

Det lykkedes at fremstille ren ammoniumfosfat, men det viste sig, at jo renere ammoniumfosfaten skulle være (fældning ved høj pH), jo større blev det resulterende tab af fosfor som metalfosfater. Det er derfor en balance at fælde ved en pH-værdi, hvor der fjernes tilstrækkelig mange urenheder, samtidig med at der mistes mindst mulig fosfor. I tabel 12 ses resultatet fra to forskellige forsøg, hvor fosfaterne blev fældet ved henholdsvis pH 6 og pH 3.

Som det fremgår af tabellen, er det ved pH 6, men ikke ved pH 3, muligt at fremstille ren ammoniumfosfat med et lavt indhold af uønskede metaller. Desværre er indholdet af sulfat i ammoniumfosfaten så højt, at man kan diskutere om produktet fortjener navnet "ren ammoniumsulfat." Sulfaten stammer fra den svovlsyre, som er anvendt til oplukning af asken. En anden ulempe er den store mængde metalfosfat, der produceres. Ved pH 6 kommer der for hvert kg ammoniumfosfat 2,9 kg metalfosfat, svarende til, at kun 14 % af fosfaten ender i ammoniumfosfaten. Ved pH 3 produceres tilsvarende 1,5 kg metalfosfat for hvert kg ammoniumfosfat, således at 47 % af fosfaten ender i ammoniumfosfaten.

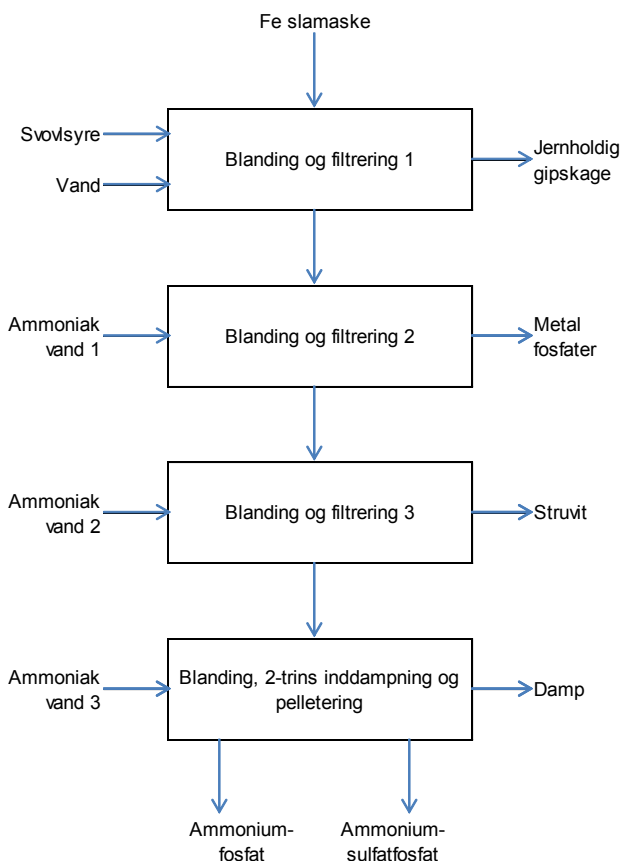
<sup>16</sup> Hovedparten af calciummet var allerede blevet fjernet som gips ved den indledende oplukning med svovlsyre.

Tabel 12. Indholdet i rent ammoniumfosfat og metalfosfat, efter fældning af metalfosfat ved henholdsvis pH 6 og pH 3.

	pH 6		pH 3	
	Ren ammoniumfosfat [g/kg TS]	Metalfosfat [g/kg TS]	Ren ammoniumfosfat [g/kg TS]	Metalfosfat [g/kg TS]
Fosfor, P	85	187	263	203
Sulfat, SO <sub>4</sub>	373		305	
Jern, Fe	0,09	47	5,8	66
Aluminium, Al	2,1	53	6,2	71
Calcium, Ca	0,26	2,2	1,5	1,1
Magnesium, Mg	0,48	39	19	53
Kalium, K	0,77	5,6	4,2	7,4

Hvis man ser bort fra indholdet af sulfat, der formentlig kan reduceres ved yderligere optimering af processen, er renheden af ammoniumfosfat efter fældning ved pH 6 acceptabel. Det er udbyttet derimod ikke. Af den grund blev produkterne ikke testet, hverken hos Bekaphos eller ICL Fertilizers, og yderligere arbejde med processen blev stoppet.

### 6.5.3 Ren ammoniumfosfat og struvit<sup>17</sup>



Figur 20. Proces for fremstilling af metalfosfater, struvit, ammoniumsulfatfosfat og ammoniumfosfat.

Sidste forsøg på at fremstille rent ammoniumfosfat foregik ved at udbygge processen yderligere, således at ammoniakvandet nu blev tilsat ad 3 omgange (figur 20). Desuden blev den afsluttende inddampning foretaget i to trin, således at der efter første inddampningstrin blev udtaget

<sup>17</sup> Struvit er trivialnavnet for magnesiumammoniumfosfat med formelen MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.

udkrystalliseret ammoniumfosfat med lavt indhold af sulfat. Ved andet destillationstrin blev den tilbageværende væske inddampet til tørhed, hvorved der udfældedes en blanding af ammoniumfosfat og ammoniumsulfat.

De 4 fosfatholdige fraktioner var således, metalfosfater, struvit, ammoniumfosfat og ammoniumsulfatfosfat. En analyse af de fire fraktioner er vist i tabel 13.

Tabel 13 - Sammensætningen af ammoniumfosfat, struvit, metalfosfater og ammoniumsulfatfosfat.

		Ammonium- fosfat	Struvit	Metalfosfat	Ammonium- sulfatfosfat
<b>P – udbytte</b>	Vægt-%	10,1	11,3	47,4	12,4
<b>Fosfor, P</b>	g/kg TS	24	25	54	24
<b>Ammonium, NH<sub>4</sub></b>	g/kg TS	29	17	3,7	34
<b>Sulfat, SO<sub>4</sub></b>	g/kg TS	0,07	0,32	0,68	17
<b>Jern, Fe</b>	g/kg TS	< 0,05	< 0,05	21,1	<0,05
<b>Aluminium, Al</b>	g/kg TS	< 0,05	< 0,05	19,6	<0,05
<b>Calcium, Ca</b>	g/kg TS	0,01	< 0,05	0,11	2,7
<b>Magnesium, Mg</b>	g/kg TS	< 0,05		0,72	<0,05

Af resultaterne fremgår, at det ved den dobbelte inddampning er lykkedes at reducere sulfatkoncentration i ammoniumfosfaten til 0,07 g/kg, således at produktet overholder den opstillede specifikation (tabel 10).

Af mængderne beregnes følgende massebalance for fosfor:

- Fosforgips: 19 %, til deponi
- Ren ammoniumfosfat: 10 %
- Struvit: 11 %
- Lavkvalitetsprodukter: 60 %, metalfosfat og ammoniumsulfatfosfat

Den udviklede produktionsmetode og det lave udbytte af ammoniumfosfat (det eneste højværdiprodukt) bevirker, at processen ikke er rentabel, hvorfor det ikke er undersøgt, om produkterne kan afsættes.

## 6.6 Calciumfosfat

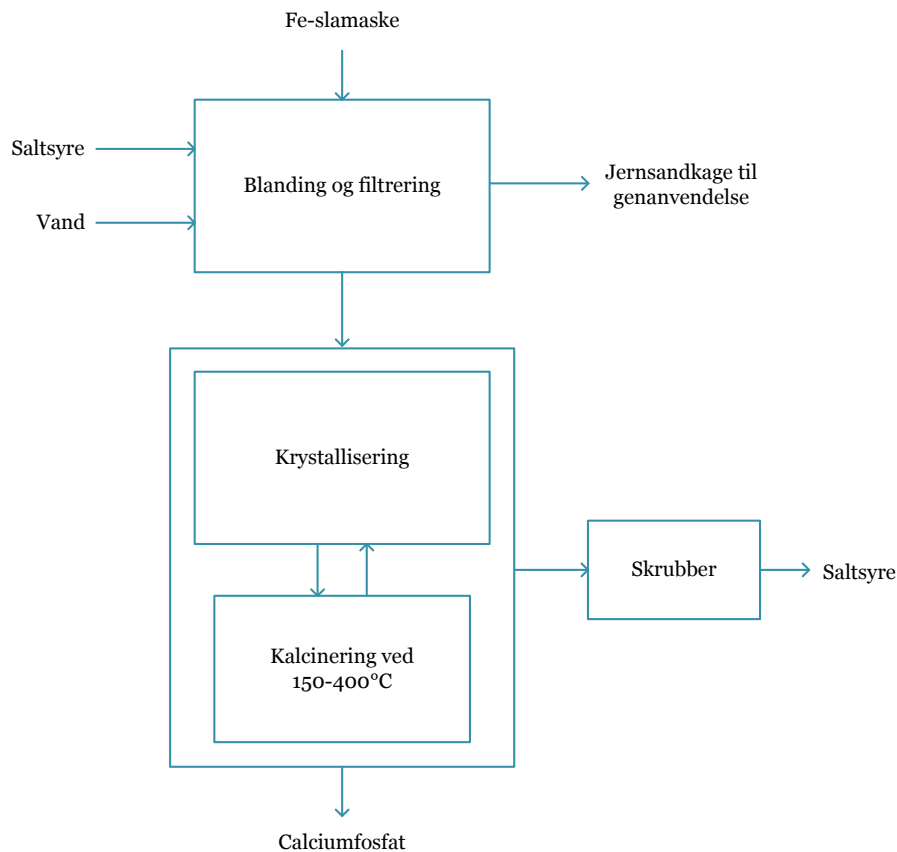
I erkendelsen af, at det ikke var muligt at fremstille rent ammoniumfosfat til en konkurrencedygtig pris, tog NORD et møde med Thermphos i Holland, som på daværende tidspunkt var en af de store fosforproducenter i Europa – de er sidenhen gået konkurs. Thermphos ytrede ønske om at købe et calciumfosfatprodukt fremstillet af jernslamaske, som kunne anvendes i stedet for råfosfat i deres termiske produktion af elementært fosfor. Dette var udgangspunktet for fremstillingen af en række rene fosforprodukter.

I tabel 14 ses specifikationen på calciumfosfat til Thermphos.

Tabel 14. Thermphos' specifikation for calciumfosfat fra NORD.

		Thermphos' krav til calciumfosfat
Fosfor, P	g/kg	> 109
Jern, Fe	%	< 1,0
Zink, Zn	mg/kg	< 100
Kobber, Cu	mg/kg	< 500

Efter mødet med Thermphos udviklede NORD en proces til fremstilling af calciumfosfat fra jernslamaske, en proces der virkede så lovende, at der er taget 2 patenter på processen, se bilag 5 (patenter, 2012). Processen er kompliceret, men kan meget forsimplet (figur 21) beskrives som følgende: Jernslamasken oplukkes i saltsyre, hvorefter der via en krystallisation og efterfølgende kalcinering ved 400°C fremstilles calciumfosfat. Under kalcineringen fordamper størstedelen af den anvendte saltsyre, som kondenseres og recirkuleres i processen.



Figur 21. Proces for fremstilling af calciumfosfat.



Tabel 15. Sammensætningen af calciumfosfat fra NORD.

		NORDs calciumfosfat [mg/kg]
<b>Fosfor, P</b>	g/kg TS	146
<b>Calcium, Ca</b>	g/kg TS	251
<b>Chlorid, Cl</b>	g/kg TS	20
<b>Aluminium, Al</b>	g/kg TS	16
<b>Jern, Fe</b>	g/kg TS	9,4
<b>Svovl, S</b>	g/kg TS	1,4
<b>Magnesium, Mg</b>	g/kg TS	0,78
<b>Zink, Zn</b>	mg/kg TS	399
<b>Kobber, Cu</b>	mg/kg TS	88
<b>Nikkel, Ni</b>	mg/kg TS	19
<b>Krom, Cr</b>	mg/kg TS	499
<b>Cadmium, Cd</b>	mg/kg TS	0,06
<b>Bly, Pb</b>	mg/kg TS	106
<b>Kviksølv, Hg</b>	mg/kg TS	0,07

Da Thermphos, kort tid efter NORD havde kontaktet dem, gik konkurs, valgte NORD i stedet, at sende en prøve af den fremstillede calciumfosfat til ICL Fertilizers, der godkendte produktet, uden at kriterierne for godkendelse dog er blevet oplyst.

Det må forventes, at calciumfosfaten kan erstatte råfosfat fra minerne, hvorfor arbejdet fortsætter i projekt CLEANWASTE.

## 6.7 Delkonklusion for genanvendelsesprocesserne

Nord har beskæftiget sig med oparbejdning af fosforholdige asker siden 2008 og har i den periode udtænkt 13 forskellige processer til oparbejdning af fosfater. De 5 af dem blev forkastet efter indledende diskussioner, mens de øvrige 8 førte til laboratorieundersøgelser og i enkelte tilfælde til fremstilling af større prøver.

Ud af arbejdet er kommet fire teknisk mulige processer:

- *Trinatriumfosfat*: Produktet opfylder de tekniske specifikationer, men forventes af markedsmæssige grunde ikke at have den store fremtid.
- *Fosforprodukt indeholdende ammoniak*: Produktet er blevet teknisk godkendt af en potentiel kunde.
- *Rent ammoniumfosfat*: En indviklet produktionsmetode og et lavt udbytte bevirker, at produktet ikke spås den store fremtid.
- *Calciumfosfat*: Et produkt oprindeligt tiltænkt en specifik kunde, der imidlertid gik fallit, tænkes nu anvendt til supplement af fosfatsten fra fosfatminerne. Processen er ikke færdigudviklet, men dog kommet så langt at der er udtaget to patenter for at beskytte den. Arbejdet videreføres i projekt CLEANWASTE.

Alle NORDe processer indeholder som første trin en syreoplukning. Det medfører, at den bedste aske stammer fra Bio-P-processen og den næstbedste fra fældning med jern. Aske fra aluminiumsfældet spildevand bør undgås.

# 7. Restprodukter

Restprodukterne er defineret som den del af asken, der ikke går i opløsning ved den indledende udludning med syre. I de undersøgte processer er jernslamasken blevet oplukket med svovlsyre eller saltsyre, hvorved der opstår to forskellige restprodukter, enten fosforgips (svovlsyre) eller jernsandkage (saltsyre). Da det er blevet dyrt at deponere, har NORD som beskrevet nedenfor prøvet at finde muligheder for genanvendelse af de to restprodukter.

## 7.1 Fosforgips

Fosforgips dannes som restprodukt ved alle de processer, der starter med at oplukke jernslamasken med svovlsyre. Den består af med den uopløselige del af asken blandet med gips, dannet ved reaktion mellem calcium fra asken og sulfat fra svovlsyren.

Sammensætningen af fosforgips afhænger af den mængde svovlsyre, der anvendes. Ved underskud af svovlsyre i forhold til den mængde fosfor, der er til stede, mistes der fosfor, til gengæld opløses kun en mindre del af det tilstedeværende jern. Ved overskud af svovlsyre, går alt fosfor og jern i opløsning, samtidig med der efterlades sulfat i vandet. I nogle processer er det en fordel at anvende underskud af syre, i andre overskud.

Fosforgipsen er fremstillet ved filtrering og indeholder derfor 40 – 50 % vand. Sammensætning er vist i tabel 16.

Tabel 16 Sammensætningen af fosforgips.

Fosforgips		
<b>Tørstof</b>	%	50-60
<b>pH (1 del opløst i 9 dele vand)</b>		2,4
<b>Sulfat, SO<sub>4</sub></b>	g/kg TS	338
<b>Calcium, Ca</b>	g/kg TS	111
<b>Fosfor, P</b>	g/kg TS	27-39
<b>Jern, Fe</b>	g/kg TS	2,4-52
<b>Aluminium, Al</b>	g/kg TS	4,6 - 10,4
<b>Cadmium, Cd</b>	mg/kg TS	1,5 - 1,8
<b>Kviksølv, Hg</b>	mg/kg TS	6,3
<b>Bly, Pb</b>	mg/kg TS	75
<b>Nikkel, Ni</b>	mg/kg TS	30

Der er i projektperioden undersøgt 3 forskellige muligheder for at genanvende den jernholdige fosforgips, alle tre med negativt resultat (tabel 17).

Tabel 17. Undersøgelse af forskellige genanvendelsesmuligheder for den jernholdige fosforgips.

Beskrivelse	
Saint-Gobain Weber a/s	Saint-Gobain Weber kan ikke anvende restproduktet i deres produktion af lecanødder, da restproduktets høje indhold af sulfat, damper af som svovldioxid under deres højtemperatur fremstillingsproces.
MUNCK asfalt a/s	<p>MUNCK asfalt anvender kalkfiller i deres asfalt, og denne kalkfiller kunne muligvis erstattes af den jernholdige fosforgips hvis den blev neutraliseret, vasket, tørret og neddelt til 63 µm. Det var et krav at udvaskbarheden af produktet skulle være lav.</p> <p>NORD prøvede at neutralisere den jernholdige fosforgips, for efterfølgende at tørre og neddele den – dog uden held, da den resulterende fosforgips sugede fugt fra omgivelserne, således at neddeling ikke var mulig. En udvaskningstest viste desuden, at den neutraliserede jernholdige fosforgips ikke kunne overholde kravet til udvaskbarhed. Det er derfor ikke muligt, at genanvende fosforgipsen i asfalt.</p>
Aalborg Portland a/s	<p>Aalborg Portland anvender afsvovlingsgips, som de selv fremstiller, i deres cementmølle.</p> <p>En prøve på 5 kg våd fosforgips blev sendt til Aalborg Portlands råmaterialeafdeling for nærmere undersøgelse. Desværre viste resultatet, at den jernholdige fosforgips har et lavere indhold af SO<sub>3</sub> og en højere sigterest end deres egen afsvovlingsgips, – hvilket medfører at cementen får længere afbindingstid og signifikant lavere styrke efter 1, 2 og 28 døgn. Desuden gør jernindholdet i gipsen cementen brunfarvet, hvilket er uønsket. Det er derfor ikke muligt at genanvende den jernholdige fosforgips i cement.</p>

## 7.2 Jernsandkage

Jernsandkagen er navnet på den del af asken, der ikke går i opløsning ved udvaskning med saltsyre. Til forskel fra fosforgipsen indeholder den ikke gips – men består hovedsagelig af sand og jern.

Saint-Gobain Weber modtog 200 g jernsandkage med dertil hørende analyse (tabel 18), for vurdering af deres muligheder for genanvendelse af jernsandkagen i deres Leca produktion. Ved en evaluering fandtes, at dette sandsynligvis kunne ske uden de store problemer, dog var man bekymret over chloridindholdet, som kunne give korrosionsproblemer. Det ville derfor være nødvendigt at vaske produktet yderligere, så kloridindholdet kom længere ned. Inden man kunne give endelig besked om jernsandkagens anvendelsesmuligheder, skulle NORD derfor fremstille 50 tons jernsandkage til en storskalatest hos Weber. Dette blev fravalgt i forbindelse med beslutningen om at stoppe udviklingsarbejdet vedrørende fosfor.

Der er adskillige uprøvede muligheder for genbrug af jernsandkagen, som endnu ikke er undersøgt, her skal blot nævnes produktion af cement og mursten, vejfyld samt filler til asfalt. Disse muligheder vil muligvis blive afklaret som en del af CLEANWASTE projektet.

Tabel 18. Analyser på jernsandkage.

Fosforgips		
Tørstof	%	50-60 %
Glødetab	%	3
Gløderest	%	96,1
Ø. Brændværdi	MJ/kg	< 2
pH (1 del opløst i 9 dele vand)		5,1
Fosfor, P	g/kg TS	5,0
Calcium, Ca	g/kg TS	22
Chlorid, Cl	g/kg TS	8,9
Svovl, S	g/kg TS	< 2,2
Jern, Fe	g/kg TS	95 - 130
Aluminium, Al	g/kg TS	20 - 25
Magnesium, Mg	g/kg TS	6,6
Zink, Zn	g/kg TS	2,7
Kobber, Cu	mg/kg TS	540
Krom, Cr	mg/kg TS	193
Cadmium, Cd	mg/kg TS	1,8
Kviksølv, Hg	mg/kg TS	<0,04
Bly, Pb	mg/kg TS	95
Nikkel, Ni	mg/kg TS	141

### 7.3 Delkonklusion for genanvendelse af restprodukterne

NORD har undersøgt om det var muligt at genanvende udvaskningsresten af jernslamasken:

- Fosforgips bliver tilbage som den uopløselig rest ved oplukning af jernslamaske med svovlsyre. Der er ikke fundet nogen mulighed for genbrug af fosforgipsen.
- Jernsandkage bliver tilbage som den uopløselig rest ved oplukning af jernslamaske med saltsyre. Efter undersøgelse af en laboratorieprøve har Saint-Gobain Weber meddelt, at de gerne ville undersøge genbrug af jernsandkagen i et større forsøg (35 tons).

# 8. Tiltag til understøttelse af teknologiudviklingen

De tiltag, man kunne forestille sig til understøttelse af teknologiudviklingen er mest af lovgivningsmæssig karakter.

Hovedproblemet for genvinding af fosfor fra spildevandsslam er, at de produkter, der kan fremstilles endnu ikke er kostbare nok til, at en genvindingsproces kan hvile i sig selv, endsige give overskud. Hvis man derfor ønsker genvinding af fosfor fra spildevandsslam, kræves politiske beslutninger, så det ikke er markedskræfterne, der er afgørende.

En liste over mulige tiltag kunne se ud som følger:

- Afgift på udbringning af slam udbragt på landbrugsjord.
- Krav til genvinding af fosfor ved afbrænding, på en sådan måde at det kan erstatte fosfor fra fosfatminerne.
- Fritagelse for diverse afgifter, som f.eks. energiafgift ved afbrænding af tørret slam samt deponeringsafgift for restprodukter fra fosforoparbejdning.
- Direkte investeringsstøtte
- Driftstilskud efter oparbejdningen er kommet i gang.
- Ændring i slambekendtgørelsen, så koncentrationerne af tungmetaller fastsættes ud fra plantetilgængelig fosfor og ikke som nu ud fra total fosfor.

Det udførte arbejde har vist, at det er muligt at genvinde fosfor fra aske fra forbrænding af spildevandsslam, men at det måske ikke kan ske på markedsøkonomisk gunstige vilkår. Skulle der ikke være politisk opbakning til at gennemføre de nødvendige lovgivningsmæssige indgreb for at komme ud over dette, kunne man i stedet kræve, at der oprettedes fosforbanker, hvor den fosforholdige aske kan ligge i deponi, til det kan betale sig at oparbejde askens indhold af fosfor.

# Referencer

(BAM, 2009)

Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient recovery. Final Activity Report, February 2009, Christian Adam, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM).

(EU regulativ, 2012)

REGULATION (EU) No 259/2012 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 14 March 2012 amending Regulation (EC) No 648/2004 as regards the use of phosphates and other phosphorous compounds in consumer laundry detergents and consumer automatic dishwasher detergents

(ForskEL, 2011)

Working up phosphate from ashes, 2011, T. Johnsen, A. Rye Ottosen og O. Thygesen.

(Forskningsrådet, in prep.)

Det Strategiske Forskningsråd. CLEANWASTE: Clean and environmentally friendly animal waste technologies for fertilizer and energy production. Projektet løber frem til 2015.

(Fytili, 2008)

Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods, 2008, D. Fytili og A. Zabaniotou.

(Henze et al., 1992)

Polyteknisk Forlag 1992. Spildevandsrensning, Biologisk og kemisk. M. Henze, P. Harremoës, J. la Cour Jansen og E. Arvin.

(Miljøstyrelsen, 2006)

Bekendtgørelsen om anvendelse af affald til jordbrugsformål, 2006. BEK nr. 16 af 13/12/2006.

(Miljøstyrelsen, 2007)

Bekendtgørelse om spildevandstilladelser m.v. efter miljøbeskyttelseslovens kapitel 3 og 4. BEK nr 1448 af 11/12/2007.

(Miljøstyrelsen, 2009)

Lov om vandsektorens organisering og økonomiske forhold. LBK nr. 469 af 12/06/2009 (Vandsektorloven).

(Miljøstyrelsen, 2010)

Bekendtgørelse af lov om miljøbeskyttelse. LBK nr 879 af 26/6/2010

(Miljøstyrelsen 1, 2012)

Risk evaluation of five groups of persistent organic contaminants in sewage sludge, 2012, J. Jensen, S. Ingvertsen og J. Magid. Environmental project 1406 2012

(Miljøstyrelsen 2, 2012)

Spildevandsslam fra kommunale og private renselanlæg i 2008 og 2009, udkast 2012. Orientering fra Miljøstyrelsen 2012.

(Miljøstyrelsen 3, 2012)

Tørring og pelletering af gødning fra fosforholdige asker, 2012, Miljøprojekt 1428, 2012. A. Rye Ottosen.

(Miljøstyrelsen 4, 2012)

Bekendtgørelse om affald (affaldsbekendtgørelsen). BEK nr 1309 af 18/12/2012

(Miljøstyrelsen 1, 2013)

2013 Livscyklusvurdering og samfundsøkonomisk analyse for anvendelse af slam. Miljøprojekt nr. 1459, Janus Kirkeby, Camilla Rosenhagen, Linda Høibye, Ole Godsk Dalgaard, Trine Lund Neidel, Mikkel Kromann, Julie Priess Hansen, Sander Bruun

(Miljøstyrelsen 2, 2013)

Innovationspartnerskab for anvendelse af fosfor fra spildevand og spildevandsslam fra spildevandsforsyninger.

Miljøprojekt nr. 1460, 2013, A. Oberender, P. Andreasen, J. Tørsløv, A. Stubsgaard, L. Bagge

(Miljøstyrelsen in prep):

Miljøstyrelsens, ”Bæredygtig udnyttelse af fosfor fra spildevand, en operativ vejledning til de danske vandselskaber. Marianne Thomsen.

(Naturstyrelsen, 2012)

Punktkilder 2011

(Patenter, 2012)

Process for the recovery of phosphorous. 2 patenter med samme navn men forskelligt indhold er indgivet d. 10. December 2012. Patentnummer PA 2012 70775 og PA 2012 70776. Tina Johnsen, 2012. Gengivet i bilag 5.

(Skatteministeriet, 2009)

Lov om ændring af lov om afgift af elektricitet og forskellige andre love. LOV nr 527 af 12/06/2009.

(Skatteministeriet, 2011)

Lov om afgift af spildevand. LBK nr. LBK nr 311 af 01/01/2011.

(Spildevandsbekendtgørelsen, 2006)

Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål. BEK nr. 1757 af 22/12/2006.

(Spildevandsteknik, 2009)

Polyteknisk Forlag 2009, Spildevandsteknik, L. Winther, M. Henze, J. L. Linde, H. T. Jensen.



# Forkortelser og akronymer

ASC	Avedøre Spildevandscenter
AN	Anaerobe forhold
BEK	Bekendtgørelse
Bio-slamaske	Aske fra forbrændingen af spildevandsslam fremstillet ved sedimentation af PAO
BFR	Bromerede flammehæmmere
BOD	Biologisk iltforbrug
BSE	Kogalskab (bovine spongiform encephalopathy)
DAP	Diammoniumfosfat
DCP	Dicalciumfosfat
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
LAS	Lineære alkylbenzensulfonater
LBK	Lovbekendtgørelse
LCA	Livscyklusanalyse
MAP	Monoammoniumfosfat
MBM	Kød- og benmel (Meat and bone meal)
MCP	Monocalciumfosfat
Me	Metaldosering med jern- eller aluminiumholdige fædningsmidler.
NH <sub>4</sub> -N	Kvælstof bundet i ammoniak eller ammonium. Ved omregning fra NH <sub>4</sub> -N til NH <sub>3</sub> skal der ganges med 1,21.
N/DN	Nitrifikation og denitrifikation
NP gødning	Kvælstof- og fosforholdig gødning
NPE	Nonylphenol (+ethoxylater)
P	Fosfor
PO <sub>4</sub> -P	Fosfor bundet i fosfat. Ved omregning fra PO <sub>4</sub> -P til PO <sub>4</sub> skal der ganges med 3,06.
PAH	Polyaromatiske hydrocarboner
PAO	Fosfatakkumulerende bakterier
PCB	polyklorerede biphenyler
PFA	polyfluorerede stoffer
PE	Personækvivalenter. 1 PE = 60 g BOD/dag.
SCADA	System control and data acquisition
SRO	Styring, regulering og overvågning
TP	Total fosfor
slam TS	Massen af tørstoffet i spildevandsslam. Slam indeholder generelt 20 – 40 % tørstof.
TSP	Trinatriumfosfat (trisodiumphosphate)



## **Bilag 1: Opbygning af fosforspørgeskemaet**

### **Generelle overvejelser**

For at opnå en høj besvarelsesprocent blev der lagt et større arbejde i at etablere form og opbygning af spørgeskemaet. Vigtigt var at minimere det tidsforbrug, der skulle bruges i vandselskaberne til besvarelse af spørgsmålene.

Det blev derfor valgt at udsende fosforspørgeskemaet som en nemt tilgængelig webside, hvor antal og type af spørgsmål automatisk blev tilpasset, alt efter hvordan de enkelte renselanlæg besvarede spørgsmålene, f.eks. ville et "nej" til at have implementeret Bio-P proces på renselanlægget medføre, at der i de videre spørgsmål ikke forekom flere Bio-P relaterede spørgsmål.

For at gøre spørgsmålene entydige og besvarelsen så uniform som muligt med henblik på den videre databehandling blev nogle af svarmulighederne vist i rullepaneler, f.eks. var svarmulighederne til spørgsmålet " Gennemgår slammet en yderligere behandling før slutdisponering?" henholdsvis nej; kalkstabilisering; aerob stabilisering; kompostering; slammineralisering; tørring; ved ikke.

For at maksimere besvarelsesprocenten blev der for hvert udfyldt spørgeskema, repræsenterende ét dansk renselanlæg, optjent et lod til en konkurrence med mulighed for at vinde præmier, en iPad, biograf gavekort og vin. Vinderne blev efterfølgende offentliggjort i Spildevandsteknisk Tidsskrift.

Det blev i forbindelse med udsendelsen garanteret, at alle data ville blive behandlet fortroligt og at databehandlingen ville foregå uden nogen form for reference til de enkelte forsyninger og renselanlæg.

### **Indhold af spørgeskemaet**

For at få et detaljeret indblik i den nuværende strategi for fosforfjernelse på de danske renselanlæg og strategiens afhængighed af faktorer som anlægsopbygning, udlederkrav mm. blev der i det udsendte spørgeskema stillet spørgsmål til en række parametre, der principielt kan opdeles i to hovedkategorier:

- Fysisk opbygning af renselanlægget
- Oplysninger om driften af renselanlægget

#### *Den fysiske anlægsopbygning*

Her spørges til anlæggenes kapacitet, om anlæggene har forbehandling i primærtanke, Bio-P proces, rådnetanke, hvordan slambehandlingen foregår samt slutdisponeringen af slammet. Anlægsopbygningen kan have stor betydning for, hvordan fosfor bliver indbygget i spildevandsslammet og hvor meget fældningskemikalie, der skal bruges pr. kg fosfor.

#### *Anlægsdriften*

Driftsforholdene er belyst ved spørgsmål til anlæggenes belastning, indløbs- og udløbskoncentrationer af fosfor, krav til fosforkoncentrationen i udløbet, hvilke fældningskemikalier der anvendes, hvor de doseres samt i hvilke mængder og koncentrationer. Der spørges desuden om mængder af tørstof og fosfor i slammet fra en evt. udrådning, om slamafvandingen og rejektvandet.

Oplysninger om indløbs- og udløbskoncentrationer samt den årlige vandmængde, der modtages, gør det muligt at beregne, hvor meget fosfor der ender i slammet, da fjernelse via slamudtaget er det eneste måde fosfor fjernes fra spildevandet på.

Oplysningerne om anvendelsen af fældningskemikalier kan yderligere give oplysninger om andelen af fosfor, der er bundet til jern, aluminium eller er biologisk bundet. Koncentrationerne af fosfor og tørstof i slambehandlingen kan sige noget om potentialet for udfældning af fosfor andre steder end i den biologiske del af anlægget. Det kunne f.eks. være på rejektvandsstrømmen, hvor næringsstofkoncentrationerne typisk er høje sammenlignet med andre steder i anlæggene.

Spørgeskemaet indeholdt i alt 65 spørgsmål fordelt under følgende overskrifter:

- *Oplysninger om renseanlægget*  
Godkendt forureningskapacitet, registreret forureningsbelastning, har renseanlægget primærtanke, Bio-P proces og/eller rådnetank ?
- *Oplysninger om fosfor*  
Målt Total-P i indløb og udløb samt udløbskrav.
- *Detaljeret oplysninger om Bio-P (hvis renseanlægget har Bio-P)*  
Fysisk design af Bio-P processen.
- *Kemisk fældning*  
Forfældning, simultanfældning, efterfældning, antal og typer af fældningskemikalier anvendt, doseringsmængde samt % aktivt stof i de anvendte produkter, øvrige doseringssteder, f.eks. i afløbssystemet for svovlbrintebekæmpelse.
- *Eksternt slam eller substrat fra andre renseanlæg*  
Tørstofmængde, tørstofindhold, kemikalieforbrug på renseanlægget, der leverer slammet, årlig doseringsmængde, % aktivt stof i produkt.
- *Slamudrådning (kun hvis renseanlægget har rådnetanke)*  
Type af udrådning, mængden af biologiske slam der udrådnes, udrådnet slammængde, tørstofindhold før og efter udrådning, teknologier til at øge biogasproduktion/reducere slammængden.
- *Rejektvand (kun hvis renseanlægget har rådnetanke)*  
Rejektvandsmængder, ammonium- og fosforkoncentration.
- *Slamslutdisponering*  
Gennemgår slammet en yderligere behandling før slutdisponering, bortkørt slammængde, fosfor i slammet, citratopløseligt fosfor i slammet, metode for slutdisponering.

## **Bilag 2: Opbygning af fosforspørgeskemaet**

Af spørgeskemaundersøgelsen er uddraget de data, der direkte har relevans for rapporten.

Kommentarer:

- En vandret streg i en rubrik viser, at måleværdi mangler eller ikke er relevant i den aktuelle rubrik.
- Ved opgørelsen af hvilke fædningsmidler der er anvendt i hvilke mængder, er der ikke taget hensyn til de fædningsmidler, der måtte være anvendt i slam modtaget fra andre renseanlæg. Eksempel: Renseanlæg A fælder selv med jern, men modtager samtidig slam fældet med aluminium fra et anlæg B. Slammet fra anlæg A regnes stadig for ren jernslam.
- Oplysninger vedrørende de anvendte fædningsmidler var i flere tilfælde ufuldstændige. De manglende data er indhentet fra anden side.

Anlægget						Fosforkoncentrationer				Fosfatfældning		
Løbe-nummer	Anlægstype	Godkendt forureningskapacitet	Aktuel belastning	Spildevandsmængde behandlet	Slam TS tilført fra andet anlæg	Gns. fosfor i indløb	Udløbskrav for forfor	Gns. Total-P i udløb	Gns. fosfor i rejektivand	Fældningsmiddel	Aktivstof aluminium	Aktivstof jern
		1000 PE	1000 PE	1000 m3/år	Ton/år	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		ton/år	Ton/år
1	1b	17,3	13,0	2000	-	6,0	1	0,7	-	Al	3,9	-
2	1b	45,0	22,0	2300	-	6,9	1	0,45	-	Al	2,9	-
3	1b	6,2	6,1	604	-	7,3	1,5	0,72	-	Al	1,9	-
4	1b	24,0	13,1	1878	-	5,1	1,5	0,23	-	Al	8,7	-
5	1b	148,0	100,0	4764	10	11,5	0,3	0,15	-	Fe	-	9,7
6	1b	120,0	77,0	6800	-	6,9	0,4	0,16	-	Fe	-	3,5
7	1b	28,0	5,0	950	-	5,0	1	0,3	-	Fe	-	6,3
8	1b	20,0	7,1	553	650	26,0	1	0,2	-	Fe	-	13,2
9	1b	36,0	21,5	3150	-	5,0	1	0,176	-	Fe	-	18,9
10	1b	100,0	68,4	5715	-	7,3	1,5	0,56	-	Fe	-	14,8
11	1b	12,5	10,9	1698	-	5,8	1,5	0,21	-	Fe	-	9,7
12	1b	30,0	11,1	1599	-	5,0	1,5	0,21	-	Fe	-	20,0
13	1b	17,5	11,5	1571	277	6,5	1,5	0,5	-	Fe	-	3,5
14	1b	24,0	20,4	2737	79	5,8	1,5	0,59	-	Fe	-	1,2
15	1b	22,0	16,0	950	-	15,5	1,5	0,35	-	Ingen	-	-
16	1b	43,0	35,0	2373	60	6,5	1,5	0,3	-	Ingen	-	-
17	1k	7,5	4,9	1207	-	7,0	0,3	0,15	-	Al	2,5	-
18	1k	6,0	5,2	887	-	4,8	0,5	0,27	-	Al	0,8	-
19	1k	12,5	8,5	840	-	6,3	0,5	0,35	-	Al	3,3	-
20	1k	2,0	1,2	162	-	4,0	1	0,7	-	Al	0,9	-
21	1k	1,2	0,7	72	-	13,0	1	0,66	-	Al	0,5	-
22	1k	1,1	0,7	68	-	6,6	1	0,82	-	Al	0,5	-
23	1k	1,0	0,8	84	-	5,4	1	0,5	-	Al	0,5	-
24	1k	7,0	4,1	270	-	14,1	1	0,37	-	Al	3,4	-
25	1k	7,0	4,0	400	-	7,0	1	0,5	-	Al	4,2	-
26	1k	3,0	4,0	300	-	9,0	1	0,5	-	Al	4,2	-
27	1k	13,0	6,0	682	-	6,7	1,5	0,66	-	Al	1,9	-
28	1k	7,0	3,0	402	-	5,5	1,5	0,7	-	Al	1,5	-
29	1k	2,5	1,2	219	-	4,0	1,5	0,33	-	Al	1,1	-
30	1k	4,9	3,2	506	-	3,2	ingen	0,65	-	Al	1,0	-
31	1k	4,0	2,0	480	-	5,5	1	0,8	-	Al	1,4	-
32	1k	4,5	1,8	250	-	6,2	1,5	0,3	-	Al	1,4	-
33	1k	65,0	13,7	858	-	9,9	0,5	0,8	-	Al	13,7	-
34	1k	10,5	7,3	516	-	7,7	1,5	0,29	-	Al	7,6	-
35	1k	11,5	5,9	1245	-	4,6	0,3	0,30	-	Al/Fe	2,5	5,3

Anlægget						Fosforkoncentrationer				Fosfatfældning		
Løbe-nummer	Anlægs-type	Godkendt forurenings-kapacitet	Aktuel belastning	Spildevands-mængde behandlet	Slam TS tilført fra andet anlæg	Gns. fosfor i indløb	Udløbs-krav for forfor	Gns. Total-P i udløb	Gns. fosfor i rejekt-vand	Fældnings-middel	Aktivstof alumi-nium	Aktivstof jern
		1000 PE	1000 PE	1000 m3/år	ton/år	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		ton/år	ton/år
36	1k	6,5	5,8	394	35	7,5	0,4	1,50	-	Al/Fe	2,2	0,8
37	1k	105,0	40,0	6500	-	5,9	1	0,60	-	Al/Fe	15,0	2,9
38	1k	11,4	15,8	637	-	12,7	1	0,29	-	Al/Fe	4,0	1,9
39	1k	2,5	0,8	140	-	5,0	0,5	0,20	-	Fe	-	0,9
40	1k	27,0	12,0	2051	-	8,6	0,5	0,53	-	Fe	-	19,3
41	1k	4,2	2,4	563	-	5,5	0,5	0,50	-	Fe	-	1,8
42	1k	2,2	1,9	336	-	6,4	0,5	0,20	-	Fe	-	1,5
43	1k	7,5	4,3	692	-	12,0	0,5	0,46	-	Fe	-	6,8
44	1k	13,3	20,0	900	-	9,0	1	0,30	-	Fe	-	8,6
45	1k	63,0	30,0	3300	-	6,1	1	0,60	-	Al/Fe	2,6	9,2
46	1k	9,7	4,0	500	-	6,9	1	0,34	-	Fe	-	3,1
47	1k	14,0	4,7	624	-	11,0	1	0,25	-	Fe	-	2,2
48	1k	3,0	1,4	191	-	2,0	1	0,26	-	Fe	-	4,3
49	1k	25,0	12,7	2949	-	6,0	1,5	0,25	-	Fe	-	13,3
50	1k	30,0	17,0	900	-	17,0	1,5	0,70	-	Fe	-	27,0
51	1k	5,0	1,0	100	-	7,0	1,5	0,50	-	Fe	-	7,5
52	1k	10,0	7,0	1930	-	3,9	1,5	0,50	-	Fe	-	4,8
53	1k	6,4	3,9	698	-	4,9	1,5	1,00	-	Fe	-	4,0
54	1k	9,9	4,3	539	-	7,2	1,5	0,24	-	Fe	-	3,0
55	1k	16,0	9,8	1084	-	5,6	1,5	0,65	-	Fe	-	5,7
56	1k	13,0	5,9	978	-	10,1	1,5	0,81	-	Fe	-	3,4
57	1k	7,0	4,4	544	-	9,5	1,5	0,72	-	Fe	-	5,0
58	1k	13,5	3,0	419	-	4,1	1,5	0,80	-	Fe	-	3,0
59	1k	26,0	16,0	1100	-	10,5	1	0,45	-	Fe	-	4,3
60	1k	7,0	6,5	1055	-	5,3	1,5	0,33	-	Fe	-	8,0
61	1k	7,5	1,9	226	-	2,4	1,5	0,54	-	Fe	-	48,1
62	1k	3,2	0,4	48	-	3,8	1,5	0,23	-	Fe	-	4,5
63	1k	0,6	0,7	92	-	5,1	ingen	2,00	-	Fe	-	0,2
64	1k	0,7	0,4	97	-	4,0	ingen	2,30	-	Fe	-	3,4
65	1k	0,2	0,1	4	-	11,0	ingen	9,00	-	Ingen	-	-
66	1k	0,3	0,1	12	-	6,0	ingen	5,00	-	Ingen	-	-
67	1k	0,1	0,1	14	-	6,6	ingen	4,60	-	Ingen	-	-
68	1k	4,2	2,2	563	-	2,1	ingen	0,70	-	Ingen	-	-
69	2b	25,0	14,0	2000	-	7,5	1,5	0,70	-	Ingen	-	-
70	2b	99,5	78,4	4513	620	11,7	0,5	0,16	95	Al/Fe	18,2	3,9

Anlægget						Fosforkoncentrationer				Fosfattædning		
Løbe-nummer	Anlæggs-type	Godkendt forurenings-kapacitet	Aktuel belastning	Spildevands-mængde behandlet	Slam TS tilført fra andet anlæg	Gns. fosfor i indløb	Udløbskrav for forfor	Gns. Total-P i udløb	Gns. fosfor i rejktvand	Fældningsmiddel	Aktivstof aluminium	Aktivstof jern
		1000 PE	1000 PE	1000 m3/år	ton/år	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		ton/år	ton/år
71	2b	62,0	40,8	4299	-	6,0	1,5	0,46	235	Al/Fe	2,6	9,4
72	2b	75,0	40,2	6859	-	4,5	0,5	0,13	-	Fe	-	10,9
73	2b	83,0	35,0	5100	820	4,6	0,4	0,26	90	Fe	-	12,8
74	2b	84,0	70,0	5200	-	7,9	0,4	0,32	190	Fe	-	12,8
75	2b	80,0	70,0	5500	130	5,0	1	0,40	-	Fe	-	7,0
76	2b	89,0	66,0	9645	-	4,2	1,5	0,75	82	Fe	-	18,4
77	2k	18,0	13,1	1292	-	6,7	0,3	0,18	-	Fe	-	1,1
78	2k	9,1	5,0	500	-	4,4	1	0,70	-	Fe	-	5,8
79	3b	36,0	32,0	2600	60	6,8	1,5	0,50	-	Al/Fe	2,3	9,3
80	3b	135,0	104,0	11631	-	7,7	1,5	1,00	36	Al	52,6	-
81	3b	75,0	35,0	2500	-	6,5	1,5	0,70	-	Al	6,0	-
82	3b	47,0	30,0	4000	200	8,0	1,5	0,70	50	Al	9,8	-
83	3b	24,0	23,0	1500		2,1	1,5	0,70	-	Al	7,4	-
84	3b	235,0	130,0	18000	600	8,0	1	0,30	-	Al/Fe	0,5	6,0
85	3b	100,0	55,0	7500	-	8,0	1,5	0,50	-	Al	28,5	-
86	3b	125,0	90,0	10000	-	7,0	1,5	1,45	35	Al/Fe	2,3	42,3
87	3b	410,0	227,0	21064	1.200	5,4	0,5	0,12	25	Fe	-	106,8
88	3b	37,0	20,0	2955	-	5,1	0,5	0,16	-	Fe	-	23,6
89	3b	73,0	26,0	1040	-	8,0	1	0,20	-	Fe	-	16,0
90	3b	400,0	270,0	29000	92	6,5	1,5	0,65		Fe	-	150,8
91	3b	350,0	392,0	30000	-	5,8	1,5	0,49		Fe	-	179,8
92	3b	750,0	1012,0	62000	-	7,6	1,5	0,79		Fe	-	193,7
93	3b	50,0	29,0	4000	-	7,0	1,5	0,35	-	Fe	-	31,1
94	3b	105,0	60,0	1270	-	27,0	0,4	0,19	-	Fe	-	46,2
95	3b	23,0	22,0	2200	-	7,5	1,5	0,60	-	Ingen	-	-
96	3k	8,7	9,0	900	50	11,0	1	0,80	-	Al	4,6	-
97	3k	26,0	20,0	2100	-	6,9	1,5	0,92	-	Al	7,9	-
98	3k	151,2	172,0	9000	125	9,2	1	0,11	-	Al/Fe	55,2	71,4
99	3k	188,0	135,0	4650	-	46,2	1	0,24	-	Al/Fe	4,2	16,1
100	3k	220,0	165,0	10300	-	8,5	0,8	0,25	65	Fe	-	116,6
101	3k	170,0	110,0	10000	-	7,0	1	0,20	-	Ingen	-	-
102	3k	150,0	120,0	10000	480	8,0	1	0,30	120	Fe	-	48,1
103	3k	125,0	29,0	1500		8,0	1,5	0,80	-	Fe	-	15,2



# Bilag 3. Askeanalyser

Farvekoder:

- Rød farve: Uanvendelige asker.
- Gul farve: Urene asker.
- Grøn farve: Rene asker.

			Aluminiums- slamaske		Jern-slamaske			Bio-P slamaske
	Enhed	Slambe- kendtgørelsen	Lundtofte		Lynetten	Avedøre	Avedøre	Frede- rikssund
			Opløst i vand					
Cl <sup>-</sup>	g/kg TS		3,2	1,5	0,43	0,38	< 5	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	g/kg TS		110	66	28	19	7,5	
F <sup>-</sup>	g/kg TS		0,93	0,79	< 0,1			
Total-N	g/kg TS		0,12	0,21	< 1			
			Oplukket DS 259, opløst i salpetersyre					
total-P	g/kg TS		70	55	87	116	125	107
K	g/kg TS		5,4	4,2	10	7,3	6,8	30
Na	g/kg TS		101	63,6	9,1	4,5	4,3	5
Ca	g/kg TS		88	72	118	173	135	109
Mg	g/kg TS		9,3	7,4	20	16	25	17
Al	g/kg TS		72	99	31	29	27	46
Fe	g/kg TS		18	14	77	76	76	34
Zn	g/kg TS	4,0	1,7	3,1	2,5	2,2	2,7	1,3
Ba	g/kg TS		0,61	0,5	0,8	1,0	1,0	1,1
Mn	mg/kg TS		260	250	620	843	686	603
Cu	mg/kg TS	1000	550	460	57	753	868	56
Pb	mg/kg TS	120	0,1	0,1	307	151	132	87
Cd	mg/kg TS	0,80	2	1,7	12,7	7,0	4,4	< 10
Cr	mg/kg TS	100	0,1	2,4	31	64	72	93
Ni	mg/kg TS	30	35,6	28,7	65	109	121	119
Hg	mg/kg TS	0,80	6,1	5,2	0,406	11	5,1	
As	mg/kg TS		9	7,0	32	19	16	

		Gylleaske	Aske fra biogasanlæg				Kød- og benmel	
	Enhed	Samson Bimatech	Fangel Biogas	Fangel Biogas	Fangel Biogas	Bånlev biogas	Flyveaske	Bund- aske
Opløst i vand								
Cl <sup>-</sup>	g/kg TS	1,0	4,8	8,4		2,3		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	g/kg TS	24	8,3	9,7		130		
F <sup>-</sup>	g/kg TS	< 0,01						
Total-N	g/kg TS	0,061						
Oplukket DS 259, opløst i salpetersyre								
total-P	g/kg TS	120	44	66	43	104	130	180
K	g/kg TS	35	13	17	14	67	79	20
Na	g/kg TS	9,6	8,4	11	11	9,4	138	27
Ca	g/kg TS	260	340	320	292	89	206	347
Mg	g/kg TS	21	22	33	25			
Al	g/kg TS	1,6	2,8	4,6	3,8	1,6	2,3	1,7
Fe	g/kg TS	22	31	55	32		6,8	5,2
Zn	g/kg TS	1,5	1,8	3,2	2,9	5,3	0,64	0,45
Ba	g/kg TS	0,3	0,1	0,1			0,25	0,17
Mn	mg/kg TS	2386	961	1613			111	99
Cu	mg/kg TS	902	341	589		1100	108	27
Pb	mg/kg TS	2,0	4,5	4,9		<0,03	67	2,1
Cd	mg/kg TS	0,10	<0,124	0,1648		0,76	<1,5	<1
Cr	mg/kg TS	67	80	120,6		12	19	19
Ni	mg/kg TS	65	36,48	67,8		22		
Hg	mg/kg TS	0,1	0,20	<0,1433		0,062	0,20	
As	mg/kg TS	2,0	2,1	2,8				

# Bilag 4. Oversigt over de undersøgte fosfatprocesser

I dette bilag oplistes i skematisk form de 8 processer, der i løbet af fosfatprojektet er blevet undersøgt på NORD, idet der er anvendt følgende farvekoder:

- Rød markerer processer der er endegyldigt opgivet.
- Gul markerer processer der er midlertidig stoppet.
- Grøn markerer processer, der endnu er levende

Processerne er opstillet i den rækkefølge de blev udviklet. Ud over de 8, der er omtalt her, har yderligere 4 været diskuteret og straks opgivet igen uden at føre til praktiske undersøgelser.

Proces 1.	Natrofosfat, $\text{Na}_3\text{PO}_4$ Stoppet på grund af mangel på den rigtige aske og dårlig økonomi.
Kemikalier	HCl, NaOH, polymer
Aske	Aluminiumslamaske
Restprodukter	Jernsandkage, spildevand, kage, aluminat
Renhed	Høj
Økonomi	Elendig
Beskrivelse	<p>Processen bærer præg af at være den første vi udviklede.</p> <p>På daværende tidspunkt var deponi ikke noget problem, hvorfor der er store mængder restprodukter i processen.</p> <p>Oprindeligt anvendtes en 7 % uren saltsyre fremstillet på NORD som et affaldsprodukt fra røggasrensningen. Denne efterlod imidlertid fluor i produktet, hvorfor den blev erstattet af ren saltsyre, hvilket desværre ødelagde økonomien.</p> <p>Med den viden vi har i dag er processen helt urealistisk og ikke værd at arbejde videre med.</p>

Proces 2.	Fosforsyre, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . Stoppet på grund af dårlig produktkvalitet.
Kemikalier	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Aske	MBM
Restprodukter	Fosforgipskage
Renhed	Fosforsyren indeholdt mange urenheder, specielt i form af salte.
Økonomi	For dårlig.
Beskrivelse	<p>Processen er velkendt inden for fosforindustrien, hvor den bruges til fremstilling af fosforsyre fra fosfatsten. Håbet var, at vi ved at anvende kød- og benmelsaske, som er en meget ren aske kunne opnå samme resultat.</p> <p>MBM aske indeholder et stort antal vandopløselige salte, som blev fjernet ved en indledende vask af asken, desværre uden at fosforsyren opnåede den ønskede kvalitet.</p> <p>Den lave kvalitet betød, at fosforsyren kun kunne inddampes fra 18 % til 50 %. Processens økonomi ville have været i orden, hvis fosforsyren var af god kvalitet, men da fosforsyren stort set var usælgelig, var processens økonomi derefter.</p> <p>Set med den viden vi har i dag er processen ikke værd at arbejde videre med, da det er selve MBM-asken, der er for uren.</p>

Proces 3.	HNO <sub>3</sub> proces. Midlertidigt stoppet på grund af mangel på den rigtige aske.
Kemikalier	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Aske	MBM og gylleaske
Restprodukter	Ingen
Renhed	Alle askens urenheder ender i produktet, så der er krav til renheden og indholdet af fosfor i askerne. Produktets vandopløselighed er målt til 80 – 95 %
Økonomi	God økonomi, ved en gatefee på 600 kr/ton aske
Beskrivelse	<p>Processen har fokus på at undgå udgifter til deponering, hvorfor der ingen restprodukter er. Gødningspillerne indeholder en blanding af fosforsyre og fosfatsalte, hvorfor de efter tørring er ustabile og suger fugt fra den omgivende luft. Der er undersøgt forskellige muligheder for coating af pillerne, dog uden vellykket resultat.</p> <p>ICL Fertilizers i Holland har testet pillerne og fundet en anvendelse for dem, også selv om de ikke er coatede, dog skal de presses til mindre piller end dem vi fik produceret hos Amandus Kahl i Tyskland. I starten vil ICL Fertilizers kunne afsætte 1 – 2 læs om året, men de forventer en øget afsætning i fremtiden.</p> <p>Processen har en god økonomi og en aftager, men desværre er der ingen tilgængelige asker. Processen er yderst interessant, hvis vi skulle få fat i de rigtige asker.</p>

Proces 4.	Trinatriumfosfat, TSP. Afsnit 6.4.
Kemikalier	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH
Aske	Jernslamaske
Restprodukter	Fosforgips, jernkage, aluminat
Renhed	Produktet har en renhed tæt på food grade. Den vandopløselige fosfor er målt til omkring 100 %.
Økonomi	Økonomien var oprindeligt rigtig god, men ændrede forudsætninger gjorde den dårlig.
Beskrivelse	<p>Processen til fremstilling af TSP er en videreudvikling af proces 1 med anvendelse af H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i stedet for HCl, Processen var oprindeligt rigtig god, da der fremstilledes et rent produkt til en økonomisk god pris.</p> <p>Desværre skred økonomien på grund af ændrede forudsætninger, samtidig med at efterspørgslen vil falde, da der er ved at blive indført restriktion for anvendelsen af fosfater i rengøringsartikler.</p> <p>Det er uden held undersøgt om TSP kunne omdannes til hydroxyapatit eller NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Det var for dyrt.</p>

Proces 5.	Fosforprodukt indeholdende ammoniak-N. Afsnit 6.5.1.
Kemikalier	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> OH
Aske	Jernslamaske
Restprodukter	Jernholdig gipskage
Renhed	Produktet indeholder metalfosfater og ammoniumsulfat. Det overholder grænseværdierne for udbringning på landbrugsjord i slambekendtgørelsen.
Økonomi	Økonomien er dårlig, da der kræves en gatefee på 1300 – 2300 kr/ton aske
Beskrivelse	<p>Der afventes svar på prøver sendt til Bekaphos og ICL Fertilizers.</p> <p>Økonomien er dårlig, men vil kunne forbedres, hvis fosforpriserne stiger eller der findes anvendelse for den jernholdige gipskage.</p> <p>Hvis svarene på prøverne er positive og økonomien forbedres, vil processen muligvis kunne blive attraktiv.</p>

Proces 6.	Ren ammoniumfosfat. Afsnit 6.5.2.
Kemikalier	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> OH
Aske	Jernslamaske
Restprodukter	Jernholdig gipskage
Renhed	Produktet overholder kravene til kommerciel gødning samt grænseværdierne i slambekendtgørelsen,
Økonomi	Dårlig økonomi, da der kræves en gatefee på 2000 – 3500 kr/ton aske
Beskrivelse	<p>Det er muligt at fremstille ammoniumfosfat af en renhed, der overholder alle krav. Desværre er udbyttet for lavt til at processen er realistisk. Alternativt er det muligt at fremstille ammonium med uacceptabel renhed men med acceptabelt udbytte.</p> <p>Processen er urealistisk og stoppes.</p>

Proces 7.	Ren ammoniumfosfat og struvit. Afsnit 6.5.3.
Kemikalier	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> OH
Aske	Jernslamaske
Restprodukter	Jernholdig gipskage
Renhed	Den fremstillede ammoniumfosfat overholdt ikke kravet til sulfatindhold, men var så tæt på, at det med sikkerhed ville være muligt.
Økonomi	Størsteparten af fosforen ender som lavprisprodukter og kun 10 % som ammoniumfosfat og andre 10 % som struvit. Deraf følgende dårlig økonomi.
Beskrivelse	En særdeles indviklet proces med en tredelt tilsætning af ammoniak og en todelt destillation. Ud over ammoniumfosfat og struvit fremstilles også to lavværdi, nemlig metalfosfat og ammonium sulfatfosfat Processen opgivet.

Proces 8.	Calciumfosfat. Afsnit 6.6.
Kemikalier	HCl, CaCO <sub>3</sub>
Aske	Jernslamaske
Restprodukter	Jernsandkage
Renhed	Produktet overholder specifikationen til Thermphos.
Økonomi	Ukendt
Beskrivelse	<p>Oplukkes i saltsyre, hvorefter der via en krystallisering og efterfølgende kalcinerings ved 400°C fremstilles calciumfosfat. Under kalcineringen fordampes størsteparten af den tilsatte saltsyre, hvorefter den kondenseres og recirkuleres i processen.</p> <p>En ny proces der på nuværende tidspunkt ser fornuftig ud. Det store problem er imidlertid, at produktet var designet til Thermphos, som siden er gået i betalingsstandsning. Som alternativ til Thermphos har ICL Fertilizers vist interesse for produktet, hvorfor de har modtaget 100 gram prøve. Denne er blevet godkendt. Arbejdet stoppede da tiden var gået; Projektet kører videre i projekt CLEANWASTE.</p>

# Bilag 5. Patenter.

Der er ansøgt om to patenter for processen til fremstilling af calciumfosfat, som her vedlægges i den form de havde ved ansøgningerne:

- Patentansøgning nr. PA 2012 70775: Process for the recovery of phosphorous.
- Patentansøgning nr. PA 2012 70776: Process for the recovery of phosphorous.

Patenterne har samme navn men forskelligt indhold.





# PA 2012 70775

## PROCESS FOR THE RECOVERY OF PHOSPHOROUS

### FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to the field of phosphorous recovery. In particular, the invention relates to recovery of phosphates from sources such as waste materials.

### BACKGROUND

Phosphate is a scarce resource vital for plants, animals and humans. It is expected that the world will run out of phosphorous within the next 50 – 250 years.

The world consumption of phosphorous more or less solely relies on naturally occurring rock phosphate deposits being mined for example in Morocco. There is an urgent need for extending these natural resources by recovery of phosphorous from various sources. This has been an area of intensive research, but without particular success.

A patented commercially available phosphorous recovery process has been developed for sewage sludge ash, WO 2007/124527, WO 03/010108, based on adding certain additives to the ash, pelletizing the blend and treating the pellets thermally. After further modification a fertilizer product is obtained. Until now, utilization of this process seems to be too costly.

Accordingly, there is a need for alternative processes for phosphate recovery.

A problem in recovery of phosphate is the fact that phosphate containing material often comprises critical amounts of heavy metals.

Accordingly, in the context of phosphate recovery, there is also a need for commercially attractive processes that can achieve some degree of separation of the heavy metals from phosphorous.

### SUMMARY

The invention relates to a process of recovering at least 50% by weight of the phosphorous from a material comprising at least 5% by weight phosphorous, the material further comprising metals, said method comprising the steps of:

- blending the material with aqueous acid at a pH of 3 or lower to obtain a blend of solids and liquid,
- separating the liquid from the solids in the blend to recover a metal polluted phosphoric acid,
- adding a calcium salt to the metal polluted phosphoric acid,
- allowing for the precipitation of crystals of calcium-phosphate compounds,

- isolating said crystals of calcium-phosphate compounds by separating a mother liquor from the precipitated crystals.

It has surprisingly been found by the present inventor that phosphorous compounds can be separated from metals by promoting the crystallization of Ca-phosphate compounds in acidic medium. A material comprising both substantial amounts of phosphorous and metal compounds may according to the present invention be refined in such a way that the phosphorous is concentrated as phosphates which can be readily utilized for further refining, for example into phosphoric acid or fertilizer products. At the same time, metal compounds that in the context of for example fertilizer products are regarded as pollutants may be concentrated in a product that can be used, for example, as a land fill material or in the production of building materials. In some cases, the product containing the metal may be used to recover more or less pure metals.

The invention relies on the surprising finding that a material comprising both phosphorous and metals after an acid digest produces an acid comprising phosphoric acid and acid-soluble metal compounds and, when adding soluble Ca-salts to this acid solution of metal polluted phosphoric acid, Ca-phosphates precipitate, while most of the metal compounds stays dissolved in the mother liquor.

Surprisingly, when  $\text{CaCl}_2$  is added to the acid, pH drops significantly. Whereas pH can be easily measured in the acid solution, pH is too low to be measured by conventional pH-meters after addition of calcium chloride. The low pH probably keeps metal species from precipitating.

In this way, phosphates and metals have been separated at least to a certain extend, and a much less metal-polluted phosphate product has been obtained.

In preferred embodiments up to 60%, preferably more than 70% of the phosphate content in the material may be recovered.

Both the mother liquor and the Ca-phosphates may be processed further to obtain even more refined products.

In an embodiment of the invention blending the material with aqueous acid is performed at a pH of below 2.5, such as between 1 and 2.

A low pH is beneficial when the material is contacted with aqueous acid. Even though some effect of the method may also be observed at higher pH, in preferred embodiments of the invention, the acid concentration is maintained high enough for the pH to be around 3 or lower, such as 2.1, 1.5 or 0.4.

In an embodiment of the invention the material is selected from the group consisting of predominantly mineral products such as ash obtained from sewage sludge, ash obtained from animal byproducts such as slurry fibre fraction or bone meal, rock phosphate, Thomas phosphate, Christmas Island grade C rock phosphate, offshore mined phosphates and any combination thereof.

The inventive method may according to advantageous embodiments of the invention be used to treat materials with high mineral content. Since phosphorous is a highly sought after resource, it is of great interest to obtain useful phosphates from sources that may

also comprise metal compounds which, in the context of producing phosphate products such as phosphoric acid, P4 or fertilizers, are pollutants.

By using, for example, ash from sewage sludge as the material for the inventive process, an advantageous embodiment of the present invention has been obtained. Ash from sewage sludge may contain high levels of, for example iron, aluminum and other metals. These metal levels may in this embodiment of the invention be considerably reduced in the phosphate product when using the inventive process to separate a large part of the metals from the phosphates.

Also some naturally occurring mineral ores containing phosphates may comprise problematic concentrations of pollutant metals which makes these mineral ores less suitable for producing, for example, fertilizer products. In advantageous embodiments of the present invention, the method described herein can be used to obtain desirable separation of problematic metal compounds from phosphates when treating such mineral ores according to the inventive process in these advantageous embodiments of the invention.

In an embodiment of the invention the calcium salt is selected from the group consisting of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and solutions thereof in any combination.

It is preferred in advantageous embodiments of the invention to use Calcium salts that are highly soluble in the metal polluted acid solution or slurry.

In an embodiment of the invention the aqueous acid is selected from the group consisting of HCl, HF,  $\text{HNO}_3$  and any combination thereof.

In advantageous embodiments of the invention, volatile strong acids are used. By using volatile acids, recovering of the acids is facilitated. Even though HF is toxic, it may still be advantageously used in an industrial process, since it has less corrosive behavior towards iron and steel than hydrochloric acid.

In an embodiment of the invention the calcium phosphate compounds comprise  $\text{CaCl}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

The Ca-phosphate compounds that precipitate in the acidic environment and are separated from the metal polluted phosphoric acid may, in advantageous embodiments, comprise  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  and  $\text{CaCl}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and/or  $\text{Ca}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

In an embodiment of the invention the metals are selected from the group consisting of Al, Fe, Mg, Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni, Hg, U, Th and chemical compounds thereof in any combination.

According to embodiments of the invention, the amount of a number of problematic metals may be reduced in a phosphate product when comparing the phosphate product from the inventive process to the starting material. It is clear that even minor reductions in heavy metals in a phosphate product are highly desirable, before using the phosphate product, for example, in fertilizers that are spread on fields for crops to be consumed by animals and/or humans.

In an embodiment of the invention the step of separating the metal polluted phosphoric acid from the solids is performed by filtration, centrifugation or a combination thereof.

Particularly useful processes for the separation step are filtration and/or centrifugation.

In an embodiment of the invention at least 60 % by weight of the Fe-content in the metal polluted phosphoric acid is recovered in the mother liquor, preferably at least 70 %.

In embodiments of the invention where substantial amounts of iron are present in the metal polluted phosphoric acid, it is possible to have the major part of the iron dissolved in the mother liquor after crystallization and separation has been carried out. It is desirable to have as much of the iron as possible separated from the phosphate compound crystals. This goal can be obtained by efficient separation of the phosphate compound crystals from the mother liquor. Efficient separation can best be obtained by controlling the crystallization of phosphate compound crystal so that crystals are as large as possible with as small surface:volume ratio as possible.

Surprisingly, as much as 65% by weight or even more of the iron present in the metal polluted phosphoric acid may be further processed via the mother liquor. Phosphate products having reduced iron content when compared to the starting material may be obtained in this embodiment. These rather impressive findings do not change the fact that even minor reductions in metal content in the phosphate product are interesting and may be valuable.

In an embodiment of the invention at least 60% by weight of the Al-content in the metal polluted phosphoric acid is recovered in the mother liquor, preferably at least 65%.

In embodiments of the invention where substantial amounts of aluminum are present in the metal polluted phosphoric acid subjected to the inventive process it is possible to have the major part of the aluminum dissolved in the mother liquor. It is desirable to have as much of the aluminum as possible separated from the phosphate compound crystals.

Surprisingly, as much as 62% by weight or even 70% by weight of the aluminum present in the material may be further processed via the mother liquor. Phosphate products having reduced aluminum content when compared to the starting material may be obtained in this embodiment. These rather impressive findings do not change the fact that even minor reductions in aluminum content in the phosphate product are interesting and may be valuable.

In an embodiment of the invention the process also comprises the step of

- washing the solids separated from the blend with water in one or more countercurrent washes,
- recycling the wash water to the step of blending the material with aqueous acid.

In important embodiments of the invention, the solids are washed with water which may increase the yield of phosphate in the metal polluted phosphoric acid. By recycling

the wash water, further advantages with respect to phosphate yield may be obtained. In these embodiments it may be possible to recover 60% by weight or even more phosphate, such as 70% or 95% by weight of the phosphate content in the material subjected to the inventive process according to these embodiments.

In an embodiment of the invention the process also comprises the steps of

- drying the solids separated from the blend and
- recycling the condensed liquid from the drying step to the countercurrent washing step.

In advantageous embodiments of the invention, the amount of liquid phase recovered from the solids separated from the metal polluted phosphoric acid is optimized whereby higher phosphate yields are obtained.

In an embodiment of the invention the process also comprises the step of

- partly recovering the aqueous acid by partial vacuum evaporation and subsequent condensation after the step of adding calcium salt to the metal polluted phosphoric acid, recycling the aqueous acid to the step of blending the material with aqueous acid.

In particularly economic embodiments of the invention, a part of the aqueous acid is recovered and recycled. In this way, the amount of aqueous acid spent may be minimized and harmful emissions from the process are also minimized according to these embodiments.

In an embodiment of the invention the step of allowing for the precipitation of crystals of calcium-phosphate compounds comprises subjecting the crystals of calcium-phosphate compounds to digestion in their mother liquor at or near the boiling point for at least 10 minutes, whereby crystal growth is promoted.

It may be advantageous to obtain large crystals of calcium-phosphate compounds, because of several process improvements may be obtained. The dewatering of the crystals may become considerably more effective with large crystals and in some cases, the yield may also increase. A more effective sedimentation may also be a consequence of larger crystals. Thereby, better separation of crystals from mother liquor can be obtained, leading to a higher product quality.

Keeping the mother liquor at or near the boiling point for prolonged periods, such as 1 hour, 5 hours, 10 hours, 18 hours or 24 hours considerably enhances crystal size.

In an embodiment of the invention the process also comprises the steps of

- dissolving the the crystals of calcium phosphate compounds in water,
- adding a base, such as  $\text{CaCO}_3$ , to the water solution,
- separating the precipitated solids from the solution.

It may be advantageous to convert the calcium phosphate compounds into a water insoluble product by re-dissolving the crystals in water and adding a base, for example  $\text{CaCO}_3$ , to the resulting acidic water solution comprising the phosphate. The pH will increase depending on the amount of chalk added, and phosphate may predominantly precipitate as  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ . The process may further comprise the step of washing the solids with water in one or more countercurrent steps. The wash with water is performed to minimize the chloride (or nitrate) content of the product.

After drying the solid, predominantly being  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ , may be used directly in the production of fertilizer, phosphoric acid or other valuable phosphate products.

In an embodiment of the invention the process also comprises the steps of

- calcinating the phosphate compound crystals at 100-1500°C

It may be advantageous to remove chloride from the crystals by evaporating primarily water and hydrochloric acid at elevated temperatures. Hydrochloric acid can be recovered and recycled.

In an embodiment of the invention the process also comprises the step of recycling the solution after the addition of base and separation of solids to the step of dissolving the the crystals of calcium phosphate compounds.

It may be advantageous to recover the water and recycle it to the dissolving step.

In an embodiment of the invention the process also omprises the step of

- concentrating the mother liquor after separation from the crystals of calcium-phosphate compounds by evaporation to dryness.

The acidic mother liquor may in advantageous embodiments of the invention be dried by evaporating the volatile compounds from the mother liquor. Thereby, a solid product comprising metal compounds may be obtained which may be useful for further refinement.

In an embodiment of the inventionn the process also comprises the step of

- subjecting the dry remnants from the evaporation to a calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.

In advantageous embodiments of the invention, calcination is performed on the dry metal-comprising remnants. Surprisingly, the chemical changes effected by the calcination leave the metal compounds that were previously dissolved in acid, partly insoluble in aqueous acid.

The exact temperature used during the calcination may, for example, depend on the composition of the material and the further use of the calcination product.

If the temperature is too low, the solubility in aqueous acid of the metal compounds in question may not be altered significantly. The upper temperature limit of the calcination

step is limited partly by practical and economical constraints, that is, for example, energy costs and choice of construction materials for the calcination reactor.

In an embodiment of the invention, the process also comprises the step of subjecting the metal polluted liquid to calcination at a temperature between 120 °C and 1500 °C.

The metal polluted liquid from the precipitation of calcium phosphate species may in embodiments of the invention be subjected to calcination to advantageously alter the acid solubility of the metals in the metal polluted liquid.

In an embodiment of the invention the acid is recovered from the evaporation step and recycled to the step of blending the material with aqueous acid.

It may be advantageous to recover the acid when evaporating to dryness, because re-use of the acid limits acid consumption and harmful emissions from the drying process are more or less omitted.

In an embodiment of the invention the process also comprises the steps of

- washing the calcination product with water and
- recycling the water insoluble part of the calcination product to the step of blending the material with aqueous acid,
- recycling the wash water comprising the water soluble part of the calcination product to the metal polluted acid solution.

In advantageous embodiments of the present invention water soluble substances in the calcination product may be removed by washing with water. This may reduce the volume of the final calcination product. If Ca-salts have been added in excess, some of these may be present in the product from the calcination and can be recovered in the water wash. After the water wash, the solid residue from the calcination may be recycled and added to the material comprising acid soluble metal compounds in a continuous process. This will increase the overall yield of phosphate from the process.

In an embodiment of the process is a continuous process.

The steps of the inventive method may be performed in a batch-wise manner or as a continuous process. When using the inventive process in a continuous manner, a particularly advantageous embodiment of the invention may be obtained.

The inventive process may be particularly useful in large scale continuous processes for refining materials comprising both metal compounds and phosphates.

An embodiment of the invention relates to a method of reducing the solubility of metal compounds in aqueous acid by at least 10%, said method comprising the steps of:

- providing a material comprising acid soluble metal compounds,
- contacting said material with an aqueous acid solution, providing a metal polluted acid solution or slurry,
- subjecting the acid solution or slurry to calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.

The method according to this advantageous embodiment provides a novel process for reducing the solubility of metal compounds in aqueous acids. This may be used as a tool for lowering the content of certain metal compounds in products, wherein these metal compounds are problematic in large concentrations. Surprisingly it has been found by the present inventor that the solubility in aqueous acid of certain metals and chemical compounds thereof is diminished when a material comprising these substances is first subjected to an acid digest whereby an acidic solution or slurry is produced and subsequently to elevated temperatures in a calcination process. Surprisingly, when contacting the calcination product with aqueous acid, less metal compounds are soluble than was the case with the original material.



In an embodiment of the invention contacting the material with aqueous acid is performed at a pH of 3 or lower, such as between 1 and 2.

A low pH is beneficial when the material is contacted with aqueous acid. Even though some effect of the method may also be observed at higher pH, in preferred embodiments of the invention, the acid concentration is maintained high enough for the pH to be around 3 or lower, such as 2.5, 1.5 or 0.4.

In an embodiment of the invention the material also comprises phosphorous compounds.

Phosphorous compounds, in particular phosphates, are useful for the production of, for example, phosphoric acid and fertilizer. According to preferred embodiments the inventive method may be used to at least partly separate phosphorous compounds from metal compounds, because the phosphorous compounds, for example phosphates, are acid soluble after the calcination process, while certain metal compounds are rendered partly acid insoluble after the calcination process.

In an embodiment of the invention the method also comprises the step of recycling the volatile products from the calcination step to the metal polluted acid solution or slurry.

According to advantageous embodiments of the present invention, a large part of the water and acid may be recovered, whereby economic advantages have been obtained in that less aqueous acid is consumed in the process.

In an embodiment of the invention wherein the method also comprises the steps of

- evaporating the water from the metal polluted acid solution or slurry before the calcination step and
- subjecting the dry remnants from the evaporation to a calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.

In an embodiment of the invention, the metal polluted acid solution or slurry is dried before the calcination step. The water and acid, in particular, when a volatile acid is used, may be efficiently recovered, whereby economic advantages have been obtained in that less aqueous acid is consumed in the process

In an embodiment of the invention wherein the method also comprises the step of

- separating any precipitated solids from the metal polluted acid solution or slurry.

It may be advantageous to separate the solids from the acid solution or slurry before the calcination treatment. These solids may already be insoluble in the aqueous acid and may be removed by, for example, filtration. These solids may in some cases, depending on their composition, be useful products for the manufacture of building materials or for land fill purposes.

In an embodiment of the invention wherein the method also comprises the step of

- adding a Calcium salt to the metal polluted acid solution or slurry prior to the step of separating any precipitated solids from the metal polluted acid solution.

When Calcium salt is added to the metal polluted acid solution or slurry valuable Ca-compounds may precipitate which may be recovered in the separation step. In particular, when the material comprises phosphates, Ca-phosphate compounds may precipitate in the acidic environment and separated from the metal polluted acid solution or slurry, whereby an advantageous embodiment of the present invention has been obtained.

In an embodiment of the invention the step of separating the metal polluted acid from the solids is performed by filtration, centrifugation or a combination thereof.

Particularly useful processes for the separation step are filtration and/or centrifugation.

In an embodiment of the invention the Calcium salt is selected from the group consisting of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  or any combination thereof.

It is preferred in advantageous embodiments of the invention to use Calcium salts that are highly soluble in the metal polluted acid solution or slurry.

In an embodiment of the invention the precipitated solids comprise phosphates.

When the material comprises phosphates, Ca-phosphate compounds may precipitate in the acidic environment and separated from the metal polluted acid solution or slurry, whereby an advantageous embodiment of the present invention has been obtained. Such Ca-phosphates may, for example, comprise  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  and  $\text{CaCl}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and/or  $\text{Ca}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

In an embodiment of the invention the calcination product is used as a fertilizer.

The calcination product may, according to embodiments of the invention, be used as fertilizers on farm land.

In an embodiment of the invention the calcination is performed at a temperature of between 200 °C and 1200°C, such as between 300 °C and 1000 °C, or between 350 °C and 850 °C.

The exact temperature used during the calcination may, for example, depend on the composition of the material and the further use of the calcination product.

If the temperature is too low, the solubility in aqueous acid of the metal compounds in question may not be altered significantly. The upper temperature limit of the calcination step is limited partly by practical end economical constraints, that is, for example, energy costs and choice of construction materials for the calcination reactor.

In an embodiment of the invention the calcination product is washed with water and the insoluble calcination residue is added to the material comprising acid soluble metal compounds.

In advantageous embodiments of the present invention water soluble substances in the calcination product may be removed by washing with water. This may reduce the volume of the final calcination product. If Ca-salts have been added in excess, some of these may be present in the product from the calcination and can be recovered in the water wash. After the water wash, the solid residue from the calcination may be recycled and added to the material comprising acid soluble metal compounds in a continuous process.

In an embodiment of the invention the wash water comprising the water soluble part of the calcination product is added to the metal polluted acid solution or slurry.

The recovered Ca-salts dissolved in the wash water may also be recycled to the metal polluted acid solution or slurry, whereby a Ca-efficient continuous process may be obtained as an embodiment of the invention.

## **DESCRIPTION**

In the following, the present invention is described in more detail by way of figures and examples.

A process is described for refining certain products, considerably increasing their value.

In advantageous embodiments of the invention, the process is suitable for refining products usually regarded as waste. In this context, the process described herein may have a considerable positive impact on environmental issues.

The inventive process described herein may help communities to comply with local legislation.

Furthermore, the process may be designed to produce valuable phosphate products from starting material that has little or no value and even is regarded as harmful when disposed of in the environment. In this way, a scarce resource like phosphate may be extended.

For example, large amounts of sewage sludge ash are produced in Western Europe by burning sewage sludge to gain energy and at the same time getting rid of a part of the sewage sludge. The ash may be used as land fill material or as a fertilizer product to be spread on farmland. Unfortunately, the content of phosphates in the ash usually has little bio-availability and a large part of the phosphate in the ash is lost.

Furthermore, the ash may often comprise metals that are problematic with respect to health-issues when taken up by crops. Therefore, in some countries it has been forbidden to use sewage sludge ash in this way.

The inventive process demonstrates a way to refine, for example, sewage sludge ash to a product or products not having the disadvantages of the ash.

By the inventive process, valuable and bio-available phosphate products may be obtained. These products may meet the same specifications as naturally occurring phosphate rock for industrial- and fertilizer products.

Also, certain metals may be concentrated from the ash and may find commercial use.

### Short description of Figures 1 - 5

Figure 1 shows a diagram illustrating a full process for the recovery of phosphates from materials comprising phosphorous and metals such as Al, Fe, Mg, Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni, Hg, U, Th and chemical compounds thereof alone or in combination.

The numbers on Figure 1 are described as follows:

The starting material (1) is fed into an acid digestion process together with aqueous acid (2).

From the acid digestion a metal polluted phosphoric acid (=MPPA)(3) and a wet solid material (4) are obtained. The wet solid material is dried and the vapour from the drying process (5) is condensed and recycled as liquid (6) into the acid digestion process.

A solid acid insoluble product (7) is obtained from the drying process.

The MPPA (3) is subjected to a crystallization- and partial vacuum evaporation process, whereby a part of the aqueous acid (8) is evaporated and condensed to be recycled (13) into the acid digestion process.

A crystallization is taking place in the MPPA and the solid crystals (15) are redissolved in water and  $\text{CaCO}_3$  (18) is added.

The remaining liquid phase (9) from the crystallization- and partial vacuum evaporation process is dried and the volatile fraction (10) is condensed to be recycled (13) into the acid digestion process.

The solid fraction (11) is subjected to calcination and any volatiles (12) from the calcination are also recycled (13) into the acid digestion process. The solid fraction (14) from the calcination is mixed with water and the non-soluble fraction (20) is recycled into the acid digestion process while the water-soluble fraction (21) is recycled into the crystallization- and partial vacuum evaporation process. A bleed for waste water treatment is drawn from the water-soluble fraction (21).

A solid phase of crystals is obtained after the addition of  $\text{CaCO}_3$  (18). The wet crystals (16) are dried. The vapour phase (17) is condensed and recycled to the water and  $\text{CaCO}_3$  addition, while the dried solid phase is a phosphate product labeled as Rock phosphate substitute.

The liquid phase (19) is fed into the dissolution step, wherein the solid calcination product (14) is blended with water.

Figure 2 shows a diagram illustrating a preferred embodiment of the present invention. The MPPA (22) is blended with acid soluble calcium salt or salts (23), and phosphate-compounds crystallize and the crystals (24) are separated from the mother liquor comprising metals (25).

Figure 3 shows a diagram illustrating a possible lay out for the calcination process affecting the solubility of metal compounds. The starting material (26) is mixed with aqueous acid (27). The mixture (28) is subjected to calcination at  $120\text{ }^\circ\text{C} - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ , the volatiles (29) are condensed and the resulting liquid (30) is fed back into the mixing step,

while the dry remnants (31) from the calcination represent a calcined material suitable for number of purposes, including the direct use as fertilizer.

Figure 4 shows a photograph of precipitated calcium phosphate species after addition of calcium salt to the metal polluted phosphoric acid, the crystals being magnified under a light microscope.

Figure 5 shows a comparison between obtained crystals of calcium phosphate species after addition of calcium salt, the crystals being obtained under different temperature conditions, the crystals being magnified under a light microscope.

## **EXAMPLES**

### **Example 1:**

An acid digest was performed using sewage sludge ash stemming from mono-incineration in a fluid bed of sludge from a wastewater treatment plant (Spildevandscenter Avedøre, Denmark) using iron for phosphate precipitation. Ash contents are listed in table 1:

117100	Ca
84720	P
46780	Fe
24350	Al
15010	Mg
4808	K
4043	S
2677	Na
2270	Sr
1449	Zn
903.8	Mn
730.7	Cu
691.7	Ba
167.5	Pb
45.92	Ni
38.70	Cr
36	Hg
35.47	V
14.93	Mo
12.81	Co
12.58	As
12.52	Ag
4.283	Cd
<260	Cl
<2.599	Se

Table 1: Ash content in mg/kg according to ICP-MS on hot nitric acid digest (DS259).

It is evident from Table 1 that many metals that may be problematic in relation to for example direct use on farm land are present in the ash.

In the below mass balances, colorimetric methods were used for analysis, while the data in Table 1 are based on an ICP\_MS method. Small deviations between Fe- and PO<sub>4</sub>- concentrations as measured with the different methods may occur but are not affecting any conclusions that may be drawn from the experiments.

100g ash having the composition as given in Table 1 was mixed with 80g water and 80g 37% HCl and filtered after 10 minutes reaction time, yielding 124g filter cake and 136g filtrate.

Iron and phosphate in the filtrate were determined using colorimetric assay kits.

The concentration of phosphate in the filtrate was 138g/kg, and the concentration of iron was 7.77g/kg.

The phosphate yield was 68%. The yield may be improved to 90-99% by *in situ* washing of the filter cake and recycling of the wash water to the acid digest.

The filtrate will be referred to as metal polluted phosphoric acid, MPPA.



<b>Acid digestion, PO<sub>4</sub> balance</b>				
	Total mass [g]	PO <sub>4</sub> concentration [g/kg PO <sub>4</sub> ]	Mass of PO <sub>4</sub> [g]	% of total PO <sub>4</sub> [%]
<b>In</b>				
Ash	100	275	27.5	100%
37% HCl	80	0	0	
Water	80	0	0	
Total in	260		27.5	
<b>Out</b>				
Filter cake	124		<b>8.7</b>	<b>32%</b>
MPPA	136	138	18.8	68%
Total out	260		<b>27.5</b>	

Table 2: Phosphate (PO<sub>4</sub>) balance. Numbers in bold italic are calculated assuming balance.

The data in table 2 show the PO<sub>4</sub>-balance for the acid digestion of the ash. As can be seen, 32% by weight of the total PO<sub>4</sub>-amount is found in the filter cake after separation of MPPA from the crystals formed, while 68% by weight of the total PO<sub>4</sub>-amount is found in the MPPA.

<b>Acid digestion, Fe balance</b>				
	Total mass [g]	Fe concentration [g/kg Fe]	Mass of Fe [g]	% of total Fe [%]
<b>In</b>				
Ash	100	46.8	4.7	100%
37% HCl	80			
Water	80			
Total in	260		4.7	
<b>Out</b>				
Filter cake	124		<b>3.6</b>	<b>77%</b>
MPPA	136	7.8	1.1	23%
Total out	260		<b>4.7</b>	

Table 3: Fe-balance. Numbers in bold italic are calculated assuming balance.

The data in Table 3 show the Fe-balance for the acid digestion of the ash. As can be seen, 77% by weight of the total Fe-amount is found in the filter cake after separation of MPPA from the crystals formed, while 23% by weight of the total Fe-amount is found in the MPPA.

By comparing the balances for Fe and PO<sub>4</sub> respectively it is clear that the MPPA fraction after the acid digest comprises relatively little Fe and the Fe is concentrated in the filter cake, while the PO<sub>4</sub> is concentrated in the MPPA. In this way, the metals, here Fe, are partly separated from the phosphate.

### Example 2

75g calcium chloride dihydrate was added to 136g MPPA from the acid digest in Example 1. This induced precipitation of a mixture comprising Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and CaClH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Conventional light microscopy revealed that the precipitate consisted of needle shaped crystals, approximately 1µm thick and 5-10µm long.



(See fig. 4)

Crystals were separated from mother liquor by filter centrifugation at 600G for 15 minutes. Iron and phosphate in the mother liquor was determined using colorimetric assay kits.

<b>Crystallization, PO<sub>4</sub> balance</b>				
	Total mass [g]	PO <sub>4</sub> concentration [g/kg PO <sub>4</sub> ]	Mass of PO <sub>4</sub> [g]	% of total P [%]
<b>In</b>				
MPPA	136	138	18.8	100%
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	75			
Total in	211		18.8	
<b>Out</b>				
Wet crystals	100		<b>15.5</b>	<b>82%</b>
Mother liquor	111	30	3.3	18%
Total out	211		<b>18.8</b>	

Table 4: PO<sub>4</sub> balance after crystallization. Numbers in bold italic are calculated assuming balance.

The data in Table 4 show that most of the phosphate is found in the wet crystals (82 % by weight of the content in the starting MPPA), while only 18% by weight are found in the mother liquor.

<b>Crystallization, Fe balance</b>				
	Total mass [g]	Fe concentration [g/kg Fe]	Mass of Fe [g]	% of total Fe [%]
<b>In</b>				
MPPA	136	7.8	1.1	100%
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	75			
Total in	211		1.1	
<b>Out</b>				
Wet crystals	100		<b>0.4</b>	<b>40%</b>
Mother liquor	111	5.7	0.6	60%
Total out	211		<b>1.1</b>	

Table 5: Fe balance after crystallization. Numbers in bold italic are calculated assuming balance.

The data in Table 5 show that the major part of the Fe in the starting MPPA is found in the mother liquor after crystallization (60% by weight), while the minor part (40 by weight) is situated in the wet crystals.

The crystallization further promotes the concentration of phosphate with respect to the metal content, here the Fe-content.

### Example 3

The acid crystal filter cake from Example 2 was dissolved in plenty water and the solution was neutralized by addition of feed grade chalk until violent bubbling seized. Upon standing over night pH was ca. 6, indicating that a surplus of chalk had been added. The slurry (consisting of insoluble calcium, iron and aluminum phosphates in a dilute calcium chloride solution) was separated by centrifugation for 5 minutes at 3500G

and decantation. The pellet (23% dry matter) was dried. The dried product contained 362g/kg phosphate, 10g/kg Fe, 8,6g/kg Al, 317mg/kg Cu and 503mg/kg Zn.

It may be seen from examples 1 - 3 that the phosphate concentration originally present in the ash (275 g/kg, Table 2) has been increased to 362 g/kg while, at the same time, the Fe concentration has been diminished from 46,8 g/kg (Table 3) to 10g/kg. The amount of Al, Cu and Zn is also diminished considerably when comparing to the original data for the ash given in Table 1.

In absolute terms, of the 27,5 g PO<sub>4</sub> which were in the 100 g of starting material (ash), 15,5 g, or 56% are recovered in the wet crystals, see Table 4.

As may be seen below, this yield may be further improved.

#### **Example 4:**

The mother liquor from the crystallization in Example 2 was dried for 2h at 105°C, then calcined at 350°C for 18h and finally at 400°C for 1h. The calcination residue was partly dissolved in water (heat was released due to the exothermic dissolution of calcium chloride), yielding a slurry with fast sedimenting, dark reddish brown particles. The pH of the slurry was 10 (pH strip). The slurry was separated by centrifugation. Pellet was dissolved in excess cold and hot 18,5% hydrochloric acid, respectively, to assess the acid solubility of phosphate and iron. 91% of the phosphate soluble in the hot acid was also dissolved by cold acid. In contrast to this, only 28% of the iron soluble in the hot acid was dissolved by cold acid.

Evidently and surprisingly, the calcination process significantly alters the solubility of iron in cold acid while not severely affecting the phosphate-solubility in cold acid.

A white residue did not dissolve even in the hot acid; this residue presumably consists of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **Example 5:**

##### **Acid digestion with *in situ* wash of filter cake and recycling of wash water**

Acid digestion was performed at ambient temperature using 50g sewage sludge ash (data presented in example 1), 40g 37% HCl and 47,5g water.

Reaction time was 10 minutes.

After filtration using a Büchner funnel (diameter 74mm), a suction flask and a vacuum pump, the filter cake was pressed with a gloved thumb to squeeze out as much filtrate as possible.

Then the filter cake was washed using 47,5g water. Care was taken to avoid the formation of channels and cracks in the filter cake.

The second batch was made by mixing 50g ash, 40g 37% HCl and the wash water obtained from the first batch. Again filtration and *in situ* wash of filter cake with 47,5g water was performed.

In this manner the procedure was repeated 6 times, every time recycling the wash water from the prior step in the acid digestion. A 90-99% yield was obtained in the last 4 repetitions, proving that a high yielding acid digestion protocol can be designed to

provide a fairly concentrated metal polluted phosphoric acid. The phosphate concentrations in filtrates and wash water fractions were measured using a colorimetric kit from Spectroquant. Data from the experiment are presented in table 6 and figure 5.

Batch no.	Ash [g]	37 % HCl [g]	Water [g]	Recycled wash water [g]	Water used in wash [g]	MPPA [g]	t-P in MPPA [g/kg]	P yield [%]
1	50.0	40.0	47.5	0.0	47.5	73.0	44.6	73
2	50.8	40.0	0	56.6	47.5	76.7	49.7	84
3	50.5	40.0	0	57.5	47.5	71.3	52.4	83
4	50.4	40.0	0	60.1	47.5	77.5	52.9	91
5	50.3	40.0	0	58.2	47.5	77.6	54.3	94
6	50.4	40.0	0	59.5	47.5	75.0	55.8	93
7	50.2	40.0	0	58.4	47.5	76.5	57.6	98

Table 6: Raw data and calculated phosphate yield from the wash water recycling experiment.

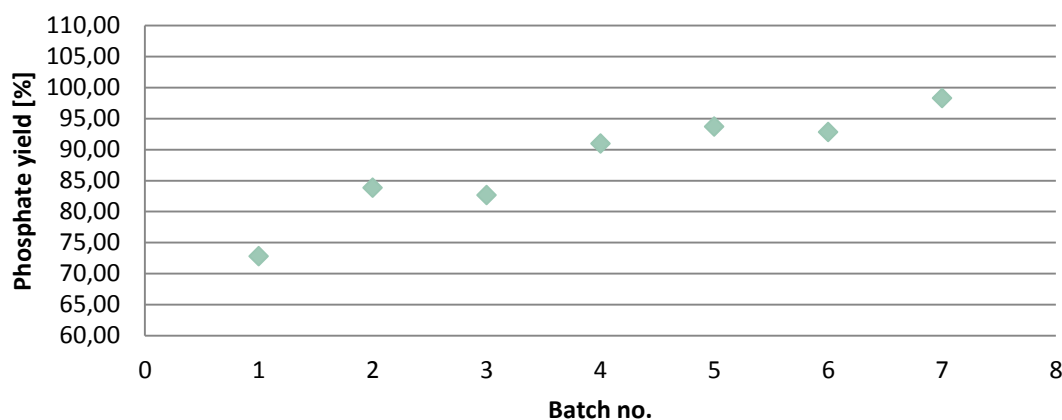


Illustration of phosphate yield development during recycling of wash water

Surprisingly, only very little phosphate is lost to the precipitate after the acid digestion, provided that the filter cake is washed and the wash water is recycled.

#### EXAMPLE 6:

##### Crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor at 23°C

Acid digestion was performed at ambient temperature using 100g sewage sludge ash (data presented in example 1), 80g 37% HCl and 80g water.

Reaction time was 5 minutes.

After filtration using a Büchner funnel (diameter 96mm), a suction flask and a vacuum pump, the filter cake was pressed with a gloved thumb to squeeze out as much filtrate as possible. 106,3g filter cake and 150,1g MPPA was produced.

To make up for the evaporative loss, 3,0g water was added to the MPPA along with 77,8g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Upon mixing, the calcium chloride crystals lumped together, possibly due to some heterogeneous reaction.

Upon heating the lumps disintegrated, probably due to dissolution of the calcium chloride crystals. Therefore the mixture was left on a boiling water bath for half an hour.

After cooling to ambient temperature the crystal slurry was separated by prolonged filter centrifugation at moderate speed (3h at 200G).

Phosphate, iron, aluminum and chloride was determined in MPPA, mother liquor and crystal filter cake using colorimetric assays. The crystals were readily soluble in water.

However, to avoid post precipitations samples of MPPA, mother liquor and crystals were conserved by a factor 10 dilution in 1-2% nitric acid prior to further dilution and measurement.

Mass balances for phosphate, iron, aluminum and chloride are shown in tables 7 -10 below. As may be seen, more than 70% of the phosphate was recovered in the crystal filter cake, whereas less than 25-33% of the iron, aluminum and chloride were found in the crystal filter cake.

<b>PO<sub>4</sub> balance</b>				
	Total mass [g]	PO <sub>4</sub> concentration [g/kg]	Mass of PO <sub>4</sub> [g]	% of total P [%]
<b>In</b>				
MPPA	150.1	138.8	20.8	100%
Water	3.0			
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	77.8			
Total in	230.9		20.8	100%
<b>Out</b>				
Wet crystals	78.7	209.6	16.5	79%
Mother liquor	152.2	40.2	6.1	29%
Total out	230.9		22.6	109%

Table7: Phosphate balance of crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor. More than 70% of the phosphate was recovered in the wet crystals.

<b>Fe balance</b>				
	Total mass [g]	Fe concentration [g/kg]	Mass of Fe [g]	% of total Fe [%]
<b>In</b>				
MPPA	150.1	5.40	0.81	100%
Water	3.0			
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	77.8			
Total in	230.9		0.81	
<b>Out</b>				
Wet crystals	78.7	2.50	0.20	24%
Mother liquor	152.2	3.99	0.61	75%
Total out	230.9		0.80	99%

Table 8: Iron balance of crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor. Less than 25% of the iron was recovered in the wet crystals.

<b>Al balance</b>				
	Total mass [g]	Al concentration [g/kg]	Mass of Al [g]	% of total Al [%]
<b>In</b>				
MPPA	150.1	14.2	2.1	100%
Water	3.0			
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	77.8			
Total in	230.9	14.2	2.1	100%
<b>Out</b>				
Wet crystals	78.7	5.6	0.4	21%
Mother liquor	152.2	10.0	1.5	71%
Total out	230.9		2.0	92%

Table 9: Aluminum balance of crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor. Less than 30% of the aluminum was recovered in the wet crystals.

<b>Cl balance</b>				
	Total mass [g]	Cl concentration [g/kg]	Mass of Cl [g]	% of total Cl [%]
<b>In</b>				
MPPA	150.1	128	19.2	34%
Water	3.0			
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	77.8	483	37.6	66%
Total in	230.9		56.8	100%
<b>Out</b>				
Wet crystals	78.7	217	17.1	30%
Mother liquor	152.2	246	37.4	66%
Total out	230.9		54.5	96%

Table 10: Chloride balance of crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor. Less than 33% of the chloride was recovered in the wet crystals.

In conclusion, by this procedure, a phosphate product with higher phosphate content and lower metal content than present in the original ash is obtained.

#### Example 7:

##### Comparison of crystal size with respect to processability and yield

MPPA was produced according to the procedure in Example 6 using 100g sewage sludge ash, 80g water and 80g 37% HCl, and filtering the slurry.

To the 128g MPPA thus obtained, 52,2g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O was added, and the mixture was left on a boiling water bath for half an hour to dissolve the calcium chloride. Figure 6 shows calcium phosphate crystals in the acid mother liquor a couple of days after precipitation. Crystals are uniformly needle shaped, approximate 1µm thick and 10µm long. Figure 6 also shows the same slurry after it had been placed at 100°C for 18h and cooled at ambient temperature for a couple of days. Crystals have grown markedly to a multitude of shapes and sizes, (see fig. 5).

The filterability had improved markedly by the prolonged stay in mother liquor near the boiling point.

Filter centrifugation for 2 minutes at 625G of 7.45g and 7.43g slurry, respectively, yielded a filter cake with no visible liquid on top of the filter cake, when the large crystals were used. Using the small, needleshaped crystals, the same protocol yielded a filter cake with a liquid layer on top of the filter cake. Results of the filterability trial are shown in table. The small crystals retained water strongly, so the crystal filter cake with the liquid on top constituted 63% of the initial slurry, whereas the large crystals were more easily filtered, so in this case the filter cake only constituted 34% of the initial slurry.

	Large crystals		Small crystals	
	[g]	[%]	[g]	[%]
Mother liquor	4.89	66%	2.76	37%
Crystal filter cake	2.56	34%	4.67	63%
Sum	7.45	100%	7.43	100%

Table 11: Comparison of filterability of crystals

Likewise the crystal abilities to sediment during centrifugation were compared, using 10.00g and 9.99g of crystal slurries, respectively.

The slurries were subjected to centrifugation at 3000G for 2 minutes. The mother liquor was decanted to obtain the weight of pellets. The results are shown in table 12. The crystal pellet of the small crystals constituted 50% of the initial slurry, whereas the crystal pellet of the large crystals only constituted 36% of the initial slurry.

	Large crystals		Small crystals	
	[g]	[%]	[g]	[%]
Mother liquor	6.39	64%	4.96	50%
Crystal pellet	3.61	36%	5.03	50%
Sum	10.00	100%	9.99	100%

Table 12: Comparison of ability to sediment

Comparison of the filtration and the sedimentation revealed that the large crystals are only marginally better dewatered by filter centrifugation compared to centrifugation. In other words separation by centrifugation may prove to work satisfactory on a large scale, as long as the crystals have been grown large by prolonged stay in its mother liquor near the boiling point.

The concentration of phosphate, iron, aluminum and chloride in the mother liquors was determined using colorimetric kits.

The results are shown in table 13. The concentrations of aluminum and iron were largely unchanged by the 18h stay at 100°C, indicating that evaporation was modest, although the lid popped open during the stay at 100°C. Phosphate was reduced markedly from 42g/kg to 26g/kg, indicating that more phosphate was bound in the large crystals than in the small.

The chloride concentration increased from 231g/kg to 252g/kg, probably due to calcium chloride crystals present among the small crystals. Calcium chloride solubility in water increases from 45% at 25°C to 60% at 100°C. Therefore calcium chloride crystals probably dissolved during the stay at 100°C. This may have induced precipitation of more phosphate.





	PO <sub>4</sub>	Fe	Al	Cl
Mother liquor	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
- from large crystals	26	4.7	6.5	252
- from small crystals	42	4.5	6.5	231

Table 13: Comparison of mother liquor content

In conclusion, the crystallization experiments under different condition clearly indicate that the process may be improved by growing larger crystals, partly due to better sedimentation and filtration when having larger crystals, partly because more phosphate seems to be bound in the larger crystals and slightly less chloride seems to be part of the larger crystals.

#### Example 8:

##### Calcination of mixture of ash and HCl at 800°C

10.0g ash was mixed with 8.0g 37% HCl in a porcelain crucible. The mixture was placed at 800°C for 8hours and cooled to ambient temperature. The calcination residue weighed 9.8g.

The weight loss may be due to evaporation of residual water in the ash, or it may be due to evaporation of alkali chlorides or other chloride salts of which many, for instance ZnCl<sub>2</sub>, are known to be volatile at elevated temperatures.

The calcination residue was porous and could easily be scraped out of the crucible and crushed into a powder.

Approximately 1g of the powder from the calcination was mixed with 18.5% HCl to obtain a dilution factor 10. This was done twice. Likewise approximately 1g of the untreated ash was mixed with 18.5% HCl to obtain a dilution factor 10, this was also done twice. After vigorous shaking to ensure complete mixing, one ash and one powder sample were placed 15 minutes on a boiling water bath. The other two were left at room temperature for half an hour. Samples were separated by centrifugation, and supernatant subsamples were diluted by a factor 10 using 1-2% nitric acid to avoid post precipitations. Dissolved phosphate, iron and aluminum were determined from measurements using colorimetric kits. The result is shown in table 14.

	Sample treatment [°C]	Dissolved Fe [g/kg ash]	Dissolved Al [g/kg ash]	Dissolved PO <sub>4</sub> [g/kg ash]	Dissolved Fe [% of total]	Dissolved Al [% of total]	Dissolved PO <sub>4</sub> [% of total]
Ash	100	76.1	119	275	100%	100%	100%
	23	14.1	106	281	18%	89%	102%
HCl-treated, calcinated ash	100	22.4	121	262	29%	102%	95%
	23	6.9	94	265	9%	79%	96%

Table 14: Solubility in hot and cold hydrochloric acid of Fe, Al and PO<sub>4</sub>.

Very surprisingly, iron solubility in hot acid was reduced from 100% to 29% by the calcination procedure. In cold acid iron solubility was reduced from 18% to 9%. In other words iron solubility responded strongly to the treatment.

Aluminum was less responsive. However, a slight but interesting decrease in the solubility of aluminum in cold acid from 89% to 79% was observed. Phosphate solubility was largely unchanged, yet the solubility in cold acid decreased from 102% to 96%.

In preferred embodiments of the invention, only the residual phosphate in the mother liquor will be affected by this, making the phosphate loss due to the slight decrease acid solubility very small.

This example indicates the surprising finding that it is possible to decrease the solubility of certain metals in aqueous acids by calcination of the metal-containing compounds prior to the mixing with acid without affecting phosphate-solubility too much.

In this way, a novel route to separating metals from phosphates has been shown.

## CLAIMS

1. Process for recovering at least 50% by weight of the phosphorous from a material comprising at least 5% by weight phosphorous, the material further comprising metals, said method comprising the steps of:

- blending the material with aqueous acid at a pH of 3 or lower to obtain a blend of solids and liquid,
- separating the liquid from the solids in the blend to recover a metal polluted phosphoric acid,
- adding a calcium salt to the metal polluted phosphoric acid,
- allowing for the precipitation of crystals of calcium-phosphate compounds,
- isolating said crystals of calcium-phosphate compounds by separating a mother liquor from the precipitated crystals.

2. Process according to claim 1, wherein the material is selected from the group consisting of predominantly mineral products such as ash obtained from sewage sludge, ash obtained from animal byproducts such as slurry fibre fraction or bone meal, rock phosphate, Thomas phosphate, Christmas Island grade C rock phosphate, offshore mined phosphates and any combination thereof.

3. Process according to any of the claims 1 – 2, wherein the calcium salt is selected from the group consisting of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  or solutions thereof in any combination.

4. Process according to any of the claims 1 – 3, wherein the aqueous acid is selected from the group consisting of HCl, HF,  $\text{HNO}_3$  and any combination thereof.

5. Process according to any of the claims 1 – 4, wherein the metals are selected from the group consisting of Al, Fe, Mg, Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni, Hg, U, Th and chemical compounds thereof in any combination.

6. Process according to any of the claims 1 – 5, wherein at least 60 % by weight of the Fe-content in the metal polluted phosphoric acid is recovered in the mother liquor, preferably at least 70 %.

7. Process according to any of the claims 1 – 6, wherein at least 60% by weight of the Al-content in the metal polluted phosphoric acid is recovered in the mother liquor, preferably at least 65%.

8. Process according to any of the claims 1 – 7, wherein the process also comprises the step of

- washing the solids separated from the blend with water in one or more countercurrent washes,
- recycling the wash water to the step of blending the material with aqueous acid.

9. Process according to any of the claims 1 – 8, wherein the step of allowing for the precipitation of crystals of calcium-phosphate compounds comprises subjecting the crystals of calcium-phosphate compounds to digestion in their mother liquor at or near the boiling point for at least 10 minutes, whereby crystal growth is promoted.

10. Process according to any of the claims 1 – 9, the process also comprising the step of subjecting the mother liquor to calcination at a temperature between 120 °C and 1500 °C.

**ABSTRACT**

The invention relates to a process for recovering at least 50% by weight of the phosphorous from a material comprising at least 5% by weight phosphorous, the material further comprising metals, said method comprising the steps of:

- blending the material with aqueous acid at a pH of 3 or lower to obtain a blend of solids and liquid,
- separating the liquid from the solids in the blend to recover a metal polluted phosphoric acid,
- adding a calcium salt to the metal polluted phosphoric acid,
- allowing for the precipitation of crystals of calcium-phosphate compounds,
- isolating said crystals of calcium-phosphate compounds by separating a mother liquor from the precipitated crystals.

# PA 2012 70776

## PROCESS FOR THE RECOVERY OF PHOSPHOROUS

### FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to the field of phosphorous recovery. In particular, the invention relates to recovery of phosphates from sources such as waste materials.

### BACKGROUND

Phosphate is a scarce resource vital for plants, animals and humans. It is expected that the world will run out of phosphorous within the next 50 – 250 years.

The world consumption of phosphorous more or less solely relies on naturally occurring rock phosphate deposits being mined for example in Morocco. There is an urgent need for extending these natural resources by recovery of phosphorous from various sources. This has been an area of intensive research, but without particular success.

A patented commercially available phosphorous recovery process has been developed for sewage sludge ash, WO 2007/124527, WO 03/010108, based on adding certain additives to the ash, pelletizing the blend and treating the pellets thermally. After further modification a fertilizer product is obtained. Until now, utilization of this process seems to be too costly.

Accordingly, there is a need for alternative processes for phosphate recovery.

A problem in recovery of phosphate is the fact that phosphate containing material often comprises critical amounts of heavy metals.

Accordingly, in the context of phosphate recovery, there is also a need for commercially attractive processes that can achieve some degree of separation of the heavy metals from phosphorous.

### SUMMARY

The invention relates to a method of reducing the solubility of metal compounds in aqueous acid by at least 10%, said method comprising the steps of:

- providing a material comprising acid soluble metal compounds,
- contacting said material with an aqueous acid solution, providing a metal polluted acid solution or slurry,
- subjecting the acid solution or slurry to calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.

The method according to the present invention provides a novel process for reducing the solubility of metal compounds in aqueous acids. This may be used as a tool for lowering the content of certain metal compounds in products, wherein these metal compounds are problematic in large concentrations. Surprisingly it has been found by the present inventor that the solubility in aqueous acid of certain metals and chemical compounds thereof is diminished when a material comprising these substances is first

subjected to an acid digest whereby an acidic solution or slurry is produced and subsequently to elevated temperatures in a calcination process. Surprisingly, when contacting the calcination product with aqueous acid, less metal compounds are soluble than was the case with the original material.

In an embodiment of the invention contacting the material with aqueous acid is performed at a pH of 3 or lower, such as between 1 and 2.

A low pH is beneficial when the material is contacted with aqueous acid. Even though some effect of the method may also be observed at higher pH, in preferred embodiments of the invention, the acid concentration is maintained high enough for the pH to be around 3 or lower, such as 2.5, 1.5 or 0.4.

In an embodiment of the invention the material also comprises phosphorous compounds.

Phosphorous compounds, in particular phosphates, are useful for the production of, for example, phosphoric acid and fertilizer. According to preferred embodiments the inventive method may be used to at least partly separate phosphorous compounds from metal compounds, because the phosphorous compounds, for example phosphates, are acid soluble after the calcination process, while certain metal compounds are rendered partly acid insoluble after the calcination process.

In an embodiment of the invention the method also comprises the step of recycling the volatile products from the calcination step to the metal polluted acid solution or slurry.

According to advantageous embodiments of the present invention, a large part of the water and acid may be recovered, whereby economic advantages have been obtained in that less aqueous acid is consumed in the process.

In an embodiment of the invention wherein the method also comprises the steps of

- evaporating the water from the metal polluted acid solution or slurry before the calcination step and
- subjecting the dry remnants from the evaporation to a calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.

In an embodiment of the invention, the metal polluted acid solution or slurry is dried before the calcination step. The water and acid, in particular, when a volatile acid is used, may be efficiently recovered, whereby economic advantages have been obtained in that less aqueous acid is consumed in the process

In an embodiment of the invention wherein the method also comprises the step of

- separating any precipitated solids from the metal polluted acid solution or slurry.

It may be advantageous to separate the solids from the acid solution or slurry before the calcination treatment. These solids may already be insoluble in the aqueous acid and may be removed by, for example, filtration. These solids may in some cases, depending

on their composition, be useful products for the manufacture of building materials or for land fill purposes.

In an embodiment of the invention wherein the method also comprises the step of

- adding a Calcium salt to the metal polluted acid solution or slurry prior to the step of separating any precipitated solids from the metal polluted acid solution.

When Calcium salt is added to the metal polluted acid solution or slurry valuable Ca-compounds may precipitate which may be recovered in the separation step.

In particular, when the material comprises phosphates, Ca-phosphate compounds may precipitate in the acidic environment and separated from the metal polluted acid solution or slurry, whereby an advantageous embodiment of the present invention has been obtained.

In an embodiment of the invention the step of separating the metal polluted acid from the solids is performed by filtration, centrifugation or a combination thereof.

Particularly useful processes for the separation step are filtration and/or centrifugation.

In an embodiment of the invention the Calcium salt is selected from the group consisting of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  or any combination thereof.

It is preferred in advantageous embodiments of the invention to use Calcium salts that are highly soluble in the metal polluted acid solution or slurry.

In an embodiment of the invention the precipitated solids comprise phosphates.

When the material comprises phosphates, Ca-phosphate compounds may precipitate in the acidic environment and separated from the metal polluted acid solution or slurry, whereby an advantageous embodiment of the present invention has been obtained. Such Ca-phosphates may, for example, comprise  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  and  $\text{CaCl}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and/or  $\text{Ca}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

In an embodiment of the invention the calcination product is used as a fertilizer. The calcination product may, according to embodiments of the invention, be used as fertilizers on farm land.

In an embodiment of the invention the calcination is performed at a temperature of between 200 °C and 1200°C, such as between 300 °C and 1000 °C, or between 350 °C and 850 °C.

The exact temperature used during the calcination may, for example, depend on the composition of the material and the further use of the calcination product.

If the temperature is too low, the solubility in aqueous acid of the metal compounds in question may not be altered significantly. The upper temperature limit of the calcination step is limited partly by practical and economical constraints, that is, for example, energy costs and choice of construction materials for the calcination reactor.



In an embodiment of the invention the calcination product is washed with water and the insoluble calcination residue is added to the material comprising acid soluble metal compounds.

In advantageous embodiments of the present invention water soluble substances in the calcination product may be removed by washing with water. This may reduce the volume of the final calcination product. If Ca-salts have been added in excess, some of these may be present in the product from the calcination and can be recovered in the water wash. After the water wash, the solid residue from the calcination may be recycled and added to the material comprising acid soluble metal compounds in a continuous process.

In an embodiment of the invention the wash water comprising the water soluble part of the calcination product is added to the metal polluted acid solution or slurry.

The recovered Ca-salts dissolved in the wash water may also be recycled to the metal polluted acid solution or slurry, whereby a Ca-efficient continuous process may be obtained as an embodiment of the invention.

In an embodiment of the invention the method is a continuous method.

The steps of the inventive method may be performed in a batch-wise manner or as a continuous process. When using the inventive process in a continuous manner, a particularly advantageous embodiment of the invention may be obtained.

The inventive process may be particularly useful in large scale continuous processes for refining materials comprising both metal compounds and phosphates.

An embodiment of the invention relates to a process of recovering at least 50% by weight of the phosphorous from a material comprising at least 5% by weight phosphorous, the material further comprising metals, said method comprising the steps of:

- blending the material with aqueous acid at a pH of 3 or lower to obtain a blend of solids and liquid,
- separating the liquid from the solids in the blend to recover a metal polluted phosphoric acid,
- adding a calcium salt to the metal polluted phosphoric acid,
- allowing for the precipitation of crystals of calcium-phosphate compounds,
- isolating said crystals of calcium-phosphate compounds by separating a mother liquor from the precipitated crystals.

It has surprisingly been found by the present inventor that phosphorous compounds can be separated from metals by promoting the crystallization of Ca-phosphate compounds in acidic medium. A material comprising both substantial amounts of phosphorous and metal compounds may according to the present invention be refined in such a way that the phosphorous is concentrated as phosphates which can be readily utilized for further

refining, for example into phosphoric acid or fertilizer products. At the same time, metal compounds that in the context of for example fertilizer products are regarded as pollutants may be concentrated in a product that can be used, for example, as a land fill material or in the production of building materials. In some cases, the product containing the metal may be used to recover more or less pure metals.

The invention relies on the surprising finding that a material comprising both phosphorous and metals after an acid digest produces an acid comprising phosphoric acid and acid-soluble metal compounds and, when adding soluble Ca-salts to this acid solution of metal polluted phosphoric acid, Ca-phosphates precipitate, while most of the metal compounds stays dissolved in the mother liquor.

Surprisingly, when  $\text{CaCl}_2$  is added to the acid, pH drops significantly. Whereas pH can be easily measured in the acid solution, pH is too low to be measured by conventional pH-meters after addition of calcium chloride. The low pH probably keeps metal species from precipitating.

In this way, phosphates and metals have been separated at least to a certain extent, and a much less metal-polluted phosphate product has been obtained.

In preferred embodiments up to 60%, preferably more than 70% of the phosphate content in the material may be recovered.

Both the mother liquor and the Ca-phosphates may be processed further to obtain even more refined products.

In an embodiment of the invention blending the material with aqueous acid is performed at a pH of below 2.5, such as between 1 and 2.

A low pH is beneficial when the material is contacted with aqueous acid. Even though some effect of the method may also be observed at higher pH, in preferred embodiments of the invention, the acid concentration is maintained high enough for the pH to be around 3 or lower, such as 2.1, 1.5 or 0.4.

In an embodiment of the invention the material is selected from the group consisting of predominantly mineral products such as ash obtained from sewage sludge, ash obtained from animal byproducts such as slurry fibre fraction or bone meal, rock phosphate, Thomas phosphate, Christmas Island grade C rock phosphate, offshore mined phosphates and any combination thereof.

The inventive method may according to advantageous embodiments of the invention be used to treat materials with high mineral content. Since phosphorous is a highly sought after resource, it is of great interest to obtain useful phosphates from sources that may also comprise metal compounds which, in the context of producing phosphate products such as phosphoric acid, P4 or fertilizers, are pollutants.

By using, for example, ash from sewage sludge as the material for the inventive process, an advantageous embodiment of the present invention has been obtained. Ash from sewage sludge may contain high levels of, for example iron, aluminum and other metals. These metal levels may in this embodiment of the invention be considerably reduced in

the phosphate product when using the inventive process to separate a large part of the metals from the phosphates.

Also some naturally occurring mineral ores containing phosphates may comprise problematic concentrations of pollutant metals which makes these mineral ores less suitable for producing, for example, fertilizer products. In advantageous embodiments of the present invention, the method described herein can be used to obtain desirable separation of problematic metal compounds from phosphates when treating such mineral ores according to the inventive process in these advantageous embodiments of the invention.

In an embodiment of the invention the calcium salt is selected from the group consisting of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and solutions thereof in any combination.

It is preferred in advantageous embodiments of the invention to use Calcium salts that are highly soluble in the metal polluted acid solution or slurry.

In an embodiment of the invention the aqueous acid is selected from the group consisting of  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  and any combination thereof.

In advantageous embodiments of the invention, volatile strong acids are used. By using volatile acids, recovering of the acids is facilitated. Even though  $\text{HF}$  is toxic, it may still be advantageously used in an industrial process, since it has less corrosive behavior towards iron and steel than hydrochloric acid.

In an embodiment of the invention the calcium phosphate compounds comprise  $\text{CaCl}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

The Ca-phosphate compounds that precipitate in the acidic environment and are separated from the metal polluted phosphoric acid may, in advantageous embodiments, comprise  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  and  $\text{CaCl}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  and/or  $\text{Ca}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

In an embodiment of the invention the metals are selected from the group consisting of  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Th}$  and chemical compounds thereof in any combination.

According to embodiments of the invention, the amount of a number of problematic metals may be reduced in a phosphate product when comparing the phosphate product from the inventive process to the starting material. It is clear that even minor reductions in heavy metals in a phosphate product are highly desirable, before using the phosphate product, for example, in fertilizers that are spread on fields for crops to be consumed by animals and/or humans.

In an embodiment of the invention the step of separating the metal polluted phosphoric acid from the solids is performed by filtration, centrifugation or a combination thereof.

Particularly useful processes for the separation step are filtration and/or centrifugation.

In an embodiment of the invention at least 60 % by weight of the Fe-content in the metal polluted phosphoric acid is recovered in the mother liquor, preferably at least 70 %.

In embodiments of the invention where substantial amounts of iron are present in the metal polluted phosphoric acid, it is possible to have the major part of the iron dissolved in the mother liquor after crystallization and separation has been carried out. It is desirable to have as much of the iron as possible separated from the phosphate compound crystals. This goal can be obtained by efficient separation of the phosphate compound crystals from the mother liquor. Efficient separation can best be obtained by controlling the crystallization of phosphate compound crystal so that crystals are as large as possible with as small surface:volume ratio as possible.

Surprisingly, as much as 65% by weight or even more of the iron present in the metal polluted phosphoric acid may be further processed via the mother liquor. Phosphate products having reduced iron content when compared to the starting material may be obtained in this embodiment. These rather impressive findings do not change the fact that even minor reductions in metal content in the phosphate product are interesting and may be valuable.

In an embodiment of the invention at least 60% by weight of the Al-content in the metal polluted phosphoric acid is recovered in the mother liquor, preferably at least 65%.

In embodiments of the invention where substantial amounts of aluminum are present in the metal polluted phosphoric acid subjected to the inventive process it is possible to have the major part of the aluminum dissolved in the mother liquor. It is desirable to have as much of the aluminum as possible separated from the phosphate compound crystals.

Surprisingly, as much as 62% by weight or even 70% by weight of the aluminum present in the material may be further processed via the mother liquor. Phosphate products having reduced aluminum content when compared to the starting material may be obtained in this embodiment. These rather impressive findings do not change the fact that even minor reductions in aluminum content in the phosphate product are interesting and may be valuable.

In an embodiment of the invention the process also comprises the step of

- washing the solids separated from the blend with water in one or more countercurrent washes,
- recycling the wash water to the step of blending the material with aqueous acid.

In important embodiments of the invention, the solids are washed with water which may increase the yield of phosphate in the metal polluted phosphoric acid. By recycling the wash water, further advantages with respect to phosphate yield may be obtained. In these embodiments it may be possible to recover 60% by weight or even more phosphate, such as 70% or 95% by weight of the phosphate content in the material subjected to the inventive process according to these embodiments.

In an embodiment of the invention the process also comprises the steps of

- drying the solids separated from the blend and

- recycling the condensed liquid from the drying step to the countercurrent washing step.

In advantageous embodiments of the invention, the amount of liquid phase recovered from the solids separated from the metal polluted phosphoric acid is optimized whereby higher phosphate yields are obtained.

In an embodiment of the invention the process also comprises the step of

- partly recovering the aqueous acid by partial vacuum evaporation and subsequent condensation after the step of adding calcium salt to the metal polluted phosphoric acid, recycling the aqueous acid to the step of blending the material with aqueous acid.

In particularly economic embodiments of the invention, a part of the aqueous acid is recovered and recycled. In this way, the amount of aqueous acid spent may be minimized and harmful emissions from the process are also minimized according to these embodiments.

In an embodiment of the invention the step of allowing for the precipitation of crystals of calcium-phosphate compounds comprises subjecting the crystals of calcium-phosphate compounds to digestion in their mother liquor at or near the boiling point for at least 10 minutes, whereby crystal growth is promoted.

It may be advantageous to obtain large crystals of calcium-phosphate compounds, because of several process improvements may be obtained. The dewatering of the crystals may become considerably more effective with large crystals and in some cases, the yield may also increase. A more effective sedimentation may also be a consequence of larger crystals. Thereby, better separation of crystals from mother liquor can be obtained, leading to a higher product quality.

Keeping the mother liquor at or near the boiling point for prolonged periods, such as 1 hour, 5 hours, 10 hours, 18 hours or 24 hours considerably enhances crystal size.

In an embodiment of the invention the process also comprises the steps of

- dissolving the crystals of calcium phosphate compounds in water,
- adding a base, such as  $\text{CaCO}_3$ , to the water solution,
- separating the precipitated solids from the solution.

It may be advantageous to convert the calcium phosphate compounds into a water insoluble product by re-dissolving the crystals in water and adding a base, for example  $\text{CaCO}_3$ , to the resulting acidic water solution comprising the phosphate. The pH will increase depending on the amount of chalk added, and phosphate may predominantly precipitate as  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ . The process may further comprise the step of washing the solids with water in one or more countercurrent steps. The wash with water is performed to minimize the chloride (or nitrate) content of the product.

After drying the solid, predominantly being  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ , may be used directly in the production of fertilizer, phosphoric acid or other valuable phosphate products.

In an embodiment of the invention the process also comprises the steps of

- calcinating the phosphate compound crystals at 100-1500°C

It may be advantageous to remove chloride from the crystals by evaporating primarily water and hydrochloric acid at elevated temperatures. Hydrochloric acid can be recovered and recycled.

In an embodiment of the invention the process also comprises the step of recycling the solution after the addition of base and separation of solids to the step of dissolving the crystals of calcium phosphate compounds.

It may be advantageous to recover the water and recycle it to the dissolving step.

In an embodiment of the invention the process also comprises the step of

- concentrating the mother liquor after separation from the crystals of calcium-phosphate compounds by evaporation to dryness.

The acidic mother liquor may in advantageous embodiments of the invention be dried by evaporating the volatile compounds from the mother liquor. Thereby, a solid product comprising metal compounds may be obtained which may be useful for further refinement.

In an embodiment of the invention the process also comprises the step of

- subjecting the dry remnants from the evaporation to a calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.

In advantageous embodiments of the invention, calcination is performed on the dry metal-comprising remnants. Surprisingly, the chemical changes effected by the calcination leave the metal compounds that were previously dissolved in acid, partly insoluble in aqueous acid.

The exact temperature used during the calcination may, for example, depend on the composition of the material and the further use of the calcination product.

If the temperature is too low, the solubility in aqueous acid of the metal compounds in question may not be altered significantly. The upper temperature limit of the calcination step is limited partly by practical and economical constraints, that is, for example, energy costs and choice of construction materials for the calcination reactor.

In an embodiment of the invention, the process also comprises the step of subjecting the metal polluted liquid to calcination at a temperature between 120 °C and 1500 °C. The metal polluted liquid from the precipitation of calcium phosphate species may in embodiments of the invention be subjected to calcination to advantageously alter the acid solubility of the metals in the metal polluted liquid.

In an embodiment of the invention the acid is recovered from the evaporation step and recycled to the step of blending the material with aqueous acid.

It may be advantageous to recover the acid when evaporating to dryness, because re-use of the acid limits acid consumption and harmful emissions from the drying process are more or less omitted.

In an embodiment of the invention the process also comprises the steps of

- washing the calcination product with water and
- recycling the water insoluble part of the calcination product to the step of blending the material with aqueous acid,
- recycling the wash water comprising the water soluble part of the calcination product to the metal polluted acid solution.

In advantageous embodiments of the present invention water soluble substances in the calcination product may be removed by washing with water. This may reduce the volume of the final calcination product. If Ca-salts have been added in excess, some of these may be present in the product from the calcination and can be recovered in the water wash. After the water wash, the solid residue from the calcination may be recycled and added to the material comprising acid soluble metal compounds in a continuous process. This will increase the overall yield of phosphate from the process.

## **DESCRIPTION**

In the following, the present invention is described in more detail by way of figures and examples.

A process is described for refining certain products, considerably increasing their value.

In advantageous embodiments of the invention, the process is suitable for refining products usually regarded as waste. In this context, the process described herein may have a considerable positive impact on environmental issues.

The inventive process described herein may help communities to comply with local legislation.

Furthermore, the process may be designed to produce valuable phosphate products from starting material that has little or no value and even is regarded as harmful when disposed of in the environment. In this way, a scarce resource like phosphate may be extended.

For example, large amounts of sewage sludge ash are produced in Western Europe by burning sewage sludge to gain energy and at the same time getting rid of a part of the sewage sludge. The ash may be used as land fill material or as a fertilizer product to be spread on farmland. Unfortunately, the content of phosphates in the ash usually has little bio-availability and a large part of the phosphate in the ash is lost.

Furthermore, the ash may often comprise metals that are problematic with respect to health-issues when taken up by crops. Therefore, in some countries it has been forbidden to use sewage sludge ash in this way.

The inventive process demonstrates a way to refine, for example, sewage sludge ash to a product or products not having the disadvantages of the ash.

By the inventive process, valuable and bio-available phosphate products may be obtained. These products may meet the same specifications as naturally occurring phosphate rock for industrial- and fertilizer products.

Also, certain metals may be concentrated from the ash and may find commercial use.

### **Short description of Figures 1 - 3**

Figure 1 shows a diagram illustrating a full process for the recovery of phosphates from materials comprising phosphorous and metals such as Al, Fe, Mg, Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni, Hg, U, Th and chemical compounds thereof alone or in combination.

The numbers on Figure 1 are described as follows:

The starting material (1) is fed into an acid digestion process together with aqueous acid (2).

From the acid digestion a metal polluted phosphoric acid (=MPPA)(3) and a wet solid material (4) are obtained. The wet solid material is dried and the vapour from the drying process (5) is condensed and recycled as liquid (6) into the acid digestion process.

A solid acid insoluble product (7) is obtained from the drying process.

The MPPA (3) is subjected to a crystallization- and partial vacuum evaporation process, whereby a part of the aqueous acid (8) is evaporated and condensed to be recycled (13) into the acid digestion process.

A crystallization is taking place in the MPPA and the solid crystals (15) are redissolved in water and  $\text{CaCO}_3$  (18) is added.

The remaining liquid phase (9) from the crystallization- and partial vacuum evaporation process is dried and the volatile fraction (10) is condensed to be recycled (13) into the acid digestion process.

The solid fraction (11) is subjected to calcination and any volatiles (12) from the calcination are also recycled (13) into the acid digestion process. The solid fraction (14) from the calcination is mixed with water and the non-soluble fraction (20) is recycled into the acid digestion process while the water-soluble fraction (21) is recycled into the crystallization- and partial vacuum evaporation process. A bleed for waste water treatment is drawn from the water-soluble fraction (21).

A solid phase of crystals is obtained after the addition of  $\text{CaCO}_3$  (18). The wet crystals (16) are dried, the vapour phase (17) is condensed and recycled to the water and  $\text{CaCO}_3$  addition, while the dried solid phase is a phosphate product labeled as Rock phosphate substitute.



The liquid phase (19) is fed into the dissolution step, wherein the solid calcination product (14) is blended with water.

Figure 2 shows a diagram illustrating a preferred embodiment of the present invention. The MPPA (22) is blended with acid soluble calcium salt or salts (23), and phosphate-compounds crystallize and the crystals (24) are separated from the mother liquor comprising metals (25).

Figure 3 shows a diagram illustrating a possible lay out for the calcination process affecting the solubility of metal compounds. The starting material (26) is mixed with aqueous acid (27). The mixture (28) is subjected to calcination at 120 °C – 1500 °C, the volatiles (29) are condensed and the resulting liquid (30) is fed back into the mixing step, while the dry remnants (31) from the calcination represent a calcined material suitable for number of purposes, including the direct use as fertilizer.

Figure 4 shows a photograph of precipitated calcium phosphate species after addition of calcium salt to the metal polluted phosphoric acid, the crystals being magnified under a light microscope.

Figure 5 shows a comparison between obtained crystals of calcium phosphate species after addition of calcium salt to the metal polluted phosphoric acid, the crystals being obtained under different temperature conditions, the crystals being magnified under a light microscope.

## EXAMPLES

### Example 1:

An acid digest was performed using sewage sludge ash stemming from mono-incineration in a fluid bed of sludge from a wastewater treatment plant (Spildevandscenter Avedøre, Denmark) using iron for phosphate precipitation. Ash contents are listed in table 1:

117100	Ca
84720	P
46780	Fe
24350	Al
15010	Mg
4808	K
4043	S
2677	Na
2270	Sr
1449	Zn
903.8	Mn
730.7	Cu
691.7	Ba
167.5	Pb
45.92	Ni
38.70	Cr
36	Hg
35.47	V
14.93	Mo
12.81	Co
12.58	As
12.52	Ag
4.283	Cd
<260	Cl
<2.599	Se

Table 1: Ash content in mg/kg according to ICP-MS on hot nitric acid digest (DS259).

It is evident from Table 1 that many metals that may be problematic in relation to for example direct use on farm land are present in the ash.

In the below mass balances, colorimetric methods were used for analysis, while the data in Table 1 are based on an ICP\_MS method. Small deviations between Fe- and PO<sub>4</sub>-concentrations as measured with the different methods may occur but are not affecting any conclusions that may be drawn from the experiments.

100g ash having the composition as given in Table 1 was mixed with 80g water and 80g 37% HCl and filtered after 10minutes reaction time, yielding 124g filter cake and 136g filtrate.

Iron and phosphate in the filtrate were determined using colorimetric assay kits.

The concentration of phosphate in the filtrate was 138g/kg, and the concentration of iron was 7.77g/kg.

The phosphate yield was 68%. The yield may be improved to 90-99% by *in situ* washing of the filter cake and recycling of the wash water to the acid digest.

The filtrate will be referred to as metal polluted phosphoric acid, MPPA.

Acid digestion, PO <sub>4</sub> balance				
	Total mass [g]	PO <sub>4</sub> concentration [g/kg PO <sub>4</sub> ]	Mass of PO <sub>4</sub> [g]	% of total PO <sub>4</sub> [%]
<b>In</b>				
Ash	100	275	27.5	100%
37% HCl	80	0	0	
Water	80	0	0	
Total in	260		27.5	
<b>Out</b>				
Filter cake	124		<b>8.7</b>	<b>32%</b>
MPPA	136	138	18.8	68%
Total out	260		<b>27.5</b>	

Table 2: Phosphate (PO<sub>4</sub>) balance. Numbers in bold italic are calculated assuming balance.

The data in table 2 show the PO<sub>4</sub>-balance for the acid digestion of the ash. As can be seen, 32% by weight of the total PO<sub>4</sub>-amount is found in the filter cake after separation of MPPA from the crystals formed, while 68% by weight of the total PO<sub>4</sub>-amount is found in the MPPA.

Acid digestion, Fe balance				
	Total mass [g]	Fe concentration [g/kg Fe]	Mass of Fe [g]	% of total Fe [%]
<b>In</b>				
Ash	100	46.8	4.7	100%
37% HCl	80			
Water	80			
Total in	260		4.7	
<b>Out</b>				
Filter cake	124		<b>3.6</b>	<b>77%</b>
MPPA	136	7.8	1.1	23%
Total out	260		<b>4.7</b>	

Table 3: Fe-balance. Numbers in bold italic are calculated assuming balance.

The data in Table 3 show the Fe-balance for the acid digestion of the ash. As can be seen, 77% by weight of the total Fe-amount is found in the filter cake after separation of MPPA from the crystals formed, while 23% by weight of the total Fe-amount is found in the MPPA.

By comparing the balances for Fe and PO<sub>4</sub> respectively it is clear that the MPPA fraction after the acid digest comprises relatively little Fe and the Fe is concentrated in the filter cake, while the PO<sub>4</sub> is concentrated in the MPPA. In this way, the metals, here Fe, are partly separated from the phosphate.

### Example 2

75g calcium chloride dihydrate was added to 136g MPPA from the acid digest in Example 1. This induced precipitation of a mixture comprising Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and CaClH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Conventional light microscopy revealed that the precipitate consisted of needle shaped crystals, approximately 1µm thick and 5-10 µm long. (See Fig, 4).

Crystals were separated from mother liquor by filter centrifugation at 600G for 15 minutes. Iron and phosphate in the mother liquor was determined using colorimetric assay kits.

<b>Crystallization, PO<sub>4</sub> balance</b>				
	Total mass [g]	PO <sub>4</sub> concentration [g/kg PO <sub>4</sub> ]	Mass of PO <sub>4</sub> [g]	% of total P [%]
<b>In</b>				
MPPA	136	138	18.8	100%
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	75			
Total in	211		18.8	
<b>Out</b>				
Wet crystals	100		<b>15.5</b>	<b>82%</b>
Mother liquor	111	30	3.3	18%
Total out	211		<b>18.8</b>	

Table 4: PO<sub>4</sub> balance after crystallization. Numbers in bold italic are calculated assuming balance.

The data in Table 4 show that most of the phosphate is found in the wet crystals (82 % by weight of the content in the starting MPPA), while only 18% by weight are found in the mother liquor.

<b>Crystallization, Fe balance</b>				
	Total mass [g]	Fe concentration [g/kg Fe]	Mass of Fe [g]	% of total Fe [%]
<b>In</b>				
MPPA	136	7,8	1.1	100%
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	75			
Total in	211		1.1	
<b>Out</b>				
Wet crystals	100		<b>0.4</b>	<b>40%</b>
Mother liquor	111	5,7	0.6	60%
Total out	211		<b>1.1</b>	

Table 5: Fe balance after crystallization. Numbers in bold italic are calculated assuming balance.

The data in Table 5 show that the major part of the Fe in the starting MPPA is found in the mother liquor after crystallization (60% by weight), while the minor part (40 by weight) is situated in the wet crystals.

The crystallization further promotes the concentration of phosphate with respect to the metal content, here the Fe-content.

### Example 3

The acid crystal filter cake from Example 2 was dissolved in plenty water and the solution was neutralized by addition of feed grade chalk until violent bubbling seized. Upon standing over night pH was ca. 6, indicating that a surplus of chalk had been added. The slurry (consisting of insoluble calcium, iron and aluminum phosphates in a dilute calcium chloride solution) was separated by centrifugation for 5 minutes at 3500G

and decantation. The pellet (23% dry matter) was dried. The dried product contained 362g/kg phosphate, 10g/kg Fe, 8.6g/kg Al, 317mg/kg Cu and 503mg/kg Zn.

It may be seen from examples 1 - 3 that the phosphate concentration originally present in the ash (275 g/kg, Table 2) has been increased to 362 g/kg while, at the same time, the Fe concentration has been diminished from 46.8 g/kg (Table 3) to 10g/kg. The amount of Al, Cu and Zn is also diminished considerably when comparing to the original data for the ash given in Table 1.

In absolute terms, of the 27.5 g PO<sub>4</sub> which were in the 100 g of starting material (ash), 15.5 g, or 56% are recovered in the wet crystals, see Table 4.

As may be seen below, this yield may be further improved.

#### **Example 4:**

The mother liquor from the crystallization in Example 2 was dried for 2h at 105°C, then calcined at 350°C for 18h and finally at 400°C for 1h. The calcination residue was partly dissolved in water (heat was released due to the exothermic dissolution of calcium chloride), yielding a slurry with fast sedimenting, dark reddish brown particles. The pH of the slurry was 10 (pH strip). The slurry was separated by centrifugation. Pellet was dissolved in excess cold and hot 18.5% hydrochloric acid, respectively, to assess the acid solubility of phosphate and iron. 91% of the phosphate soluble in the hot acid was also dissolved by cold acid. In contrast to this, only 28% of the iron soluble in the hot acid was dissolved by cold acid.

Evidently and surprisingly, the calcination process significantly alters the solubility of iron in cold acid while not severely affecting the phosphate-solubility in cold acid.

A white residue did not dissolve even in the hot acid; this residue presumably consists of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **Example 5:**

##### **Acid digestion with *in situ* wash of filter cake and recycling of wash water**

Acid digestion was performed at ambient temperature using 50g sewage sludge ash (data presented in example 1), 40g 37% HCl and 47.5g water.

Reaction time was 10 minutes.

After filtration using a Büchner funnel (diameter 74mm), a suction flask and a vacuum pump, the filter cake was pressed with a gloved thumb to squeeze out as much filtrate as possible.

Then the filter cake was washed using 47.5g water. Care was taken to avoid the formation of channels and cracks in the filter cake.

The second batch was made by mixing 50 g ash, 40g 37% HCl and the wash water obtained from the first batch. Again filtration and *in situ* wash of filter cake with 47.5 g water was performed.

In this manner the procedure was repeated 6 times, every time recycling the wash water from the prior step in the acid digestion. A 90-99% yield was obtained in the last 4 repetitions, proving that a high yielding acid digestion protocol can be designed to provide a fairly concentrated metal polluted phosphoric acid. The phosphate concentrations in filtrates and wash water fractions were measured using a colorimetric kit from Spectroquant. Data from the experiment are presented in table 6 and figure 5.

Batch no.	Ash [g]	37 % HCl [g]	Water [g]	Recycled wash water [g]	Water used in wash [g]	MPPA [g]	t-P in MPPA [g/kg]	P yield [%]
1	50.0	40.0	47.5	0.0	47.5	73.0	44.6	73
2	50.8	40.0	0	56.6	47.5	76.7	49.7	84
3	50.5	40.0	0	57.5	47.5	71.3	52.4	83
4	50.4	40.0	0	60.1	47.5	77.5	52.9	91
5	50.3	40.0	0	58.2	47.5	77.6	54.3	94
6	50.4	40.0	0	59.5	47.5	75.0	55.8	93
7	50.2	40.0	0	58.4	47.5	76.5	57.6	98

Table 6: Raw data and calculated phosphate yield form the wash water recycling experiment.

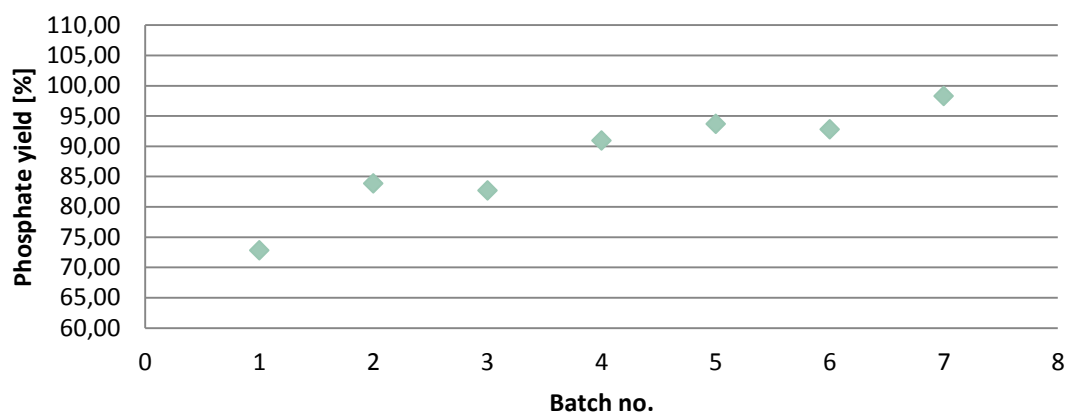


Illustration of phosphate yield development during recycling of wash water

Surprisingly, only very little phosphate is lost to the precipitate after the acid digestion, provided that the filter cake is washed and the wash water is recycled.

#### Example 6:

##### Crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor at 23°C

Acid digestion was performed at ambient temperature using 100g sewage sludge ash (data presented in example 1), 80g 37% HCl and 80g water.

Reaction time was 5 minutes.

After filtration using a Büchner funnel (diameter 96mm), a suction flask and a vacuum pump, the filter cake was pressed with a gloved thumb to squeeze out as much filtrate as possible. 106.3g filter cake and 150.1g MPPA was produced.

To make up for the evaporative loss, 3.0g water was added to the MPPA along with 77.8g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Upon mixing, the calcium chloride crystals lumped together, possibly due to some heterogeneous reaction.

Upon heating the lumps disintegrated, probably due to dissolution of the calcium chloride crystals. Therefore the mixture was left on a boiling water bath for half an hour.

After cooling to ambient temperature the crystal slurry was separated by prolonged filter centrifugation at moderate speed (3h at 200G).

Phosphate, iron, aluminum and chloride was determined in MPPA, mother liquor and crystal filter cake using colorimetric assays. The crystals were readily soluble in water.

However, to avoid post precipitations samples of MPPA, mother liquor and crystals were conserved by a factor 10 dilution in 1-2% nitric acid prior to further dilution and measurement.

Mass balances for phosphate, iron, aluminum and chloride are shown in tables 7 -10 below. As may be seen, more than 70% of the phosphate was recovered in the crystal filter cake, whereas less than 25-33% of the iron, aluminum and chloride were found in the crystal filter cake.

<b>PO<sub>4</sub> balance</b>				
	Total mass [g]	PO <sub>4</sub> concentration [g/kg]	Mass of PO <sub>4</sub> [g]	% of total P [%]
<b>In</b>				
MPPA	150.1	138.8	20.8	100%
Water	3.0			
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	77.8			
Total in	230.9		20.8	100%
<b>Out</b>				
Wet crystals	78.7	209.6	16.5	79%
Mother liquor	152.2	40.2	6.1	29%
Total out	230.9		22.6	109%

Table 7: Phosphate balance of crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor. More than 70% of the phosphate was recovered in the wet crystals.

<b>Fe balance</b>				
	Total mass [g]	Fe concentration [g/kg]	Mass of Fe [g]	% of total Fe [%]
<b>In</b>				
MPPA	150.1	5.40	0.81	100%
Water	3.0			
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	77.8			
Total in	230.9		0.81	
<b>Out</b>				
Wet crystals	78.7	2.50	0.20	24%
Mother liquor	152.2	3.99	0.61	75%
Total out	230.9		0.80	99%

Table 8: Iron balance of crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor. Less than 25% of the iron was recovered in the wet crystals.



<b>Al balance</b>				
	Total mass [g]	Al concentration [g/kg]	Mass of Al [g]	% of total Al [%]
<b>In</b>				
MPPA	150.1	14.2	2.1	100%
Water	3.0			
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	77.8			
Total in	230.9	14.2	2.1	100%
<b>Out</b>				
Wet crystals	78.7	5.6	0.4	21%
Mother liquor	152.2	10.0	1.5	71%
Total out	230.9		2.0	92%

Table 9: Aluminum balance of crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor. Less than 30% of the aluminum was recovered in the wet crystals.

<b>Cl balance</b>				
	Total mass [g]	Cl concentration [g/kg]	Mass of Cl [g]	% of total Cl [%]
<b>In</b>				
MPPA	150.1	128	19.2	34%
Water	3.0			
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	77.8	483	37.6	66%
Total in	230.9		56.8	100%
<b>Out</b>				
Wet crystals	78.7	217	17.1	30%
Mother liquor	152.2	246	37.4	66%
Total out	230.9		54.5	96%

Table 10: Chloride balance of crystallization of calcium phosphate species in acid mother liquor. Less than 33% of the chloride was recovered in the wet crystals.

In conclusion, by this procedure, a phosphate product with higher phosphate content and lower metal content than present in the original ash is obtained.

#### Example 7:

##### Comparison of crystal size with respect to processability and yield

MPPA was produced according to the procedure in Example 6 using 100g sewage sludge ash, 80g water and 80g 37% HCl, and filtering the slurry.

To the 128g MPPA thus obtained, 52.2g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O was added, and the mixture was left on a boiling water bath for half an hour to dissolve the calcium chloride. Figure 6 shows calcium phosphate crystals in the acid mother liquor a couple of days after precipitation. Crystals are uniformly needle shaped, approximate 1µm thick and 10µm long. Figure 6 also shows the same slurry after it had been placed at 100°C for 18h and cooled at ambient temperature for a couple of days. Crystals have grown markedly to a multitude of shapes and sizes, (see Fig. 5).

The filterability had improved markedly by the prolonged stay in mother liquor near the boiling point.

Filter centrifugation for 2 minutes at 625G of 7.45g and 7.43g slurry, respectively, yielded a filter cake with no visible liquid on top of the filter cake, when the large crystals were used. Using the small, needle-shaped crystals, the same protocol yielded a filter cake with a liquid layer on top of the filter cake. Results of the filterability trial are shown in table. The small crystals retained water strongly, so the crystal filter cake with the liquid on top constituted 63% of the initial slurry, whereas the large crystals were more easily filtered, so in this case the filter cake only constituted 34% of the initial slurry.

	Large crystals		Small crystals	
	[g]	[%]	[g]	[%]
Mother liquor	4.89	66%	2.76	37%
Crystal filter cake	2.56	34%	4.67	63%
Sum	7.45	100%	7.43	100%

Table 11: Comparison of filterability of crystals

Likewise the crystal abilities to sediment during centrifugation were compared, using 10,00g and 9,99g of crystal slurries, respectively.

The slurries were subjected to centrifugation at 3000G for 2 minutes. The mother liquor was decanted to obtain the weight of pellets. The results are shown in table 12. The crystal pellet of the small crystals constituted 50% of the initial slurry, whereas the crystal pellet of the large crystals only constituted 36% of the initial slurry.

	Large crystals		Small crystals	
	[g]	[%]	[g]	[%]
Mother liquor	6.39	64%	4.96	50%
Crystal pellet	3.61	36%	5.03	50%
Sum	10.00	100%	9.99	100%

Table 12: Comparison of ability to sediment

Comparison of the filtration and the sedimentation revealed that the large crystals are only marginally better dewatered by filter centrifugation compared to centrifugation. In other words separation by centrifugation may prove to work satisfactory on a large scale, as long as the crystals have been grown large by prolonged stay in its mother liquor near the boiling point.

The concentration of phosphate, iron, aluminum and chloride in the mother liquors was determined using colorimetric kits.

The results are shown in table 13. The concentrations of aluminum and iron were largely unchanged by the 18h stay at 100°C, indicating that evaporation was modest, although the lid popped open during the stay at 100°C. Phosphate was reduced markedly from 42g/kg to 26g/kg, indicating that more phosphate was bound in the large crystals than in the small.

The chloride concentration increased from 231g/kg to 252g/kg, probably due to calcium chloride crystals present among the small crystals. Calcium chloride solubility in water increases from 45% at 25°C to 60% at 100°C. Therefore calcium chloride crystals probably dissolved during the stay at 100°C. This may have induced precipitation of more phosphate.

	PO <sub>4</sub>	Fe	Al	Cl
Mother liquor	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
- from large crystals	26	4.7	6.5	252
- from small crystals	42	4.5	6.5	231

Table 13: Comparison of mother liquor content

In conclusion, the crystallization experiments under different condition clearly indicate that the process may be improved by growing larger crystals, partly due to better sedimentation and filtration when having larger crystals, partly because more phosphate seems to be bound in the larger crystals and slightly less chloride seems to be part of the larger crystals.

#### Example 8:

##### Calcination of mixture of ash and HCl at 800°C

10.0g ash was mixed with 8.0g 37% HCl in a porcelain crucible. The mixture was placed at 800°C for 8hours and cooled to ambient temperature. The calcination residue weighed 9.8g.

The weight loss may be due to evaporation of residual water in the ash, or it may be due to evaporation of alkali chlorides or other chloride salts of which many, for instance ZnCl<sub>2</sub>, are known to be volatile at elevated temperatures.

The calcination residue was porous and could easily be scraped out of the crucible and crushed into a powder.

Approximately 1g of the powder from the calcination was mixed with 18.5% HCl to obtain a dilution factor 10. This was done twice. Likewise approximately 1g of the untreated ash was mixed with 18.5% HCl to obtain a dilution factor 10, this was also done twice. After vigorous shaking to ensure complete mixing, one ash and one powder sample were placed 15 minutes on a boiling water bath. The other two were left at room temperature for half an hour. Samples were separated by centrifugation, and supernatant subsamples were diluted by a factor 10 using 1-2% nitric acid to avoid post precipitations. Dissolved phosphate, iron and aluminum were determined from measurements using colorimetric kits. The result is shown in table 14.

	Sample treatment [°C]	Dissolved Fe [g/kg ash]	Dissolved Al [g/kg ash]	Dissolved PO <sub>4</sub> [g/kg ash]	Dissolved Fe [% of total]	Dissolved Al [% of total]	Dissolved PO <sub>4</sub> [% of total]
Ash	100	76.1	119	275	100%	100%	100%
	23	14.1	106	281	18%	89%	102%
HCl-treated, calcinated ash	100	22.4	121	262	29%	102%	95%
	23	6.9	94	265	9%	79%	96%

Table 14: Solubility in hot and cold hydrochloric acid of Fe, Al and PO<sub>4</sub>.

Very surprisingly, iron solubility in hot acid was reduced from 100% to 29% by the calcination procedure. In cold acid iron solubility was reduced from 18% to 9%. In other words iron solubility responded strongly to the treatment.

Aluminum was less responsive. However, a slight but interesting decrease in the solubility of aluminum in cold acid from 89% to 79% was observed. Phosphate solubility was largely unchanged, yet the solubility in cold acid decreased from 102% to 96%.

In preferred embodiments of the invention, only the residual phosphate in the mother liquor will be affected by this, making the phosphate loss due to the slight decrease acid solubility very small.

This example indicates the surprising finding that it is possible to decrease the solubility of certain metals in aqueous acids by calcination of the metal-containing compounds prior to the mixing with acid without affecting phosphate-solubility too much.

In this way, a novel route to separating metals from phosphates has been shown.

## CLAIMS

1. Method of reducing the solubility of metal compounds in aqueous acid by at least 10%, said method comprising the steps of:
  - providing a material comprising acid soluble metal compounds,
  - contacting said material with an aqueous acid solution, providing a metal polluted acid solution or slurry,
  - subjecting the acid solution or slurry to calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.
2. Process according to claim 1, wherein the material also comprises phosphorous compounds.
3. Process according to any of the claims 1 – 2, wherein the material is selected from the group consisting of predominantly mineral products such as ash obtained from sewage sludge, ash obtained from animal byproducts such as slurry fibre fraction or bone meal, rock phosphate, Thomas phosphate, Christmas Island grade C rock phosphate, offshore mined phosphates and any combination thereof.
4. Process according to any of the claims 1 – 3, wherein the metal compounds are selected from the group consisting of Al, Fe, Mg,Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, U, Th or chemical compounds thereof in any combination.
5. Process according to any of the claims 1 – 4, wherein the method also comprises the steps of
  - evaporating the water from the metal polluted acid solution or slurry before the calcination step and
  - subjecting the dry remnants from the evaporation to a calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.
6. Process according to any of the claims 1 – 5, wherein the method also comprises the step of
  - separating any precipitated solids from the metal polluted acid solution.
7. Process according to any of the claims 1 – 6, wherein the calcination is performed at a temperature of between 200 °C and 1200°C, such as between 300 °C and 1000 °C, or between 350 °C and 850 °C.
8. Process according to any of the claims 1 – 7, wherein the calcination product is washed with water and the insoluble calcination residue is added to the material comprising acid soluble metal compounds.
9. Process according to any of the claims 1 – 8, wherein the wash water comprising the water soluble part of the calcination product is added to the metal polluted acid solution or slurry.

10. Process according to any of the claims 1 – 9, wherein the calcination product is used as a fertilizer.

**ABSTRACT**

The invention relates to a method of reducing the solubility of metal compounds in aqueous acid by at least 10%, said method comprising the steps of:

- providing a material comprising acid soluble metal compounds,
- contacting said material with an aqueous acid solution, providing a metal polluted acid solution or slurry,
- subjecting the acid solution or slurry to calcination at a temperature of between 120 °C and 1500 °C.

### **Fra spildevand til fosforholdige produkter**

Projektet viser, at processer til oparbejdelse af fosfor giver bedst udbytte på aske fra slam, der er fremstillet ved biologisk fosforfjernelse. Fældning af spildevandsslam med jern kan accepteres, men aluminium bør undgås.

Der er udviklet fire forskellige processer for fremstilling af fosforholdige produkter af jernslamaske. Produkterne er trinatriumfosfat, et fosforprodukt indeholdende ammoniak, rent ammoniumfosfat samt calciumfosfat. Sidstnævnte, der er beregnet som supplement til råfosfat fra minerne, virker mest lovende. Ved laboratorieforsøg er fremstillet et produkt af den rigtige kvalitet, men det er for tidligt at vurdere, om processen er rentabel. Arbejdet videreføres i projekt "CLEANWASTE," der støttes af Det Strategiske Forskningsråd og Rådet for Teknologi og Innovation.

Et gennemgående problem for de undersøgte processer har været, at det har været svært at konkurrere økonomisk med råfosfat fra minerne. Det er grunden til, at NORD efter afslutningen af nærværende projekt har trukket sig fra arbejdet med den videre udvikling af processer for fosforgenvinding.

Skulle alle muligheder for genbrug falde bort, bør man overveje at lægge de fosforholdige affaldsstrømme – herunder også asken fra afbrænding af tørret spildevandsslam - i depot (fosforminer) for senere genanvendelse.



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

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

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)