



Miljø- og  
Fødevareministeriet  
Miljøstyrelsen

# Genanvendelse af fosfor fra slammaske

Miljørapport nr. 1983

Februar, 2018

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Anita Rye Ottosen, Rambøll

Pernille Erland Jensen, DTU-byg

Lisbeth Ottosen, DTU-byg

Oplag: 1

ISBN: 978-87-93614-71-0

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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>6</b>
<b>Summary and conclusion</b>	<b>9</b>
<b>1. Baggrund</b>	<b>12</b>
<b>2. Processen</b>	<b>17</b>
2.1 Processens historie	17
2.2 Videreudvikling af processen	19
<b>3. Analyser</b>	<b>20</b>
3.1 Analyse af slamaske fra Avedøre Renseanlæg	20
<b>4. Syreekstraktion</b>	<b>23</b>
4.1 Undersøgelse af optimal syreekstraktion	23
4.1.1 Syreekstraktion A (stærk)	26
4.1.2 Syreekstraktion B (svag)	27
<b>5. Askerest</b>	<b>29</b>
5.1 Erfaringer med slamaske som cementerstatning i beton	29
5.2 Fremgangsmåde og metoder	30
5.3 Analyse af askerest, slamaske og cement	31
5.4 Resultater	32
5.4.1 Sammenhæng mellem formaling og kornstørrelsesfordeling	32
5.4.2 Afbindingstid	33
5.4.3 Bearbejdelighed	34
5.4.4 Trykstyrke	35
5.4.5 Mørtelprøvernes farve	36
5.5 Sammenfatning og diskussion	36
<b>6. Elektrodialyse</b>	<b>37</b>
6.1 Forsøg med syreekstraktioner	39
6.1.1 Undersøgelse af optimal opsætning	39
6.1.2 Undersøgelse af behandlingstid og strømstyrke	40
6.1.3 Undersøgelse af syrestyrkens indflydelse	41
6.2 Forsøg med slamaske suspenderet i vand	42
<b>7. Reaktiv krystallisation</b>	<b>44</b>
7.1 Indledende undersøgelser	44
7.1.1 Faststof-væske ligevægt	44
7.1.2 Kunstigt system	45
7.1.3 Indledende forsøg med syreekstrakt	46
7.2 Reaktiv krystallisation med syreekstrakter	47
7.2.1 Uden elektrodialyse	47

7.2.2	Med elektrodialyse	50
<b>8.</b>	<b>Crystal-P produktet</b>	<b>52</b>
8.1	Salgspris for Crystal-P	53
<b>9.</b>	<b>Referencer</b>	<b>55</b>

# Forord

Nærværende rapport er udført af Rambøll, SDU og DTU-byg for Miljøstyrelsen, under tilskud fra Miljøeffektiv teknologi 2013, i perioden fra juli 2014 til december 2016.

Projektets formål er at videreudvikle en proces til genanvendelse af fosfor fra slamasker fra forbrænding af jernfældet spildevandsslam. I processen genanvendes askens fosfor som calciumfosfat og kan erstatte brugen af den begrænsede ressource fosfatsten. Processen, som kaldes Crystal-P processen, er en vådkemisk proces, hvor asken opløses i syre. Syreeks-traktet elektrolyseres, inden fosfatet udfældes i en reaktiv krystallisation.

Der er under projektet arbejdet målrettet på at reducere askens indhold af tungmetaller og metaller ved hjælp af elektrolyse. Derudover er der under den reaktive krystallisering arbejdet med at højne fosforudbyttet og renheden af slutproduktet. Restproduktet, som primært indeholder sand og jernoxider, er testet i byggemateriale som erstatning for cement i beton. Under hele projektet har der desuden været fokus på, at calciumfosfatproduktet kan overholde gødningsindustriens krav til renhed.

Projektet er gennemført af en projektgruppe med deltagelse af:

Anita Rye Ottosen	Rambøll Water, kemiingeniør og projektleder
Eric Antony Warnaars	Rambøll Water, civilingeniør
Lisbeth Ottosen	DTU-byg, professor
Pernille Erland Jensen	DTU-byg, lektor
Annemette Kappel	DTU-byg, PhD studerende
Haiyan Qu	SDU, lektor
Sven G. Sommer	SDU, professor
Yi Liu	SDU, Post Doc

Anita Rye Ottosen er projektleder og har skrevet rapporten. Kapitel 3, 4 og 6 er skrevet i i fællesskab med Pernille Erland Jensen fra DTU-byg. Kapitel 5 er skrevet i fællesskab med Lisbeth Ottosen og Annemette Kappel fra DTU-byg. Kapitel 7 og 8 er skrevet med input fra Haiyan Qu og Yi Liu fra SDU.

Ud over projektgruppen, består projektets faglige følgegruppe af:

Linda Bagge	Miljøstyrelsen, Jord og affald
Helle Kayerød	DANVA
Lars Stoumann Jensen	KU, Plante- og jordvidenskab
Gitte Holton Rubæk	AU, Jordbiologi og næringsstoffer
Dines Thornberg	Biofos
Peter Jørgensen	Biofos
Tore Hulgaard	Rambøll Energy

# Sammenfatning og konklusion

## Baggrund

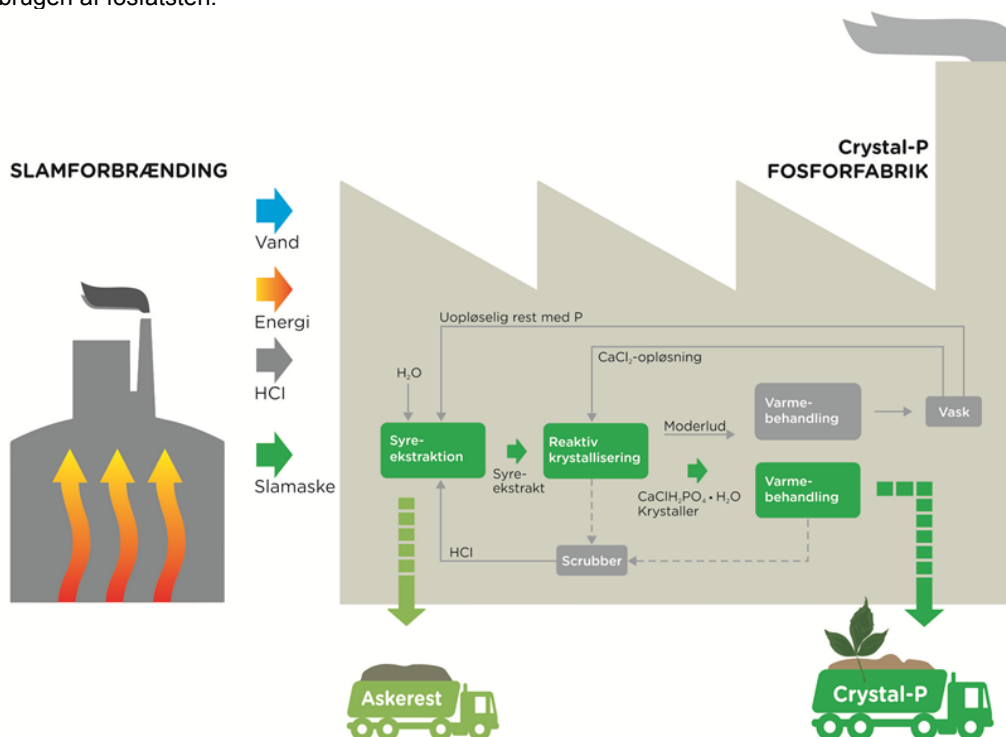
Fosfor er et livsnødvendigt næringsstof for mennesker, dyr og planter. Fosfor anvendes i store mængder i dyrefoder og plantegødning. Desuden tilsættes fosfor også i mindre mængder til fødevarer og industriprodukter. Fosfor er et grundstof, som ikke kan fremstilles syntetisk, men udvindes fra fosfatsten, som er en begrænset ressource. For at sikre, at fosforressourcerne (fosfatsten) ikke løber tør, er det vigtigt, at vi bliver bedre til at genanvende fosfor.

En nylig opgørelse (P-balance, 2015) har vist, at over 19% af det samlede fosfortab i Europa stammer fra spildevandsslam. Dette skyldes blandt andet, at en stor del af det europæiske spildevandsslam forbrændes. For at mindske fosfortabet er der et stort behov for teknologier til genanvendelse af fosfor fra aske fra monoforbrænding af slammaske – mange forskellige termiske og vådkemiske teknologier er allerede under udvikling. Fælles for teknologierne er, at det er en stor udfordring at udvikle en proces, som både er rentabel og samtidig fremstiller et eftertragtet produkt, som har en høj kvalitet af fosfor og et lavt indhold af urenheder.

En af processerne, som er under udvikling, er Crystal-P processen.

## Crystal-P processen

Processen er en vådkemisk proces, hvor slammaske (jernfældet) opløses i saltsyre og vand. Efter passende reaktionstid frafiltreres den syreopløselige rest, også kaldet "askerest". Ekstraktions-væsken, som indeholder opløst fosfor i form af fosforsyre og andre urenheder fra slamasken, blandes med en calciumchloridopløsning inden reaktiv krystallisation. Under den reaktive krystallisation ønskes udfældet  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller, som efter varmebehandling ved 150-350°C omdannes til calciumfosfat, som kan sælges til fosforindustrien og substituere brugen af fosfatsten.



Moderluden fra den reaktive krystallisering, som blandt andet indeholder jern- og aluminiums-fosfat, varmebehandles ved 350-400°C, hvormed jern- og aluminiumsfosfat omdannes til jern- og aluminiumoxider, (som er syreopløselige). Den varmebehandlede moderlud vaskes, hvormed calciumchlorid kan ledes retur til den reaktive krystallisering, samtidig med at den uopløselige rest, indeholdende fosfor, jernoxid og aluminiumoxid, ledes retur til syreekstraktionstrinnet. I syreekstraktionstrinnet opløses fosfor, mens jern- og aluminiumoxiderne fjernes med askeresten.

### **Projektformål**

Crystal-P processen er under et tidligere Miljøprojekt testet batchvis i laboratoriet, og det vides derfor, at de enkelte procestrin fungerer. Processen er ikke testet kontinuert, og det vides derfor ikke i hvilket omfang, det er muligt at recirkulere de enkelte strømme. Inden processen testes kontinuert i et pilotanlæg, ønsker Rambøll, SDU og DTU-byg at undersøge 3 konkrete problemstillinger, som kan være kritiske for processen:

1. Askerest: Kan askeresten anvendes som cementerstatning i beton? Dette ønskes undersøgt, da projektøkonomien vil blive forbedret ved at genanvende eller nyttiggøre askeresten frem for at deponere den.
2. Elektrodialyse: Kan jern- og aluminiumsindholdet i syreekstraktet reduceres ved elektrodialyse uden et nævneværdigt tab af fosfor? Dette ønskes undersøgt, da en reduktion af jern og aluminium i syreekstraktet vil øge processens fosforudbytte, og dermed kræve mindre recirkulering af fosfor.
3. Reaktiv krystallisering: Kan krystalstørrelsen i den reaktive krystallisering øges? Dette ønskes undersøgt, da større krystaller giver en bedre adskillelse af krystallerne og den urene moderlud og dermed også en højere renhed af Crystal-P produktet.

### **Projektresultater og hovedkonklusioner**

Crystal-P processen havde, som nævnt under projektformålet ovenfor, nogle udfordringer som projektgruppen ønskede at få undersøgt, inden processen evt. testes kontinuert i et pilotanlæg. Resultatet af undersøgelserne er meget positive, og det er projektgruppens vurdering, at processen har et stort potentiale og fremadrettet bør testes kontinuert i et pilotanlæg.

#### **Askerest**

Der er undersøgt, om vasket og tørret askerest kan anvendes som cementerstatning i beton ved at vurdere askerestens anvendelse med basis i støbning af mørtelprøver. Mørtelprøver anvendes oftest til vurdering af et materiales anvendelighed som cementerstatning i beton, specielt ved test af trykstyrke, fordi mørtelprøver kan produceres mere homogent end betonprøver. Mørtel består af cement, sand og vand. Beton har de samme grundelementer som mørtel, men i beton er der yderligere iblandet tilslagene sten og grus. Ud over trykstyrke er afbindingsforløbet (hærdetid) og bearbejdighed undersøgt samt askerestens evne som pigment.

Undersøgelsen viser lovende resultater for anvendelse af askerest som cementerstatning i beton. Afbindingsforløbet for mørtelprøver med askerest er sammenlignelig med afbindingsforløbet for mørtelprøver uden askerest. Bearbejdigheden er lidt reduceret i forhold til mørtelprøve uden askerest, men tilsættes formlen askerest i stedet for uformalet, er bearbejdigheden i et acceptabelt niveau. Trykstyrken for mørtelprøver tilsat askerest er ikke reduceret i forhold til trykstyrken for mørtelprøver uden askerest. Endelig giver mørtelprøver tilsat askerest en flot dybrød farve, som giver mulighed for, at den både kan anvendes til cementerstatning og pigment. De opnåede resultater er lovende i forhold til at anvende askerest i beton. Det bør dog bemærkes, at langtidseffekten af at blande askerest i mørtel/beton skal kortlæg-

ges, da askeresten både er sur og kan have et højt indhold af chlorid, hvis ikke den er vasket godt.

### **Elektrodialyse**

DTU-byg har igennem de seneste år arbejdet med elektrodialyse med det formål at fjerne tungmetaller fra slamaske. I tidligere forsøg med slamaske har elektrodialyseforsøg været udført på suspensioner af slamaske i vand eller syreekstrakter lavet med svovlsyre eller salpetersyre. Der har ikke tidligere været udført elektrodialyse på syreekstrakter lavet med saltsyre, og det har ligeledes ikke været undersøgt i hvilket omfang, det er muligt at fjerne jern og aluminium.

Undersøgelsen viste desværre, at det ikke er muligt at reducere indholdet af jern og aluminium fra syreekstraktet uden samtidigt at få et stort tab af fosfor. Elektrodialyse er derfor ikke anvendelig i Crystal-P processen.

### **Reaktiv krystallisering**

Der har tidligere været udført forsøg med reaktiv krystallisering i laboratoriet, men her har det ikke været muligt at få store krystaller, hvorfor det var vanskeligt at adskille moderluden fra krystallerne. Grundet den dårlige adskillelse fra moderluden, og at der under krystalliseringen udfældedes jern- og aluminiumsfosfat, var krystallernes renhed ikke god.

Der er i dette projekt lavet optimeringsforsøg med den reaktive krystallisering med det formål at skabe god krystalvækst. Da det ikke har været muligt at reducere jern- og aluminiumsindholdet i syreekstraktet med elektrodialyse, har der også været stor fokus på kun at udkrystallisere  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller og ikke andre fosforforbindelser som fx jern- og aluminiumsfosfat. Dette for at sikre, at krav til renhed af Crystal-P produktet kan overholdes.

Det er lykkedes at lave store  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller med en høj renhed. Der er lavet indledende forsøg med varmebehandling af krystallerne, som har vist, at der er stor sandsynlighed for, at Crystal-P produktet består af  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  krystaller.

### **Crystal-P produktet**

$\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne er analyseret, hvorefter der er beregnet, hvad der vil være af salte, metaller og tungmetaller i Crystal-P produktet, hvis det antages, at  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne omdannes til  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  under varmebehandlingen. Crystal-P produktet overholder uden problemer fosforindustriens minimumskrav, for at anvende Crystal-P produktet som erstatning for fosfatsten.

		<b>Krav Thermphos</b>	<b>Krav ICL Fertilizer</b>	<b>Crystal-P <math>\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7</math></b>
<b>Fosfor, P</b>	%	>10,9	>11	22,4
<b>Jern, Fe</b>	%	<1	<1,4	0,03
<b>Aluminium, Al</b>	%		<1,1	0,03
<b>Zink, Zn</b>	mg/kg	<100		8,6
<b>Kobber, Cu</b>	mg/kg	<500		4,2
<b>Cadmium, Cd</b>	mg/kg		<15	<0,02
<b>Nikkel, Ni</b>	mg/kg			1,4
<b>Krom, Cr</b>	mg/kg			0,3
<b>Bly, Pb</b>	mg/kg			1,6
<b>Kviksølv, Hg</b>	mg/kg			-
<b>Arsen, As</b>	mg/kg			1,5
<b>Barium, Ba</b>	mg/kg			14,3



# Summary and conclusion

## Background

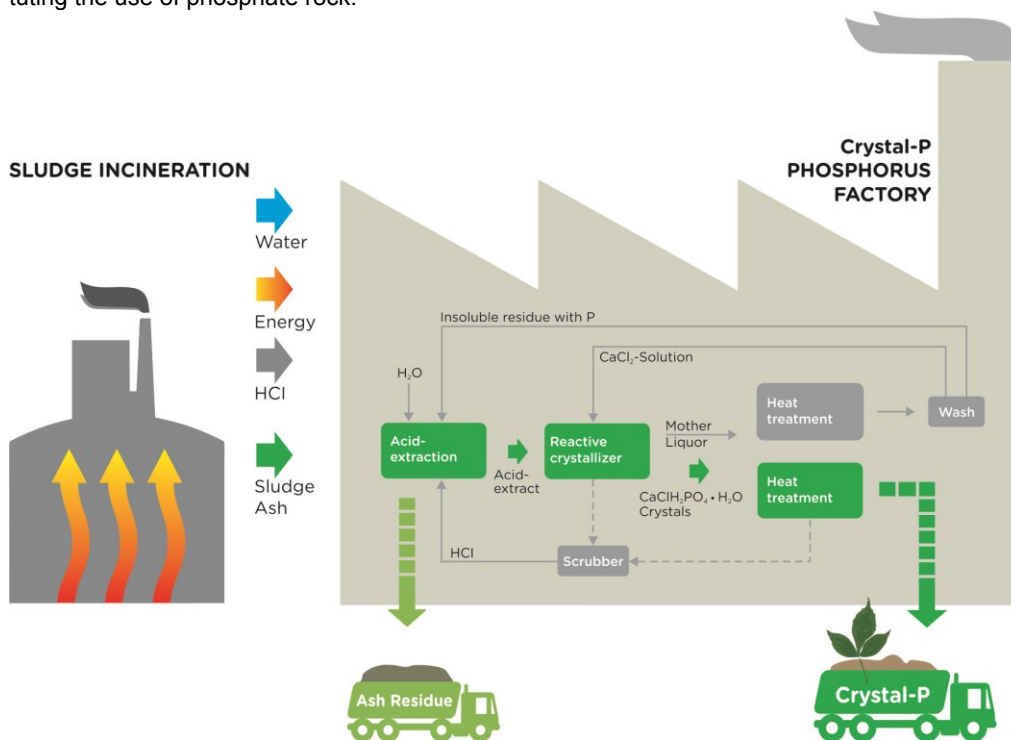
Phosphorus is a vital nutrient for humans, animals and plants. Phosphorus is used in large quantities in animal feed and plant fertilizer. It is also added to food and industrial products in smaller quantities. Phosphorus is an element that cannot be produced synthetically, and because phosphate rock is a limited resource - there is only one way for the world to ensure that the phosphorus resources do not run out and this is improving the recycling of phosphorus.

A recent study (P-balance, 2015) has shown that over 19% of the total phosphorus loss in Europe derives from sewage sludge. This is partly due to the incineration of a large part of the European sewage sludge. In order to reduce the loss of phosphorus, there is a great need for technologies to recycle phosphorus from the ashes from mono incineration of sludge ash, and various thermal and wet chemical technologies are under development. Common to all processes is that it is a big challenge to develop a process which is both profitable and at the same time produces a desirable product with a high quality of phosphorus and a low content of impurities.

One of the processes that are under development is the Crystal-P process.

## The Crystal-P process

The process is a wet chemical process in which ash from sludge (iron precipitate) is dissolved in hydrochloric acid and water. After an appropriate reaction time the acid insoluble residue called "ash residue" is filtered off. The extraction liquid which contains dissolved phosphorus in the form of phosphoric acid and other impurities from the sludge ash, is mixed with a calcium chloride solution before reactive crystallization. During the reactive crystallization  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals should be precipitated, and subsequently heat-treated at 150-350°C before conversion to calcium phosphate, which can be sold to the phosphorus industry, substituting the use of phosphate rock.



The mother lye from the reactive crystallization, which, among other substances, contains iron and aluminium phosphate, is heat-treated at 350-400°C during which process the iron and aluminium phosphate is converted to iron and aluminium oxides (which are acid-insoluble). The heat-treated mother lye is washed where after calcium chloride can be fed back to the reactive crystallization, while the insoluble residue containing phosphorus, iron oxide and aluminium oxide is returned to the acid extraction level where the phosphorus is dissolved, while the iron and aluminium oxides are removed with the ash residue.

### **Project purpose**

During a former Environmental Project the Crystal-P process was tested in batches in the laboratory, and the individual process steps are therefore known to work. The process is not tested continuously, and it is therefore not known to what extent it is possible to recycle the individual flows. Before the process is continuously tested in a pilot plant, Ramboll, SDU and DTU Civil Engineering wishes to examine 3 specific problems that, if they remain unsolved, may be critical to the process:

1. Ash residue: Is ash residue usable as a cement replacement in concrete? This should be investigated as the project economy will be improved by recycling or utilising the ash residue rather than deposit it.
2. Electrodialysis: Is it possible to reduce the iron and aluminium content of the acid extract by electrodialysis without a noticeable loss of phosphorus? This should be investigated as a reduction of iron and aluminium in the acid extract will increase yield of phosphorus in the process, and thus require less recycling of phosphorus.
3. Reactive crystallization: Can the crystal size in the reactive crystallization be increased? This should be investigated as larger crystals provide better separation of the crystals and the impure mother lye and thus also a higher purity of the Crystal-P product.

### **Project results and main conclusions**

As stated in the project purpose above, the Crystal-P process had some challenges which the project group wished to examine before a possible continuous test of the process in a pilot plant. The results of the studies are very positive, and the project group assesses that the process has a large potential and in the future should be continuously tested in a pilot plant.

#### ***Ash residue***

It has been studied whether washed and dried ash residue may be used as a cement replacement in concrete by evaluating the use of ash residue as basis in the casting of mortar samples. Mortar samples are most commonly used to evaluate the utility of a material as cement replacement in concrete, especially when testing compressive strength, because mortar samples can be produced more homogeneously than concrete samples. Mortar consists of cement, sand and water. Concrete has the same basic elements as mortar, but in concrete is further mixed aggregates and gravel. In addition to compressive strength, the portrayal pattern (hardening time) and the workability was tested as well as the suitability of the ash residue as a pigment.

The study shows promising results for the use of ash residue as a cement replacement in concrete. The portrayal pattern of mortar samples with ash residue is comparable to the portrayal pattern of mortar samples without ash residue. The workability is slightly reduced compared to mortar samples without ash residues, but if milled ash residue is added instead of unmilled, the workability has an acceptable level. The compressive strength of mortar samples with added ash residue is not reduced compared to the compressive strength of mortar samples without ash residue. Finally, mortar samples with ash residue have a fine deep red colour, which makes it usable both as cement replacement and pigment. The obtained results are encouraging as to the use of ash residue in concrete. However, it should be noted that long-term effect of mixing

ash residue in the mortar/concrete shall be studied as ash residue is both acidic and may have a high content of chloride, if not thoroughly washed.

### **Electrodialysis**

In recent years DTU Civil Engineering has worked with electrodialysis for the removal of heavy metals from waste products such as sludge ash. In previous trials with sludge ash, test with electrodialysis was performed on suspension of sludge ash in water or acid extracts made with sulfuric acid or nitric acid. There are no previous records of electrodialysis of acid extracts made with hydrochloric acid, and it has not been studied to what extent, removal of iron and aluminium is possible.

Unfortunately, the study showed that it is not possible to reduce the content of iron and aluminium from the acid extract without a considerable loss of phosphorus. The electrodialysis is therefore not applicable in the Crystal-P process.

### **Reactive crystallization**

Previously laboratory tests have been carried out with reactive crystallization, but it has not been possible to obtain large crystals, why it was difficult to separate the mother lye from the crystals. Due to the poor separation from the mother lye, and the precipitated of iron and aluminium phosphate in the crystallization process, the purity of the crystals was not good.

This project has comprised optimization tests with the reactive crystallization with the purpose of providing good crystal growth. As it has not been possible to reduce the content of iron and aluminium in the acid extract by electrodialysis, there has also been considerable focus on only crystallizing  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals, and no other phosphorus compounds such as iron and aluminium phosphate. This is to ensure that the requirements for purity of the Crystal-P product can be met.

Large  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals with a high purity have successfully been made. Preliminary tests with the heat treatment of the crystals have been carried out, and have shown a high probability of a crystal-P product consisting of  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  crystals.

### **Crystal-P product**

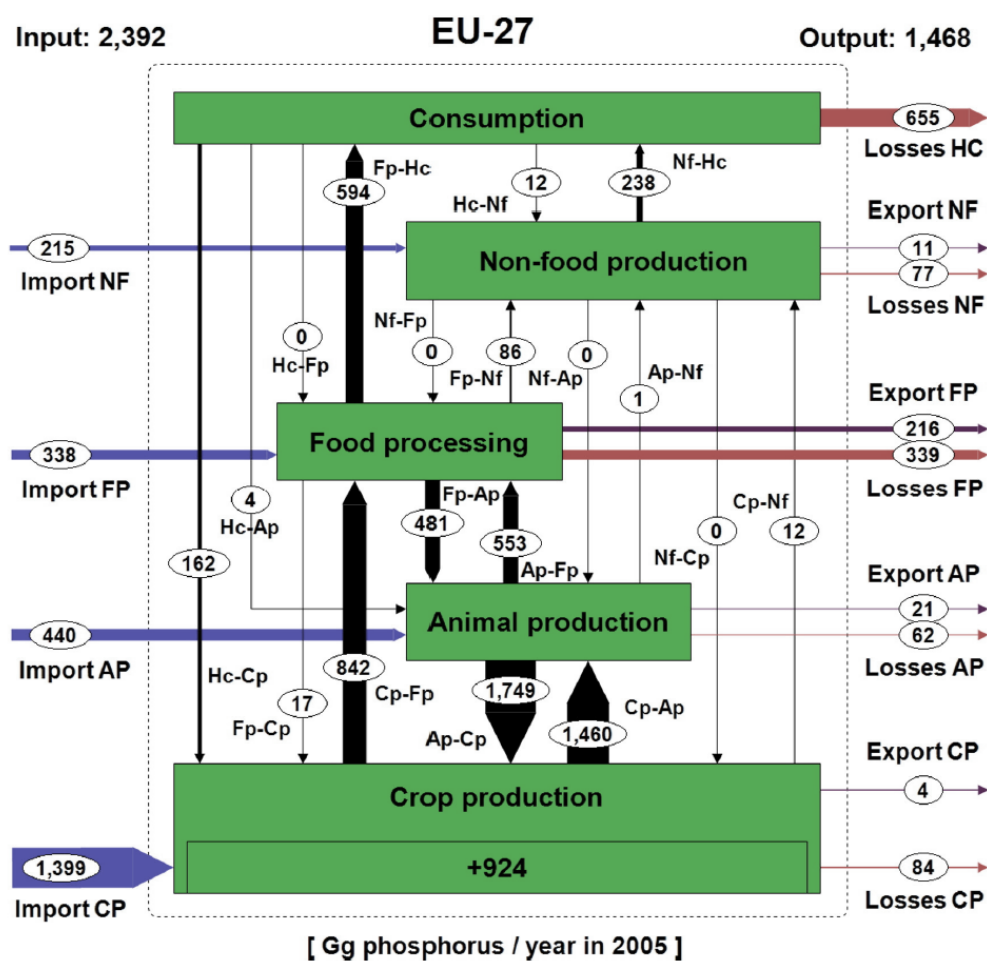
The  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals are analyzed, before calculations are carried out to establish the salts, metals and heavy metals in the Crystal-P product, if it is assumed that  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals are converted to  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  during the heat treatment. The Crystal-P product complies easily the minimum requirements of the phosphorus industry.

		Requirement Thermphos	Requirement ICL Fertilizer	Crystal-P $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
<b>Phosphorus, P</b>	%	>10.9	>11	22.4
<b>Iron, Fe</b>	%	<1	<1.4	0.03
<b>Aluminum, Al</b>	%		<1.1	0.03
<b>Zinc, Zn</b>	mg/kg	<100		8.6
<b>Copper, Cu</b>	mg/kg	<500		4.2
<b>Cadmium, Cd</b>	mg/kg		<15	<0.02
<b>Nickel, Ni</b>	mg/kg			1.4
<b>Chrome, Cr</b>	mg/kg			0.3
<b>Lead, Pb</b>	mg/kg			1.6
<b>Mercury, Hg</b>	mg/kg			-
<b>Arsenic, As</b>	mg/kg			1.5
<b>Barium, Ba</b>	mg/kg			14.3

# 1. Baggrund

Fosfor er et livsnødvendigt næringsstof for mennesker, dyr og planter. Fosfor anvendes derfor i store mængder i dyrefoder og plantegødning. Desuden tilsættes fosfor også i mindre mængder til fødevarer og industriprodukter.

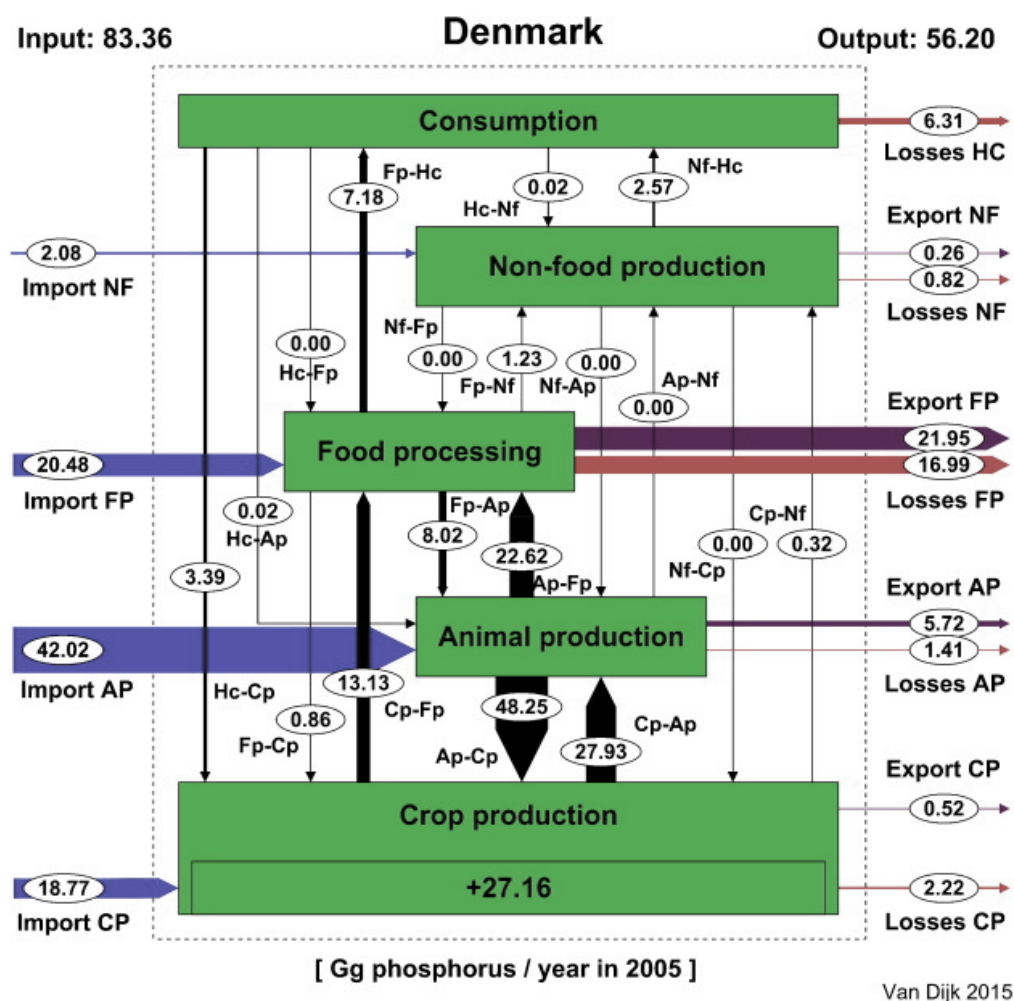
Fosfor udvindes fra fosforminer i form af fosfatsten (calciumfosfat). IFDC og USGS opgør løbende de globale fosforreserver. De seneste opgørelser viser, at der er 67 milliarder tons i reserveerne og over 300 milliarder tons som ressource (USGS 2014). Reserveopgørelsen ændrer sig over tid – ikke kun fordi der bliver forbrugt fosfatsten, men også fordi reserveerne vokser i takt med teknologiudvikling og stigning i fosforprisen. På baggrund af de kendte reserver i 2010 (65 milliarder tons), har IFS lavet en vurdering af, hvor mange år den kendte reserve forventes at holde. Alt efter antagelsen er det vurderet, at der er fosfor til mellem 49-250 år (IFS, 2010). Selv om fosfatstenens reserver opjusteres løbende, er der enighed om, at fosfor er en begrænset ressource. Da fosfor samtidigt er et grundstof, der ikke kan fremstilles syntetisk, er der kun én måde, hvorpå verden kan få fosforreserve til at række i længere tid – og det er ved at blive bedre til at genanvende fosfor og dermed mindske brugen af fosfatsten. I 2014 tilføjede EU af samme årsag fosfatsten til listen over de 20 råstoffer som har kritisk betydning for EU (list of Critical Raw Materials).



Figur 1 - Opgørelse over fosforbalancen i Europa (P-balance, 2015)

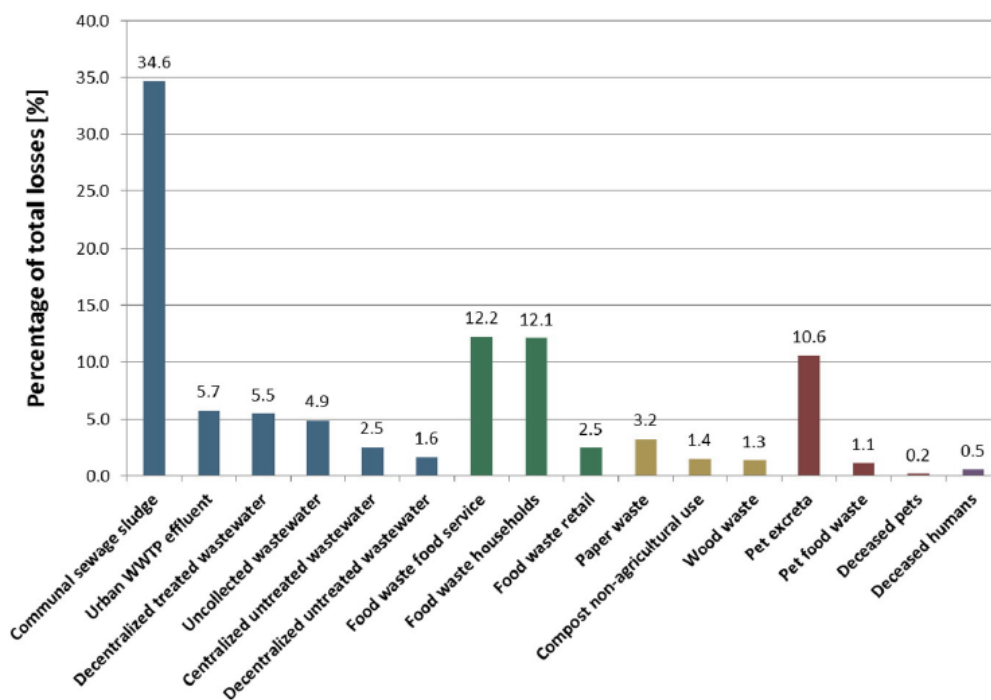
De største og mest fosforkoncentrerede kilder er husdyrgødning og spildevandsslam, men fosfor findes også i organisk affald fra husholdninger, servicevirksomheder samt kød- og benmel. Der er for nyligt lavet en fosforbalance over Europa (P-balance, 2015) som viser, at det kun er 49% af den importerede fosfor, der udnyttes eller eksporteres - resten tabes (se Figur 1). Samme undersøgelse har også udarbejdet en fosforbalance for Danmark, her ses det, at udnyttelsen af fosfor er større end i resten af Europa, da vi i Danmark udnytter 67% af den importerede fosfor (se Figur 2).

Det fremgår desuden af Figur 1, at det største fosfortab i Europa stammer fra "Consumption" – mens der i Danmark næsten ikke ses tab herfra. Artiklen (P-balance, 2015) har lavet en opgørelse over hvilke fraktioner, der bidrager til det store fosfortab fra "Consumption" (Figur 3). Det fremgår, at spildevandsslam er den største bidrager med hele 34,6%. Hvilket betyder, at 19% af det samlede fosfortab i Europa stammer fra spildevandsslam.



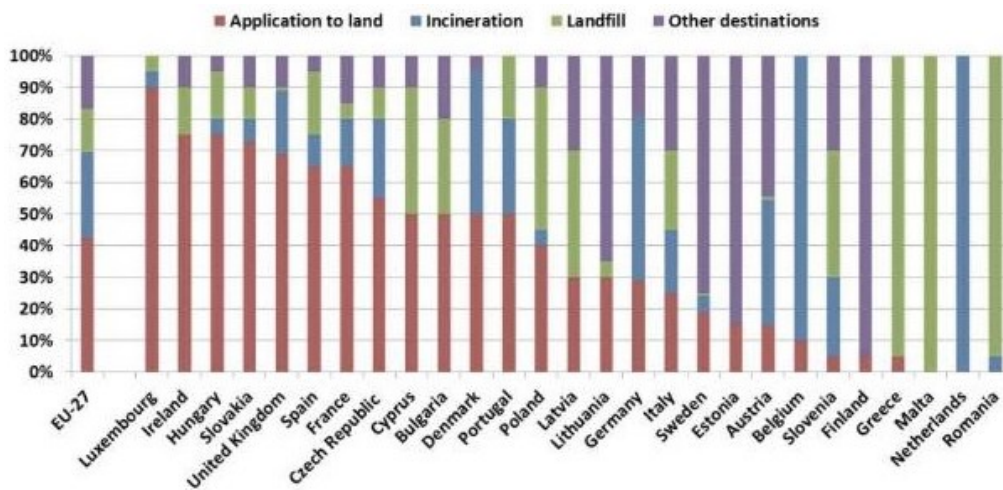
Figur 2 - Opgørelse over fosforbalancen i Danmark (P-Balance, 2015)

Der er stor forskel på, hvordan spildevandsslam udnyttes i Europa, hvilket fremgår af Figur 4, som er en opgørelse fra 2010 (P-REX, 2013). Nogle lande udnytter primært deres spildevandsslam på landbrugsjorden (fx Luxembourg og Irland), mens andre lande primært forbrænder (fx Tyskland, Belgien og Holland) eller deponerer (fx Malta, Grækenland og Romania) deres spildevandsslam.



Figur 3 - Opgørelse over fosfortab fra "Consumption" i Europa (P-balance, 2015)

Af Figur 4 fremgår det også, at vi i Danmark kun udnyttede 50% af vores spildevandsslam som biogødning på landbrugsjorden i 2010, mens omkring 45% blev forbrændt og 5% deponeret. I Danmark sender vi ikke længere så meget spildevandsslam til forbrænding i Tyskland som i 2010, men udnytter i stedet mere spildevandsslam som biogødning på landbrugsjorden. Af Miljøstyrelsens affaldsstatistik for 2015 (Affaldsstatistik, 2016) fremgår det at der i 2015 var 65% der gik til genanvendelse på landbrugsjorden, 6% blev komposteret og genanvendt på anden måde, 28% blev forbrændt og 1% deponeret. Nogle europæiske lande eller dele af landene (fx Holland, Schweiz og Tyskland) har i dag forbud mod at anvende spildevandsslam på landbrugsjorden.



Figur 4 - De enkelte europæiske landes håndtering af spildevandsslam (P-REX, 2013)

## Regeringens ressourcestrategi

Regeringens ressourcestrategi "Danmark uden affald – genanvend mere og forbrænd mindre", som indeholder et afsnit specifikt om bedre udnyttelse af fosfor i spildevandsslam.

*Mål for spildevandsslam:*

*I 2018 genanvendes 80% af fosfor fra spildevandsslam ved udnyttelse af fosfor i aske fra slamforbrænding til gødning eller ved udspreddning på landbrugsjord.*

*I dag genanvendes 50-55% af slammet.*

Initiativerne, som skal være medvirkende til at ovenstående mål opnås, omhandler 1) tilskud til udvikling, test og demonstration af teknologier til udvinding af fosfor fra spildevandsslam, samt 2) at der laves opfølgning på livscyklus og samfundsøkonomisk analyse af krav til behandling af spildevandsslam, så indholdet af fosfor i fx aske fra afbrænding af spildevandsslam udnyttes bedst muligt.

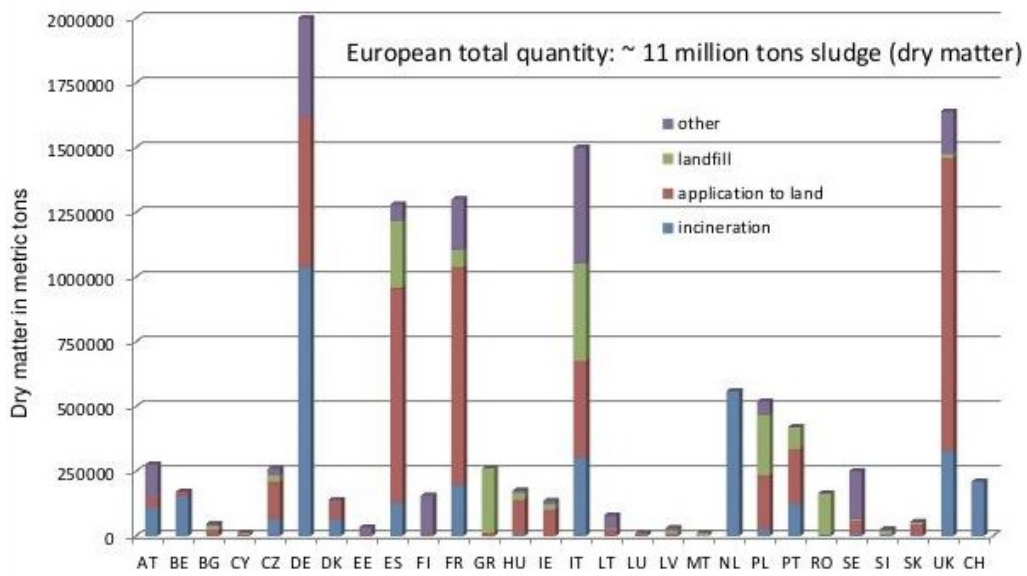
Hvis ovenstående ikke er muligt, skal der i stedet etableres "fosforbanker" til særskilt deponering af aske fra forbrænding af spildevandsslam, indtil den rette teknologi til genanvendelse af fosfor er tilgængelig.

Det spildevandsslam, som i Danmark ikke anvendes på landbrugsjorden i dag, kommer hovedsageligt fra Lynetten, Avedøre og Lundtofte rensesanlæg, da de alle tørrer og forbrænder deres spildevandsslam. Der er desuden rensesanlæg (fx Bjergmarken i Roskilde, Randers og Aalborg), som tørrer deres slam, inden det samforbrændes hos fx Aalborg Portland (dog er der enkelte af rensesanlæggene, som afsætter det tørrede spildevandsslam til landbrugsjorden, hvis det er muligt). Hvis spildevandsslammet samforbrændes hos fx Aalborg Portland, mistes fosforen for altid, og det samme er tilfældet, hvis aske anvendes i byggematerialer som fx beton. Hvis slamasken i stedet deponeres på et særskilt deponi, vil det fungere som en fosforbank, hvor man til enhver tid kan udvinde fosforen, når der er adgang til en rentabel teknologi.

Slamaske fra forbrænding af spildevandsslam fra 3 af BIOFOSs rensningsanlæg, er i adskillige år blevet deponeret på et særskilt deponi, som i dag råder over 190.000 tons slamaske fra forbrændingslinien på Lynetten Renssanlæg og 80.000 tons slamaske fra forbrændingslinien på Avedøre Renssanlæg, og med et P-indhold på omkring 6-8% vurderer BIOFOS, at der er omkring 18-20.000 tons fosfor i deres fosforbank (Biofos, 2015).

Ud over den danske mængde slamaske, som produceres og lægges på deponi, er der store mængder slamaske i Europa (og verden). Det fremgår af Figur 5, som er en opgørelse fra 2010, at Tyskland forbrændte lidt over 1 million tons spildevandsslam (tørstofbaseret) i 2010, hvilket alene er 8 gange så meget spildevandsslam, som der er i Danmark. Det fremgår ikke af opgørelsen, om spildevandsslammet monoforbrændes eller samforbrændes.

Behovet for en teknologi til genanvendelse af fosfor fra slamaske er stor, og mange forskellige termiske og vådkemiske teknologier er under udvikling. Blandt andet er der et stort EU projekt i gang (P-REX), hvor 2 termiske (ASH DEC og Mephrec) og to vådkemiske teknologier (Ecophos og Leachphos) testes på forskellige niveauer. Fælles for processerne til genanvendelse af fosfor fra slamaske er, at det med de lave fosforpriser er en stor udfordring at udvikle en proces, som både er rentabel og fremstiller et eftertragtet produkt med en høj kvalitet af fosfor og et lavt indhold af urenheder (tungmetaller og metaller).



Figur 5 - Mængder af Europæisk spildevandsslam i 2010, samt anvendelse (P-REX, 2013)



## 2. Processen

Ved genanvendelse af fosfor fra slamaske kan man enten fremstille sit eget gødningsprodukt eller et produkt, som man videresælger til fosforindustrien. I fosforindustrien findes der to forskellige typer af fosforfabrikker, som begge anvender fosfatsten til fremstilling af fosforprodukter. Den ene, som også er den mest almindelige, er en vådkemiske proces, hvor fosfatsten ekstraheres i svovlsyre (fx ICL Fertilizers). Den anden type, som er mere ualmindelig, er en termisk produktion af elementært fosfor fra fosfatsten (fx Thermphos<sup>1</sup>).

Fosforindustrien har for år tilbage givet udtryk for, at de har større interesse i et calciumfosfatprodukt frem for andre typer af fosfatprodukter. Fordelen ved et calciumfosfatprodukt er, at det kan indgå direkte i deres produktion og dermed anvendes til fremstilling af mange forskellige fosfatprodukter – både til gødning, foder og industri.

I Tabel 1 ses to fosforfabrikkers krav til renheden af et calciumfosfatprodukt. De to fabrikker repræsenterer hver især en termisk og en våd kemisk teknologi, men har i det store hele samme krav. Begge processer kræver et højt indhold af fosfor samt et lavt indhold af jern – derudover er den termiske proces følsomhed overfor kobber og zink, mens den våd kemiske er følsomhed overfor aluminium.

Tabel 1 - Fosforindustriernes krav til et calciumfosfatprodukt

		Thermphos <sup>1</sup> (termisk)	ICL Fertilizers (våd kemisk)
Fosfor-P	%	>10,9	>11
Jern-Fe	%	<1	<1,4
Aluminium-Al	%		<1,1
Kobber-Cu	mg/kg TS	<500	
Zink-Zn	mg/kg TS	<100	
Cadmium-Cd	mg/kg TS		<15
Vandindhold	%		<5

### 2.1 Processens historie

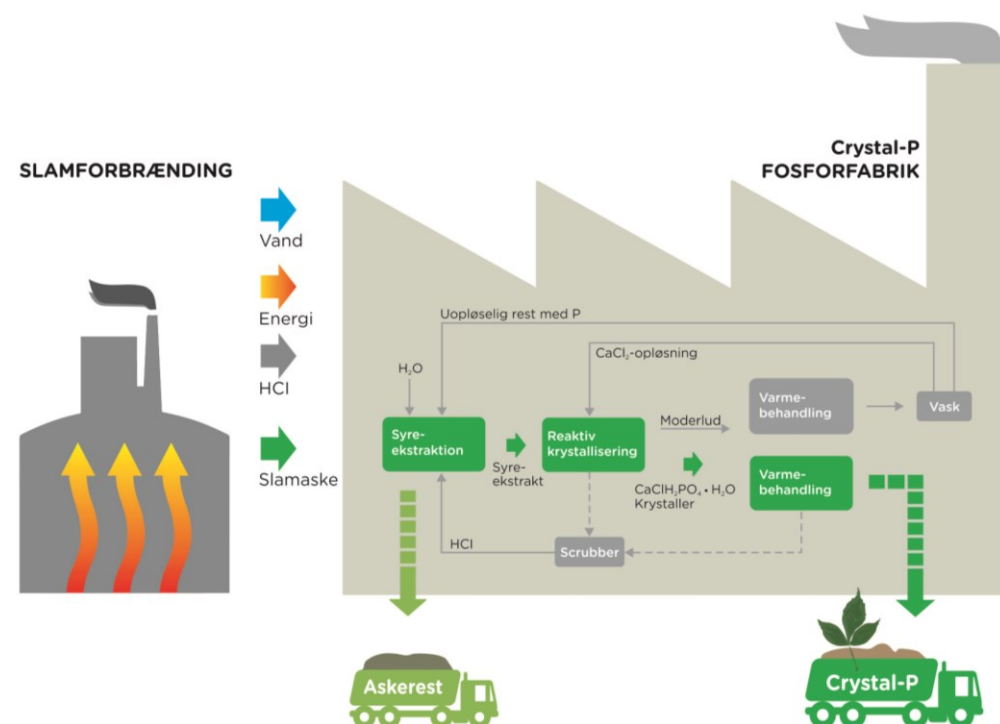
Under et tidligere Miljøprojekt støttet af Miljøstyrelsen (MST, 2015), har Ekokem (tidligere NORD og Kommunekemi) udviklet en vådkemisk proces til udvinding af calciumfosfat fra slamaske fra jernfældet spildevandsslam. Processen er illustreret på Figur 6.

Processen er en vådkemisk proces, hvor slamaske opløses i saltsyre og vand. Efter passende reaktionstid frafiltreres den syreopløselige rest, også kaldet "askerest". Ekstraktionsvæsken, som indeholder opløst fosfor i form af fosforsyre og andre urenheder fra slamasken, blandes med en calciumchloridopløsning inden reaktiv krystallisation. Med den reaktive krystallisation ønskes udfældet  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller, som efter varmebehandling ved 150-350°C omdannes til et calciumfosfatprodukt, som kan sælges til fosforindustrien og substituere brugen af fosfatsten.

Moderluden fra den reaktive krystallisering, som blandt andet indeholder jern- og aluminiums-fosfat, varmebehandles ved 350-400°C hvormed jern- og aluminiumsfosfat omdannes til jern- og aluminiumoxider, (som er syreopløselige). Den varmebehandlede moderlud vaskes, hvormed calciumchlorid kan ledes retur til den reaktive krystallisering, samtidig med at den

<sup>1</sup> Thermphos gik konkurs i 2012

uopløselige rest, indeholdende fosfor, jernoxid og aluminiumoxid, ledes retur til syreekstraktionstrinnet. I syreekstraktionstrinnet opløses fosfor, mens jern- og aluminiumoxiderne fjernes med askeresten.



Figur 6 - Crystal-P fosforfabrikken med eksterne og interne strømme

I Miljøprojektet (MST, 2015) blev de enkelte procestrin testet batchvis i laboratoriet, og det vides derfor, at de enkelte trin fungerer. Processen er ikke testet kontinuert, så det vides ikke, om det er muligt at recirkulere de forskellige strømme. Under laboratoriearbejdet blev der observeret nogle udfordringer med processen, som bør løses, inden processen testes kontinuert i et pilotanlæg. Hvis ikke udfordringerne, (som er nævnt nedenfor), løses, kan det påvirke produktets renhed samt processens økonomi.

### Genanvendelse eller nyttiggørelse af askerest → reducerer procesudgifterne

Hver gang 1 tons slammaske genanvendes i processen, vil der blive produceret i nærheden af 0,5 tons tørt askerest (omkring 1 tons med tørstof på 50%). Det vil derfor have stor betydning for processens økonomi, hvorvidt askeresten skal deponeres til flere hundrede kroner eller kan genanvendes/nyttiggøres.

### Reducere jern- og aluminiumindholdet → øget fosforudbytte

Slamasken har et højt indhold af jern og aluminium, som forefindes som fosfater eller oxider. Det tidligere arbejde har vist, at det meste af slamaskens jern- og aluminiumoxid fjernes med askeresten i syreekstraktionen, mens en stor del af jern- og aluminiumsfosfatet går i opløsning. Jo højere indhold af opløst jern og aluminium i syreekstraktet, jo større risiko for u hensigtsmæssig udfældning af jern- og aluminiumsfosfat, med mindre den reaktive krystallisering styres, så der ikke sker udfældning af jern- og aluminiumsfosfat. Dette vil dog medføre et lavere fosforudbytte i den reaktive krystallisering og dermed et større behov for at recirkulere fosfor med moderluden.

### Øge krystalstørrelsen → højere produktrenhed

For at kunne fremstille rene  $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller, er det vigtigt, at der sker en god adskillelse af  $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne og moderluden, som indeholder urenheder. Jo større krystaller, jo mere af den urene moderlud kan frafiltreres fra krystallerne.

Det tidligere arbejde har vist, at det er svært at få store  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller, hvorfor der ses en del urenheder fra moderluden efter varmebehandling af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne. Øges krystalstørrelsen, vil renheden af calciumfosfatproduktet også øges.

## 2.2 Videreudvikling af processen

I starten af 2013 valgte Ekokem at nedlægge deres udviklingsafdeling og alt arbejde med genanvendelse af fosfor fra slammaske. Rambøll (med Anita Rye Ottosen - Ekokem's tidligere projektleder), SDU og DTU-byg besluttede at gå sammen om at løse de under afsnit 2.1 beskrevne procesudfordringer. Projektgruppen har samtidigt navngivet processen "Crystal-P processen" og calciumfosfatproduktet "Crystal-P".

DTU-byg har i mange år arbejdet med genanvendelse af affaldsprodukter som eksempelvis slammaske i byggematerialer. DTU-byg står blandt andet bag udviklingsområdet ZeroWaste Byg, hvor der arbejdes målrettet på at reducere affaldsmængderne ved at genanvende og nyttiggøre affaldet i byggematerialer. I dette projekt vil DTU-byg undersøge mulighederne for at genanvende askeresten i byggematerialer ved at erstatte cement i beton med askeresten (kapitel 5).

DTU-byg har også mange års erfaring med at fjerne tungmetaller fra affaldsstrømme via elektrodialyse. Senest har DTU-byg arbejdet med at fjerne tungmetaller fra slammaske (DTU-byg, 2015a). I projektet vil DTU-byg undersøge, om de kan reducere indholdet af jern og aluminium i syreekstraktet ved hjælp af elektrodialyse – uden nævneværdigt tab af fosfor (kapitel 4 og 6).

SDU har nogle af verdens førende eksperter indenfor krystallisering og vil i deres nye krystalliseringslaboratorium arbejde med den reaktive krystallisering med det formål at undersøge, hvordan størrelsen af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne kan øges, og dermed også renheden af Crystal-P produktet (kapitel 7 og 8).

# 3. Analyser

Under projektet er der foretaget analyser af DTU-byg og eksternt af akkrediteret laboratorium (Ekokem).

## Ekokem

Slamaskens indhold af Cr(VI) er analyseret efter SM 1992, Nr. 3500-Cr.D.

For de resterende parametre er slamasken oplukket (HNO<sub>3</sub> efter DS/EN 15587-2:2003 modificeret) inden yderligere analyse. Chlorid er analyseret efter DS/EN ISO 15587-2:2003 + DS 239:1984, mens de resterende parametre (salte, metaller, tungmetaller) er analyseret efter DS/EN 15587-2:2003 + DS/ISO 17294:2005.

## DTU-byg

Det totale indhold af de forskellige parametre er analyseret på ICP-OES Varian 720-ES, software version: 1.1.0. efter oplukning i henhold til DS 259.

Glødetab er bestemt ved glødning af tør slamaske i muffelovn ved 550°C i 1 time.

Vandopløselighed er bestemt ved at blande 100 g tør slamaske med 500 ml destilleret vand i 2 min, sedimentere i 10 min og filtrere igennem et VWR filterpapir, 413 5-13 µm. Proceduren er gentaget tre gange, hvorefter det resterende faste stof er tørret i ovn ved 105°C natten over og derefter vejjet.

Elektrisk ledningsevne er analyseret med elektrode efter sammenblanding af 5 g slamaske og 12,5 ml destilleret vand, efterfulgt af omrøring i 30 min og sedimentering i 20 min.

pH er analyseret med en Radiometer pH elektrode i destilleret vand eller 1M KCl ved et vand/tørstof forhold på 5 og efter én times omrøring.

Kornstørrelsesfordeling er bestemt ved analyse af tør slamaske i laserdiffraktometer Mastersizer 2000.

## 3.1 Analyse af slamaske fra Avedøre Renseanlæg

I projektet er der arbejdet med slamaske fra Avedøre Renseanlæg. Der er i alt udtaget 12 stk. 10 l spande tør slamaske fra slamforbrændingsanlægget den 17. juli 2014.

Slamasken er analyseret af DTU-byg (Tabel 3) samt sendt til analyse hos Ekokem (Tabel 2). DTU-byg har desuden lavet en analyse af kornstørrelsesfordelingen, som vises på Figur 7.

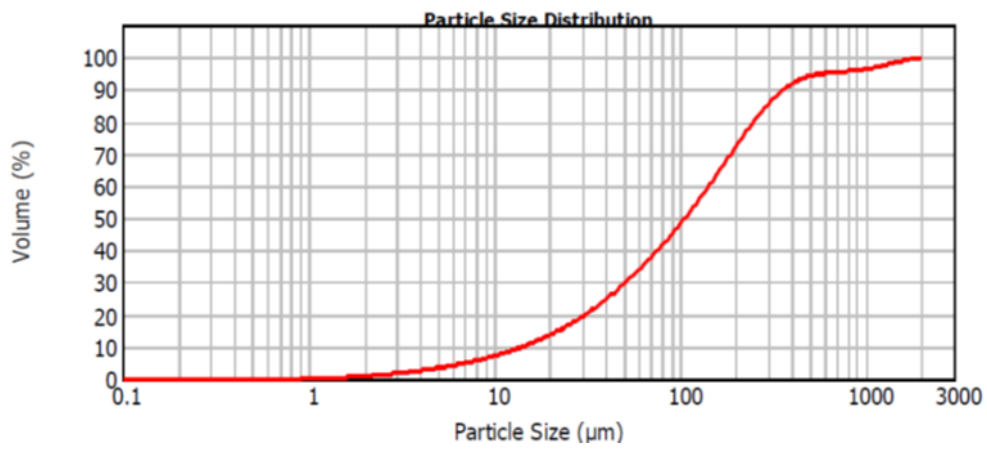
Der ses forskel på analyseresultaterne fra Ekokem (Tabel 2) og DTU (Tabel 3). Indholdet af fosfor varierer fra 5,7 til 9,4%. Indholdet af jern varierer fra 1,4 til 7,2%. Hvis der sammenlignes med tidligere analyser af slamasken fra Avedøre, så er det resultaterne udført af DTU-byg, der er mest realistiske. Et jernindhold på 1,4% er urealistisk og må anses som en fejl. Den ene af de to chloridanalyser fra Ekokem er fjernet, da resultatet viste et indhold på 258.600 mg/kg TS, hvilket ligeledes må antages at være en fejlanalyse.

Tabel 2 - Analyser, udført eksternt af Ekokem, med gennemsnit og standardafvigelse af 2 prøver med undtagelse af Cl (for hvilken den første analyse er kasseret som fejlbehæftet), Cr(VI) som er analyseret i én prøve og Hg som er målt i 3 prøver 1

		Slamaske Ekokem analyser		Metode
		Gennem- snit	Std. - afvigelse	
<b>Total-P</b>	mg/kg TS	57.195	2.468	DS/EN ISO 15587-2: 2003 mod.+DS/ISO 17294:2005
<b>Ca</b>	mg/kg TS	145.950	1.485	
<b>Fe</b>	mg/kg TS	14.210	2.107	
<b>Al</b>	mg/kg TS	29.260	3.818	
<b>Mg</b>	mg/kg TS	17.395	163	
<b>Cl</b>	mg/kg TS	13.190	NA	DS/EN ISO 15587-2: 2003 mod.+DS 239:1984
<b>K</b>	mg/kg TS	9.067	1.170	DS/EN ISO 15587-2: 2003 mod.+DS/ISO 17294:2005
<b>Na</b>	mg/kg TS	4.007	123	
<b>Zn</b>	mg/kg TS	2.621	170	
<b>Cu</b>	mg/kg TS	935	7	
<b>Ba</b>	mg/kg TS	756	6	
<b>Pb</b>	mg/kg TS	155	6	
<b>As</b>	mg/kg TS	16	1	
<b>Cd</b>	mg/kg TS	3	0	
<b>Ni</b>	mg/kg TS	86	6	
<b>Cr</b>	mg/kg TS	84	1	
<b>Cr(VI)</b>	mg/kg TS	0,6	NA	SM 1992, Nr. 3500 – Cr. D
<b>Hg</b>	mg/kg TS	1,2	0,1	DS/EN ISO 15587-2: 2003 mod.+DS/ISO 17294:2005

Tabel 3 - Analyser, udført af DTU-byg, med gennemsnit og standardafvigelse af 10 prøver med undtagelse af As og Mn, som er målt i 3 prøver, samt Na som er målt i 9 prøver

		Slamaske DTU-byg analyser	
		Gennem- snit	Std.- afvigelse
<b>Total-P</b>	mg/kg TS	94.285	15.092
<b>Ca</b>	mg/kg TS	148.551	23.705
<b>Fe</b>	mg/kg TS	72.412	12.331
<b>Al</b>	mg/kg TS	28.460	4.763
<b>Mg</b>	mg/kg TS	13.510	2.895
<b>Cl (vandopl.)</b>	mg/kg TS	75	2
<b>K</b>	mg/kg TS	5.298	575
<b>Na</b>	mg/kg TS	2.073	233
<b>Zn</b>	mg/kg TS	2.347	460
<b>Cu</b>	mg/kg TS	681	87
<b>Ba</b>	mg/kg TS	589	57
<b>Pb</b>	mg/kg TS	132	20
<b>As</b>	mg/kg TS	2	4
<b>Cd</b>	mg/kg TS	2	1
<b>Ni</b>	mg/kg TS	52	9
<b>Cr</b>	mg/kg TS	45	5
<b>Se</b>	mg/kg TS	6	5
<b>Mn</b>	mg/kg TS	635	91
<b>Glødetab</b>	%	0,25	0,02
<b>Vandopløselighed</b>	%	1,4	NA
<b>Ledningsevne</b>	mS/cm	2,7	0,0
<b>pH (i destilleret vand)</b>		8,3	0,1
<b>pH (i 1M KCl)</b>		10,0	0,0



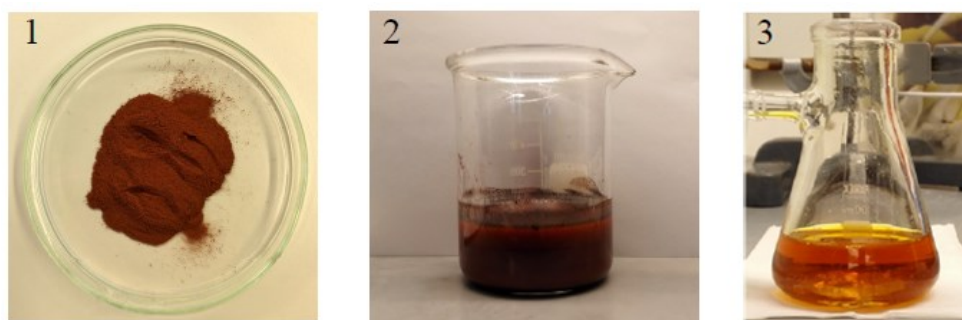
Figur 7 - Askens kornstørrelsesfordeling

## 4. Syreekstraktion

Første trin i Crystal-P processen er syreekstraktion, hvor slamasken opløses i saltsyre og vand. Dette trin er et vigtigt procestrin, da mængden af  $H^+$  ioner og  $H_2O$  er afgørende for hvilke af slamaskens indholdsstoffer, der går i opløsning.

Fra det tidligere arbejde (se afsnit 2.1) med slamaske fra Avedøre vides, at hvis der anvendes tilstrækkeligt med saltsyre, kan ~95% af askens fosfor opløses, men samtidig opløses også 35% af jernet. Tilsættes der i stedet et lille underskud af saltsyre, så der kun opløses ~80% af askens fosfor, vil kun 15% af jernet gå i opløsning. Til de tidligere forsøg er der anvendt slamaske fra Avedøre med et P-indhold på 11-13%, samt et jernindhold på 76 g/kg aske. Forsøgene viste desuden, at der opløses stort set lige meget aluminium uanset mængden af saltsyre.

Det er vigtigt at undersøge, om den nye slamaske fra Avedøre opfører sig på samme måde som tidligere samt at undersøge, hvor meget saltsyre og vand, der skal tilsættes for at fremstille to forskellige syreekstrakter – et stærkt syreekstrakt, hvor der opløses meget fosfor og jern samt et svagere syreekstrakt, hvor der opløses mindre fosfor og jern.



Figur 8 - Slamaske (tv), syreekstraktion (midt) og syreekstrakt (th)

De to syreekstrakter skal anvendes til forsøg med elektrodialyse og reaktiv krystallisering.

### 4.1 Undersøgelse af optimal syreekstraktion

Der er lavet en serie af 10 syreekstraktioner, hvor 100 g slamaske er blandet med saltsyre og DI-vand (demineraliseret vand). Mængden af saltsyre og DI-vand varierer i de 10 syreekstraktioner (forsøg 1-10 i Tabel 4). Der er desuden medtaget et ekstra forsøg (forsøg 11 i Tabel 4), da denne syreekstraktion anvendes i kapitel 7.

Alle blandingsforholdene kan ses i Tabel 4, mens massebalancer og yderligere forsøgsresultater for forsøg 1-10 fremgår af Tabel 5-7 og Figur 9-11.

I forsøg 1-10 er massebalancerne for P, Al og Fe beregnet ved at dividere slutmængden (indhold i syreekstrakt + askerest) med startmængden (indhold i slamaske) og gange med 100%. Det fremgår af resultaterne (Tabel 5), at der er stor forskel på, hvor gode massebalancerne er. Massebalancerne for fosfor er gode (mellem 98-119%), mens de for jern og aluminium er dårligere, da jern ligger mellem 150-168% og aluminium mellem 116-127%. Dette er ikke nødvendigvis et udtryk for fejl, men skyldes formentligt, at syreekstraktionen med saltsyre er mere effektiv til at opløse slamaskens indhold af jern og aluminium end den syreoplukning (DS259 med  $HNO_3$ ), som er anvendt til bestemmelse af indholdet i slamasken.

Tabel 4 - Blandingsforholdene af de forskellige syreekstraktioner

Forsøg nr.	Slamaske (g)	DI-vand (ml)	HCl, 37% (ml)	Molforhold (mol H <sup>+</sup> /mol P)	Syreekstrakt nr.
1	100	100	200	5,6	
2	100	130	170	4,8	
3	100	150	150	4,2	
4	100	160	140	3,9	
5	100	170	130	3,6	A (stærk)
6	100	180	120	3,4	
7	100	190	110	3,1	
8	100	200	100	2,8	B (svag)
9	100	230	70	2,0	
10	100	250	50	1,4	
11	100	170	83	-	C (svag)

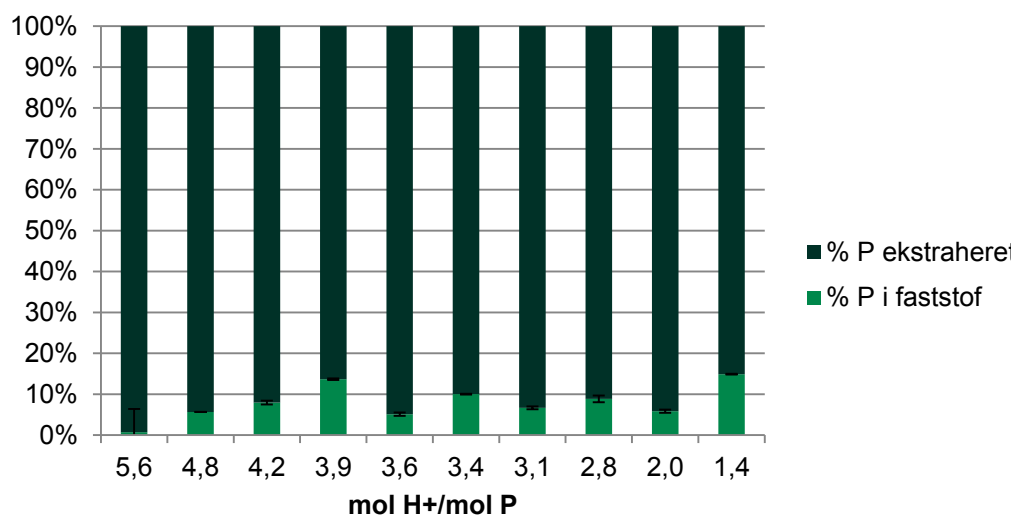
Tabel 5 - Massebalance for P, Fe og Al beregnet som ((slutmængde/startmængde)\*100%)

Forsøg nr.	Massebalancer (%)		
	P	Fe	Al
1	108	160	121
2	105	168	122
3	105	168	119
4	99	168	121
5	101	165	117
6	105	166	120
7	100	157	119
8	98	158	116
9	108	156	122
10	119	150	127

I de efterfølgende Figur 9 – Figur 11 er det vist, hvor mange % det har været muligt at ekstrahere (sum af opløst i "syreekstrakt" + "syreekstrakt bundet til askeresten" efter filtrering og før vask af askerest) af henholdsvis P, Fe og Al i de 10 forsøg.

### Ekstraktion af fosfor

Forventeligt opnås bedst ekstraktion af fosfor i det første forsøg, hvor der er anvendt mest saltsyre.

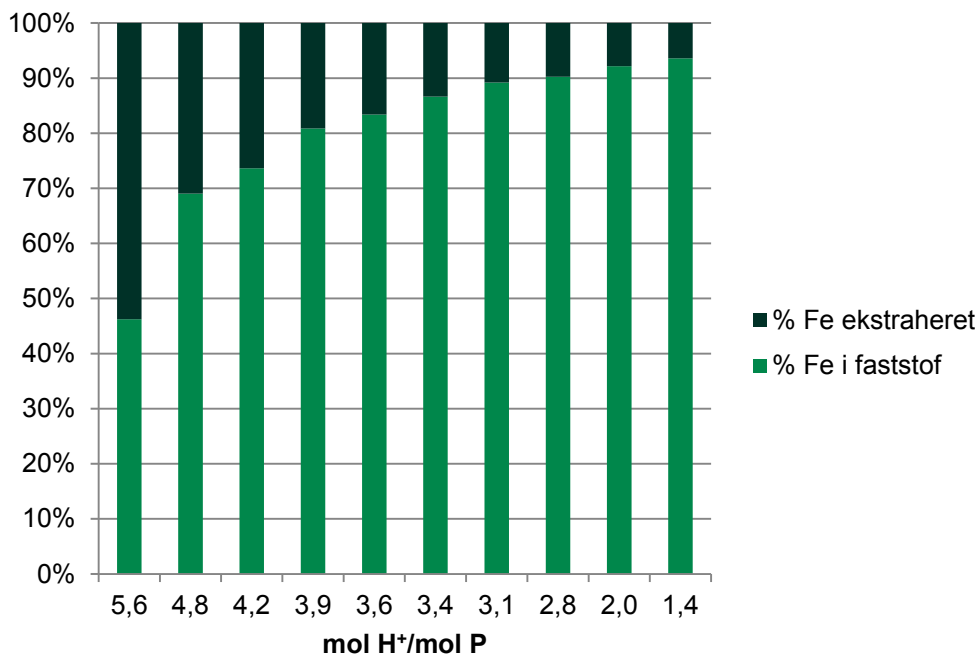


Figur 9 - Andel P, der er ekstraheret i % som funktion af mængde syre pr. mængde P i asken (start-koncentration 130.000 mg P/kg)



### Ekstraktion af jern

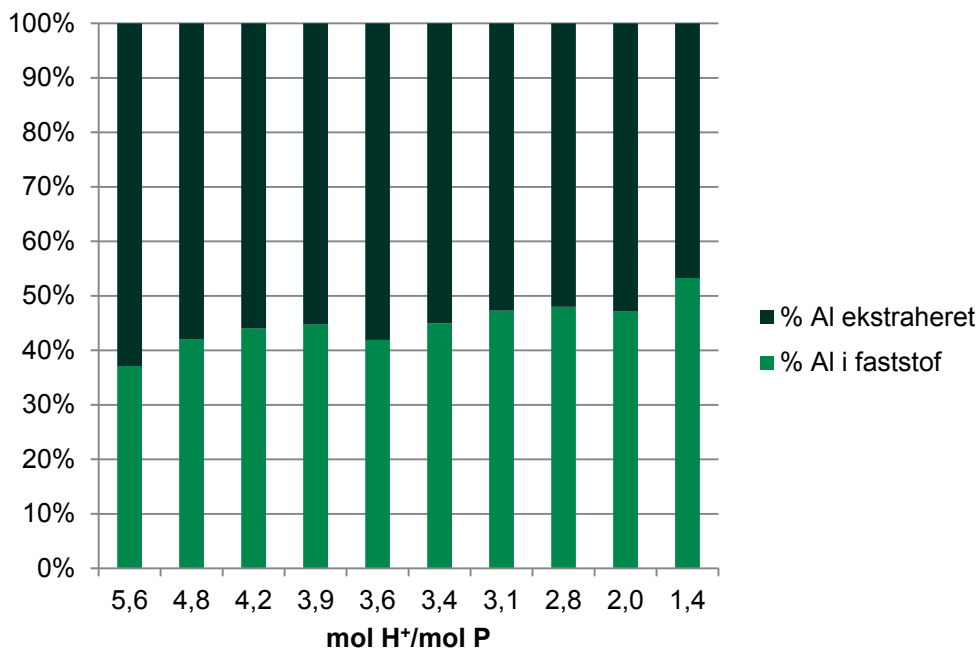
Forventelig ses, at jo mere saltsyre der anvendes, jo mere jern opløses – i værste fald opløses over 50% af slamaskens jern, mens der i bedste fald kun opløses 8%.



Figur 10 - Andel Fe der er ekstraheret i % som funktion af mængde syre pr. mængde Fe i asken (startkoncentration 87.750 mg Fe/kg)

### Ekstraktion af aluminium

Forventeligt opløses der næsten lige meget aluminium i alle forsøg – dog en lille smule mere ved anvendelse af mere saltsyre.



Figur 11 - Andel Al der er ekstraheret i % som funktion af mængde syre pr. mængde Al i asken (startkoncentration 34.468 mg Al/kg)

## Valg af syreekstraktion

På baggrund af de ovenstående resultater blev det besluttet at arbejde videre med det stærke syreekstrakt fra forsøg 5 (kaldes herefter syreekstraktion A), og det svage syreekstrakt fra forsøg 8 (kaldes herefter syreekstraktion B) – for at få to syreekstrakter med forskelliger jernindhold. I Kapitel 7, anvendes forsøg 11 som svagt syreekstrakt i stedet for forsøg 8 (kaldes herefter syreekstrakt C). Det ses af resultaterne i Tabel 6, at der er over dobbelt så meget jern ekstraheret i syreekstraktion A som i syreekstraktion B, mens indholdet af fosfor og aluminium er næsten identiske. Der er ikke lavet massebalance for syreekstraktion C. Hvis indholdet af jern volder problemer i den videre proces, kan det være nødvendigt at anvende syreekstraktion B, selv om der ekstraheres lidt mindre fosfor i denne ekstraktion.

Tabel 6 - Oversigt over de to udvalgte ekstraktioner

Syreekstraktion nr.	Syrestyrke	Ekstraheret		
		P (%)	Fe (%)	Al (%)
A	Stærk	95	18	58
B	Svag	91	8	52

### 4.1.1 Syreekstraktion A (stærk)

Der er fremstillet en portion syreekstraktion A, som efterfølgende er anvendt til forsøg med elektrodialyse (Kapitel 6).

250 g slamaske er blandet med 325 ml HCl (37%) og 425 ml DI-vand. Blandingen er omrystet i 10 minutter og derefter filtreret gennem et glasfiberfilter (2,7 µm). Herefter er den våde askerest skyllet med 524 ml DI-vand og filtreret gennem glasfiberfiltret. Dette er gentaget 20 gange, til der samlet set er anvendt 5 kg slamaske og produceret 12.145 ml syreekstrakt A. I alt er der 6.273 g våd askerest inden skylning og 5.263 g våd askerest efter skylning, svarende til 2.588 g tørstof.

Tabel 7 - Analyser af syreekstrakt, vasket askerest og vaskevand

	Syreekstrakt (mg/l)	Vasket askerest (mg/kg TS)	Vaskevand (mg/l)
P	32.389	10.452	6.814
Ca	37.034	13.007	9.161
Fe	9.638	76.587	3.089
Al	6.896	15.287	1.459
As	1	1,3	0,4
Ba	3,2	1.028	0,3
Cd	0,3	0,2	0,1
Cr	1,4	62	1,2
Cl	188.887	44.598	-
Cu	188	423	46
K	1.081	3.658	217
Mg	3.981	3.642	803
Mn	225	303	54
Na	792	1.304	-
Ni	2,1	68	1,5
Pb	8,2	55	7,6
Zn	369	1.998	89

Ud fra massebalancen er der beregnet, hvor mange % af de forskellige parametre (nævnt i Tabel 7), der ender i henholdsvis syreekstrakt, vasket askerest og vaskevandet (Tabel 8).

Tabel 8 - Fordelingen af de enkelte parametre beregnet på baggrund af slutmængden

	% af slutmængde i syreekstrakt	% af slutmængde i vasket askerest	% af slutmængde i vaskevand
<b>P</b>	81	11	8
<b>Ca</b>	79	11	10
<b>Fe</b>	23	74	4
<b>Al</b>	50	45	5
<b>As</b>	58	31	11
<b>Ba</b>	1	99	0
<b>Cd</b>	69	19	11
<b>Cr</b>	5	93	2
<b>Cu</b>	49	45	6
<b>K</b>	40	56	4
<b>Mg</b>	68	26	7
<b>Mn</b>	60	33	7
<b>Na</b>	60	40	0
<b>Ni</b>	7	91	2
<b>Pb</b>	24	65	11
<b>Zn</b>	30	67	4

På baggrund af startmasserne (indhold i slamasken) og slutmasserne (indhold i syreekstrakt, vasket askerest og vaskevand) kan massebalancerne beregnes ((slutmasse/startmasse) \*100%) – se resultaterne i Tabel 9. For fosfor, jern og aluminium ses samme billede som tidligere - fosfor kan genfindes med tæt på 100%, mens der findes væsentligt mere jern og aluminium efter syreekstraktionen. Dette skyldes som tidligere nævnt ikke nødvendigvis fejl, men at det er muligt at lave en væsentligt bedre syreoplukning under syreekstraktionen end ved en DS259 oplukning, som anvendes, når slamasken analyseres.

Tabel 9 - Massebalancen ((slutmængde/startmængde)\*100%)

	Massebalance (%)
<b>P</b>	103
<b>Ca</b>	77
<b>Fe</b>	143
<b>Al</b>	119
<b>As</b>	211
<b>Ba</b>	176
<b>Cd</b>	52
<b>Cr</b>	149
<b>Cu</b>	137
<b>K</b>	124
<b>Mg</b>	106
<b>Mn</b>	144
<b>Na</b>	156
<b>Ni</b>	144
<b>Pb</b>	64
<b>Zn</b>	128

#### 4.1.2 Syreekstraktion B (svag)

Der er fremstillet en portion syreekstraktion B, som efterfølgende er anvendt til forsøg med elektrodialyse (Kapitel 6). Samlet set er 1 kg slamaske blandet med 1 l HCl (37%) og 2 l DI-vand. Blandingen er omrystet i 10 minutter og derefter filtreret gennem glasfiber filter (2,7µm).

I Tabel 10 er vist indholdet i syreekstraktet, samt hvor meget der ud fra massebalancen er ekstraheret til syreekstrakt.

Tabel 10 - Analyser af syreekstrakt fra syreekstraktion B

Syreekstraktion B (svag)		
	Syreekstrakt (mg/l)	% af slutmængde i syreekstrakt
<b>P</b>	21087	67
<b>Ca</b>	29030	59
<b>Fe</b>	3475	14
<b>Al</b>	5251	55
<b>As</b>	1,1	100
<b>Ba</b>	0,1	0
<b>Cd</b>	0,2	30
<b>Cr</b>	0,66	4
<b>Cl</b>	144.646	-
<b>Cu</b>	72	32
<b>K</b>	806	46
<b>Mg</b>	2657	59
<b>Mn</b>	134	63
<b>Na</b>	-	68
<b>Ni</b>	1,0	6
<b>Zn</b>	214	27
<b>Pb</b>	5,2	12

# 5. Askerest

Askeresten fra syreekstraktionen kan betragtes som en ny sekundær ressource. I dette kapitel er muligheden for at anvende vasket og tørret askerest som cementerstatning og samtidig pigmentering af beton undersøgt. Til sammenligning er medtaget resultater fra et parallelt projekt, hvor en tilsvarende undersøgelse er foretaget med slamaske fra Avedøre Rensningsanlæg.

## 5.1 Erfaringer med slamaske som cementerstatning i beton

Slamaske kan anvendes i beton, hvis betonen opfylder kravene i standarden DS 481, men slamasken kan kun anvendes som "øvrige andre tilsætninger" og ikke som flyveaske, da slamaske ikke er omfattet af DS/EN 450.

Der findes en del litteratur, som omhandler anvendelse af slamaske som delvis cementerstatning, og denne sammenfattes i (Donatello, 2013), (Cyr et al., 2007) og (Lynn et al., 2015). Skal slamasken anvendes som delvis cementerstatning, bør den have puzzolanske egenskaber. Puzzolaner er ikke bindemidler i sig selv, men de er i stand til at reagere med  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  og danne stabile reaktionsprodukter af hydratiserede calciumsilikater (Nielsen, 2008). Donatello testede ved forskellige standardprocedurer den puzzolane aktivitet af en enkelt type slamaske og nåede frem til helt modvisende resultater (Donatello, 2009). Med den ene metode var konklusionen, at slamasken udviste gode puzzolane egenskaber, mens resultatet med en anden metode var, at slamasken ikke havde puzzolane egenskaber. Overordnet stiller Donatello spørgsmålstegn ved, om slamaske kan markedsføres som et puzzolant materiale (Donatello, 2009).

Litteraturen giver ikke et entydigt billede af slamaskens indflydelse på betons egenskaber, hvilket til dels kan tillægges forskellige slamaskers varierende karakteristika (Chang et al., 2010). Monzo et al. fandt, at slamaske reducerer bearbejdigheden af frisk mørtel og forlænger afbindingstiden for cement (Monzo et al., 2003), og disse konklusioner bakkes op af (Chang et al., 2010). Et af problemerne er, at askepartiklerne er delvist porøse og vandsugende (Chang et al. 2010). Det betyder, at det er vanskeligt at styre den altafgørende vandmængde, som er tilgængelig for cemenhydratiseringen. Er vandmængden ikke som planlagt, får betonen ikke de ønskede egenskaber. En anden gennemgående konklusion er, at slamaske som delvis cementerstatning reducerer betonens trykstyrke.

Donatello og Chang et al. fandt begge, at formaling af slamaske til meget fine partikler øgede den puzzolane egenskab (Donatello, 2009) (Chang et al., 2010). Donatello demonstrerede, at slamasken var en dårlig erstatning for cement, medmindre den blev formalet til en middelpartikelstørrelse på 10  $\mu\text{m}$ . Med formalet slamaske kunne mere end 20% cementerstatning dog ikke anbefales (Donatello, 2009). DTU-byg viste, at ved at anvende 5% formalet slamaske som cementerstatning kunne mørtelprøver opnå en højere trykstyrke end den tilsvarende mørtelprøve uden slamaske (DTU-byg, 2013).

Modsat anvendelse af slamaske i mørtel og beton, er der udført meget få undersøgelser med restprodukter fra syreekstraktion af slamaske. Donatello og Freeman-Pask undersøgte den mulige anvendelse af restproduktet efter syreekstraktion med  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (Donatello, 2010), og DTU-byg undersøgte anvendelsen af et restprodukt fremkommet ved opslemning af slamaske i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og elektrodialytisk separation (DTU-byg, 2015a). Begge disse restprodukter er karakteriseret ved en stor mængde af gipskrystaller, og resultaterne kan derfor ikke overføres til den

aktuelle askerest, som er fremkommet ved syreekstraktion med HCl, og derfor ikke indeholder gipskrystaller.

## 5.2 Fremgangsmåde og metoder

Til vurdering af et materiales anvendelighed som cementerstatning i beton er det oftest mørtelprøver, som støbes og styrketestes. Mørtel består af cement, sand og vand. Beton har de samme grundelementer som mørtel, men i beton er der yderligere iblandet tilslagene sten og grus. Mørtelprøver anvendes til tests af trykstyrken, fordi mørtelprøverne kan produceres mere homogene. I dette kapitel vurderes askerestens anvendelse i beton med basis i støbning af mørtelprøver. Undersøgelsen består primært af en evaluering af slamaskens og askerestens indflydelse på den friske mørtels egenskaber (hærdetid og bearbejdelighed) og den hærdede betons egenskaber (trykstyrke). Desuden vurderes askerestens kvaliteter som pigment.

### Askerest

Til forsøgene er fremstillet en askerest, som er vasket og tørret ved at blande 250 g slamaske (Avedøre) med 325 ml saltsyre (37%) og 425 ml DI-vand. Efter 10 min reaktionstid er blandingen filtreret, og mens askeresten endnu er i tragten, er den vasket med 425 ml DI-vand. Den vaskede askerest er herefter tørret i varmeskab ved 50°C i 24 timer.

### Mørtelrecepter

Til fremstilling af mørtelprøver er anvendt cement CEM II/A-LL52 (med et indhold af maksimalt 20% kalkfiller), sand (0-4 mm) og DI-vand. Den anvendte cementtype blev valgt på grund af indholdet af kalkfiller, som er et skridt mod reduktion af CO<sub>2</sub> emissionen fra klinkerproduktionen.

Grundrecepten for mørtelprøverne er 450 g cement, 1.350 g sand og 225 g DI-vand, som således er recepten for referenceprøven. I mørtelprøverne med slamaske og askerest, blev 90 g cement erstattet med 90 g slamaske/askerest, hvilket svarer til en 20% cementerstatning. Mængderne af sand og vand er uændrede, og blanderecepten er således 360 g cement, 225 g DI-vand, 1.350 g sand og 90 g slamaske/askerest.

Tabel 11 - Mørtelopskrifter

	Cement (g)	DI-vand (g)	Sand (g)	Askerest/slamaske (g)
Reference	450	225	1.350	0
Askerest	360	225	1.350	90
Slamaske	360	225	1.350	90

Askerest og slamaske blev testet både med den oprindelige partikelstørrelse og formalet til mindre partikelstørrelser. Tidligere forsøg har vist, at det giver højere trykstyrke af mørtelprøver, hvis der tilsættes formalet slamaske i stedet for uformalet slamaske. Ligeledes har farveintensiteten for mørtelprøver med formalet slamaske vist sig mere kraftige end ved anvendelse af uformalet slamaske (Kappel, 2015). Askerest og slamaske blev formalet i en Vibrating Cup Mill PULVERISSETTE 9 i forskellige tidsintervaller: 10 sek., 30 sek., 3 min, 6 min og 10 min. Der blev udført kornkurvebestemmelse med laserdiffraktion. Tabel 12 viser nummereringen af de støbte mørtelprøver i forhold til formalingstid. Prøve 1 er referenceprøve uden tilsætning af askerest/slamaske. Prøve 2 har fået tilsat uformalet askerest/slamaske. Prøve 3-7 har fået tilsat formalet askerest/slamaske.

Tabel 12 - Nummerering af mørtelblandingerne, samt formalingstid

Mørtel-prøve nr.	1 (ref.)	2	3	4	5	6	7
Askerest	Ingen	0 sek	10 sek	30 sek	3 min	6 min	10 min
Slamaske	Ingen	0 sek	10 sek	30 sek	3 min	6 min	10 min

### Den friske betons egenskaber

Et afbindingsforløb beskriver, hvor lang tid det tager cementen at udføre faseskifte, og afbindingsforløbet findes i dette projekt ved anvendelse af Automatic Vicat CE350. Den danske standard DS/EN 196-3 + A1 bruges til at bestemme cementens afbindingstid. En Vicat måling er baseret på at nedsænke en nål i prøven, hvorefter man måler nålens penetreringsdybde som funktion af tiden. I takt med at prøven afbinder, kan nålen ikke længere nå bunden, og afbindingsforløbet kan beskrives. Den indledende afbindingstid defineres som det tidspunkt, hvor nålen er  $6 \pm 3$  mm fra bunden. Den endelige afbindingstid er det tidspunkt (afrundet til nærmeste 15 min), hvor nålen kun når 0,5 mm ned i prøven.

Bearbejdelighed for mørtel udtrykkes af flowtallet, som findes ved, at mørtelprøven er fyldt ensartet ned i en konisk form (50 mm høj, indre diameter top 70 mm og bund 100 mm). Form og mørtelprøve står på et faldbord. Formen fjernes, og med et håndtag løftes bordpladen langsomt 2 cm og falder tilbage til udgangspositionen. Dette gentages 15 gange med hastigheden 1 gang pr. sekund. Under denne procedure flyder mørtelprøven ud. Flowværdien findes ved at måle diameteren af mørtelprøven to steder vinkelret på hinanden (middelværdien angives).

For hver mørtel recept er der lavet en stor portion mørtel, som er testet to gange lige efter hinanden, hvilket betyder, at selvom testene blev udført umiddelbart efter hinanden, har mørtelen i den anden test stået i blandeskålen nogle minutter længere. Flowværdien er diameteren for den anden test som flowtallet (såfremt forskellen er mindre end 10%).

### Den hærdede betons egenskaber

Fra overskudsmørtlen fra bearbejdelighedsvurderingen blev der støbt mørtelprøver til vurdering af askernes betydning for den støbte mørtels farve. Disse prøver blev støbt i 100 x 100 x 30 mm forme (indvendige mål) med glat overflade.

Til måling af mørtelprøvernes trykstyrke blev de overordnede procedurer fra DS/EN 196-1 fulgt. Formen bestod af tre horisontale kamre, så tre ens prismen (40 x 40 x 160 mm) blev støbt med hver blanding. Afformningen blev foretaget efter 24 timer, hvorefter mørtelprismen hærkede horisontalt i vandbad i 27 døgn. De 28 døgn gamle prøver blev delt i to på midten (i trykmaskinen), hvorefter trykstyrken blev målt for hver af de to dele, hvilket betyder, at der i alt laves en 6 gange bestemmelse af trykstyrken for hver mørtelblanding.

## 5.3 Analyse af askerest, slammaske og cement

Askeresten, som er anvendt i dette kapitel, er fremstillet ud fra slammaske modtaget fra Avedøre den 17. juli 2014 (se afsnit 3.1). En analyse af askeresten kan ses i de efterfølgende tabeller. Slamasken fra Avedøre Renseanlæg, som er anvendt i dette kapitel, er fra en tidligere batch – og dens indhold fremgår ligeledes af de efterfølgende tabeller.

Tabel 13 - Indholdet (% af TS) i slamaske, askerest, og cement, analyseret med XRF

	Slamaske (%)	Askerest (%)	Cement (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,31	6,99	4,91
CaO	20,99	3,78	65,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,73	20,0	5,43
K <sub>2</sub> O	1,69	1,93	0,81
MgO	2,32	1,18	0,53
MnO	0,09	0,01	0,04
Na <sub>2</sub> O	1,2	2,7	<0,67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,62	2,98	0,23
Si <sub>2</sub> O	18,61	36,4	20,1
SO <sub>3</sub>	1,92	0,77	4,74
TiO <sub>2</sub>	0,88	1,55	0,35
SUM	92,36	78,29	103,26

Tabel 14 - Analyse af slamaske og askerest, de første er analyseret hos DTU-byg, de sidste 3 analyser hos Ekokem

	Slamaske (mg/kg TS)	Askerest (mg/kg TS)
pH	9,29	1,94
Total-P	12.600 ± 3.160	14.400 ± 266
Ca	124.000 ± 3.980	17.400 ± 89
Fe	74.300 ± 1.300	76.800 ± 2.490
Al	32.000 ± 678	17.700 ± 3.850
Mg	16.000 ± 371	4.150 ± 103
K	6.140 ± 153	4.130 ± 58,8
Na	3.440 ± 104	1.480 ± 50,6
Zn	2.100 ± 52,8	1.890 ± 52,9
Cu	590 ± 20,4	359 ± 11,4
Ba	724 ± 23,3	1.410 ± 25
Pb	172 ± 4,89	234 ± 7,67
As	9,59 ± 1,05	0,42 ± 2,67
Cd	2,77 ± 0,08	0,43 ± 0,04
Ni	60,9 ± 1,8	71,7 ± 1,36
Cr	40,2 ± 1,17	61,3 ± 1,38
Mn	688 ± 12,9	285 ± 6,71
Se	6,16 ± 3,15	7,31 ± 1,35
Cr(VI)	0,5	2,4
Hg	4,33	7,73
Hg (vandopl.)	<0,001	0,128

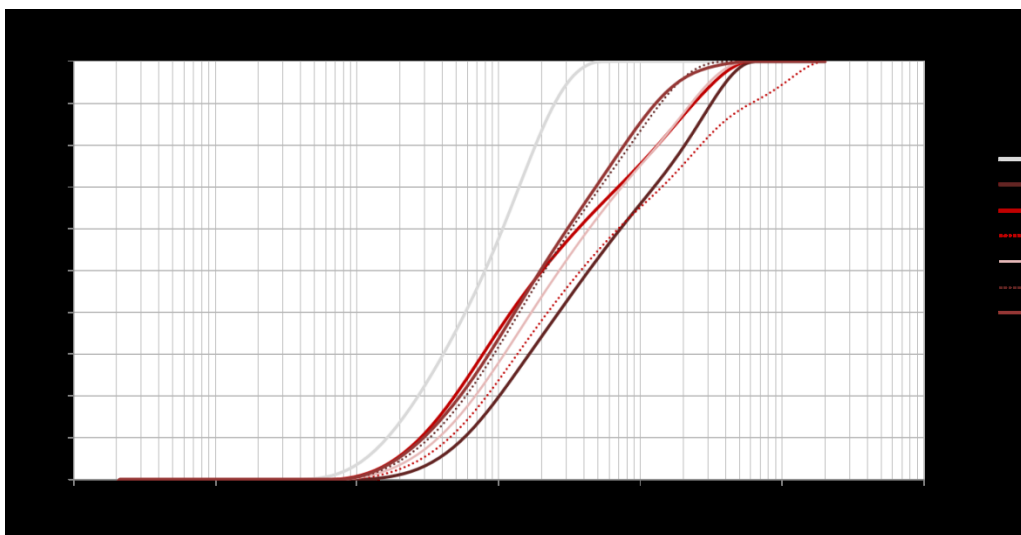
Det ses af resultaterne i Tabel 14, at askeresten har et højt restindhold af fosfor, hvilket kan tyde på at der ikke har været en effektiv syrevask, og/eller at askeresten ikke er vasket effektivt nok.

## 5.4 Resultater

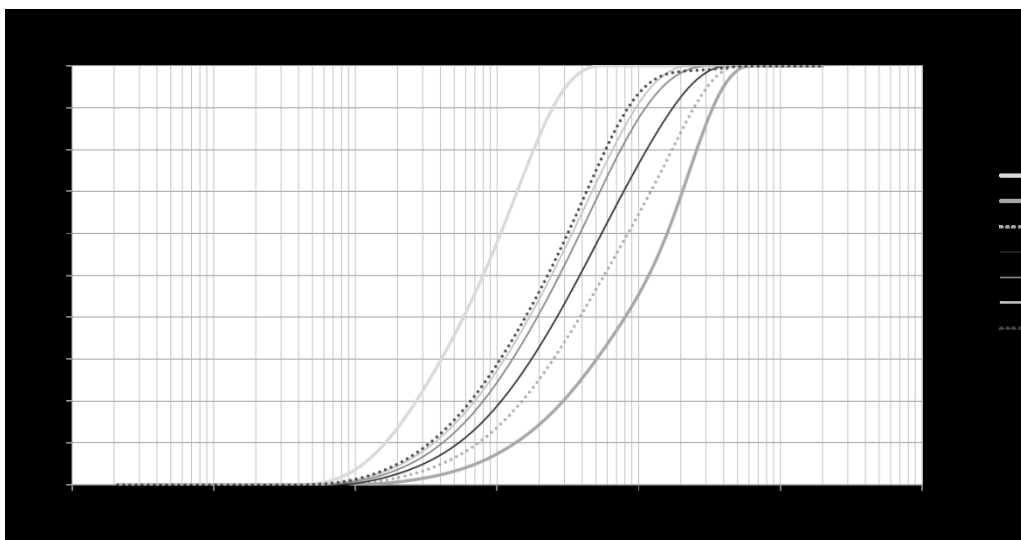
### 5.4.1 Sammenhæng mellem formaling og kornstørrelsesfordeling

På Figur 12 og 13 ses sammenhæng mellem formaling og kornstørrelsesfordeling for henholdsvis askerest og slamaske. På figurerne ses også kornkurven for referencemørtlen (Nr. 1).





Figur 12 - Kornkurver for referencemørtel (Nr. 1), uformalet askerest (Nr. 2) og askerest formalet i forskellige tidsintervaller (Nr. 3-7)



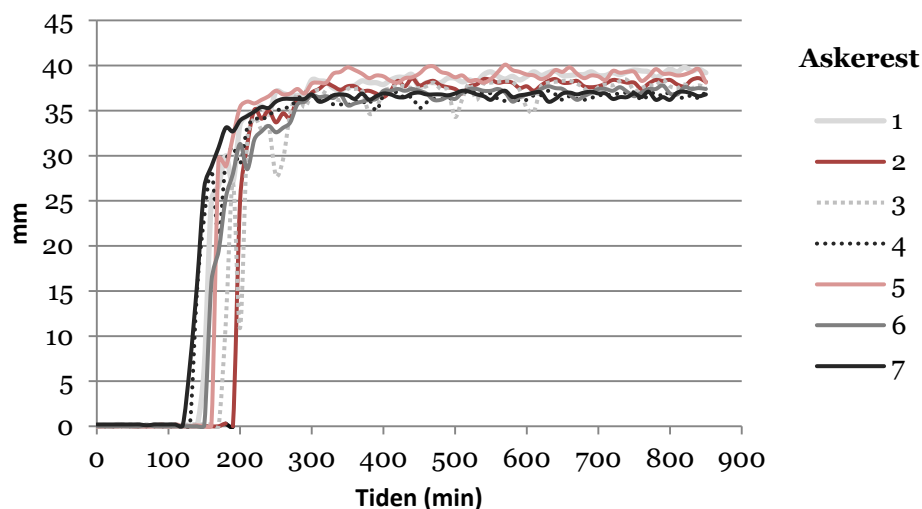
Figur 13 - Kornkurve for referencemørtel (Nr. 1), uformalet slammaske (Nr. 2) og slammaske formalet i forskellige tidsintervaller (Nr. 3-7)

Selv ved den længste formalingstid (Nr. 7) var partikelstørrelsen i både askerest og slammaske større end partikelstørrelsen i referencemørtlen. Sammenlignes de to kornkurver for henholdsvis askerest og slammaske ses, at askeresten har finere partikler end slammasken. For 50 volumen-% er partikelstørrelsen 50 µm for askerest og 120 µm for slammaske. Figureerne viser desuden, at jo længere formaling jo finere partikelstørrelse både for askerest og slammaske. Prøverne 5, 6 og 7 har meget ens kornstørrelsesfordelinger for både askerest og slammaske.

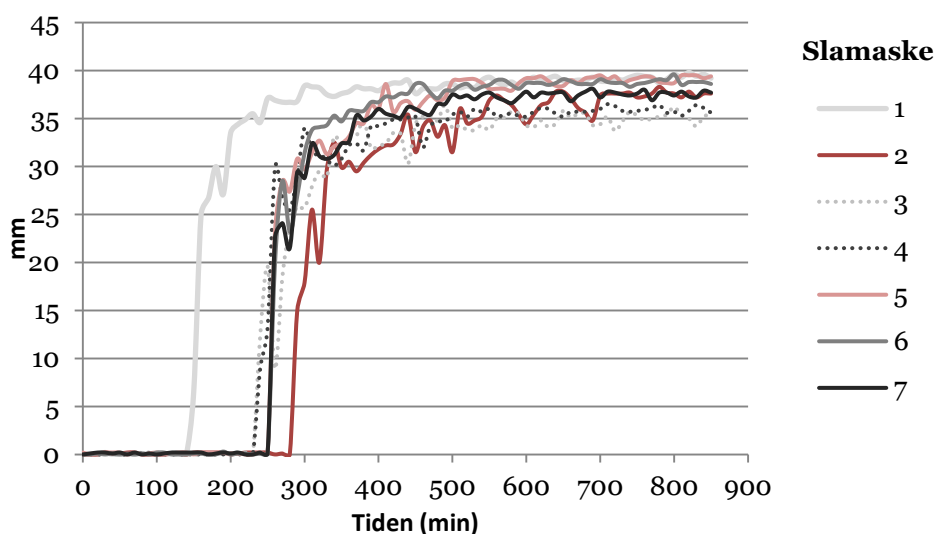
### 5.4.2 Afbindingstid

Mørtlen afbinder i løbet af nogen tid. Det vil sige, at den skifter fase fra flydende og bearbejdelig til fast form. Mørtlernes afbindingsforløb er vist på Figur 14 og 15. På X-aksen vises tiden i minutter, og på Y-aksen vises, hvor langt nålen penetrerer ned i mørtlen (nålen trykkes ned med samme kraft hvert 10 minutter, og prøven roterer, så den rammer forskellige steder i prøven). Afbindingsprocessen i mørtlen starter ved, at nålen ikke længere kan nå ned til den definerede udgangsdybde (0,6 mm over formens bund) dvs. at y-værdien bliver højere end nul. Når kurven flader ud, betyder det, at prøven nu er så hård, at nålen ikke længere kan penetrere mørtelprøven, og det tidspunkt kaldes den endelige afbindingstid. Det ses af Figur 14 og 15, at cementerstatning med slammaske forsinket den indledende afbinding med ca. 100

minutter. Denne forsinkelse ses ikke, når askerest anvendes som cementerstatning, hvilket tyder på, at de elementer, som indgår i forsinkelse af indledende afbindingstid, er vasket ud under syreekstraktionen.



Figur 14 - Afbindingsforløb for askerest. X-aksen viser tiden i minutter, mens y-aksen viser, hvor langt nålen penetrerer ned i mørtlen

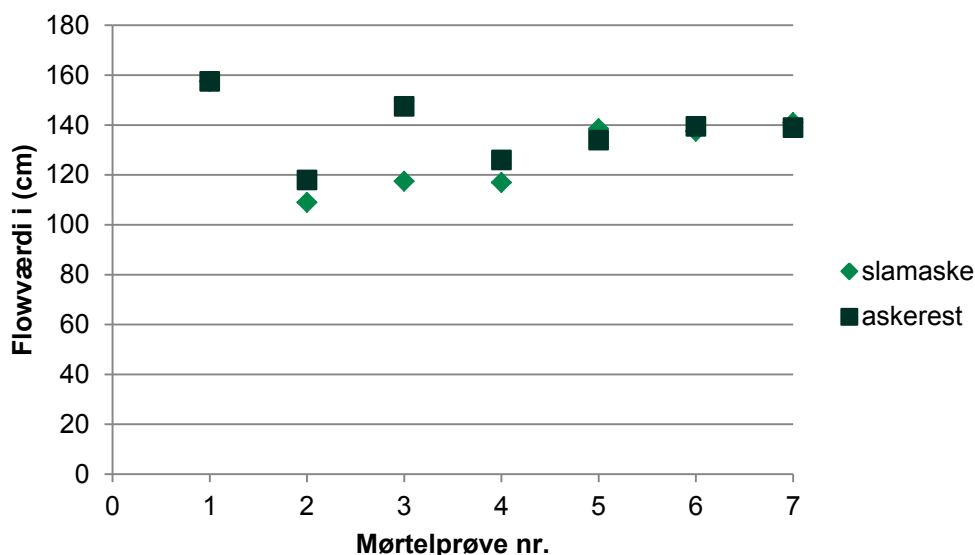


Figur 15 - Afbindingsforsøg for slamaske. X-aksen viser tiden i minutter, mens y-aksen viser, hvor langt nålen penetrerer ned i mørtlen

### 5.4.3 Bearbejdelighed

Bearbejdeligheden af de forskellige mørtelblandinger er udtrykt som flowværdier (Figur 16). Flowværdierne for mørtelprøverne med askerest og slamaske som cementerstatning, ligger alle under værdien for referencemørtlen, hvilket betyder, at bearbejdeligheden falder, når cement erstattes med askerest eller slamaske.

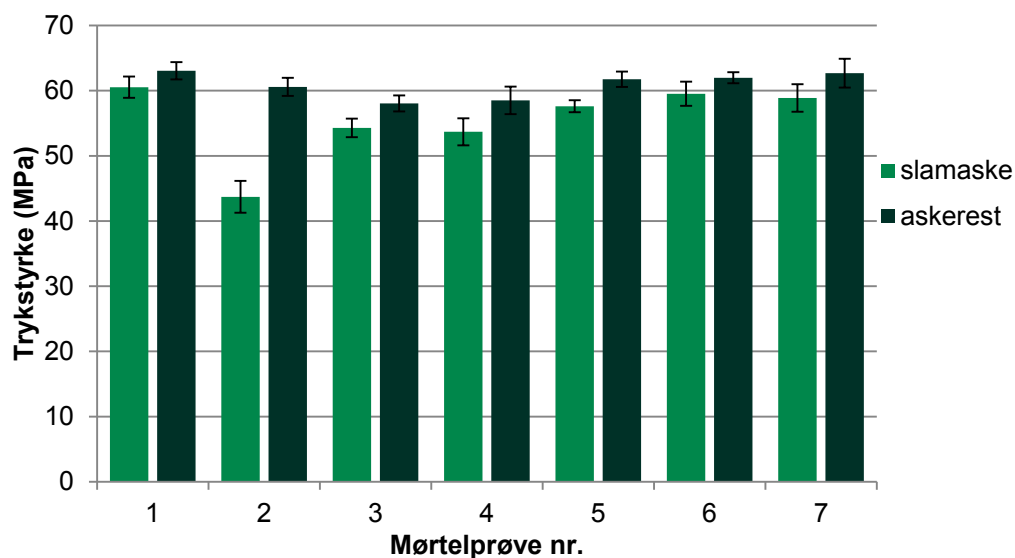
Det ses, at flowværdierne for prøve nr. 5-7 fra begge mørtelblandinger ligger i samme niveau, 138-140 cm, hvilket skyldes, at de formalede prøver (askerest og slamaske) fra prøve nr. 5-7 har meget sammenlignelige kornkurver. Ved kortere formalingstider er forskellen mellem de to prøver mere markant, men her er kornkurverne også mere forskellige (se kornkurver under afsnit 5.4.1).



Figur 16 - Bearbejdelighed udtrykt som flowværdier

#### 5.4.4 Trykstyrke

Trykstyrken (28 døgn) for de støbte mørtelprøver med henholdsvis 20% cementerstatning med askerest og slamaske (prøve nr. 2-7) er vist på Figur 17. Referenceprøverne, hvor der ikke er tilsat askerest eller slamaske (prøve nr. 1), har en trykstyrke på ca. 62 MPa. Mørtelblandingerne med askerest når næsten samme trykstyrke, hvad enten askeresten er formalet eller ej, og giver entydigt et bedre resultat end mørtelprøverne tilsat slamaske. Ved prøve nr. 2, hvor askerest og slamaske ikke er formalet, inden det er tilsat til mørtelprøverne, ligger trykstyrke knap 20 MPa lavere i mørtelprøven, tilsat slamaske, end i mørtelprøven, tilsat askerest, og for alle formalingsgrader ligger trykstyrken højest for mørtelprøver tilsat askerest.



Figur 17 - Trykstyrke for undersøgelsens mørtelprøver (middelværdi med standardafvigelse er vist)

Det, at mørtelprøverne tilsat cementerstatning i form af askerest og slamaske, opnår tilnærmelsesvis samme styrke som referenceprøven uden cementerstatning, kan skyldes, at asken har puzzolane egenskaber (dvs. hærder i reaktion med cementen), eller der kan være tale om en filler-effekt, hvor de finere askepartikler giver en bedre pakning som del af de fine aggrega-

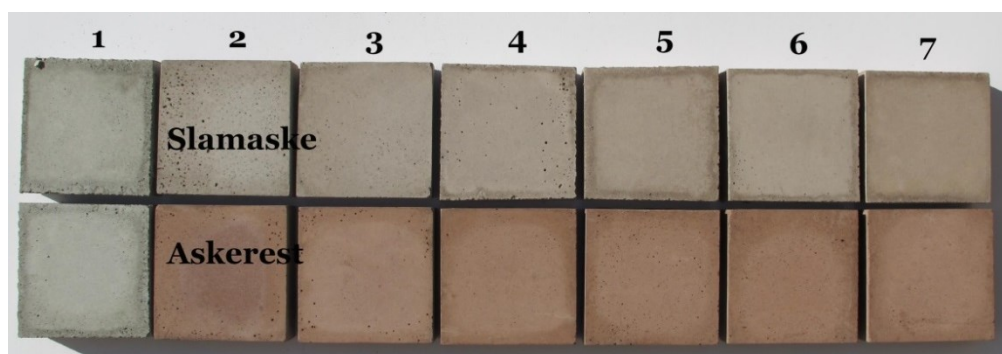
ter (eller en kombination af de to). Idet kornkurverne for askerest og slamaske for prøverne 5-7 er tæt på identiske, tyder det på, at der er en vis puzzolan effekt for askerest, idet trykstyrken konsekvent er højere for mørtelprøverne 5-7, hvor askerest er anvendt som cementerstatning.

Askerest har en sur pH værdi, og der kan forekomme andre reaktioner under hærdeprocessen med den ellers basiske mørtelblanding, end når der anvendes slamaske som cementerstatning, da den er basiske. Det er væsentligt at få undersøgt langtidseffekterne af at blande en askerest med meget sur pH-værdi i mørtel som cementerstatning, da dette er en ukendt problemstilling, og der må regnes med anderledes kemiske reaktioner under hærdeprocessen.

#### 5.4.5 Mørtelprøvernes farve

Hvis man ønsker at lave beton eller mørtel med en rødlig farve, tilsætter man industrielt jernoxid, som har en karakteristisk rød farve. Slamaska har et højt indhold af jernoxid, og da jernoxid er syreopløselig, stiger koncentrationen i askeresten.

På Figur 18 ses de to mørtelblandingsserier (prøve nr. 2-7) samt mørtelprøverne uden tilsat cementerstatning (prøve nr. 1). Mørtelprøver med askerest giver den klareste og mest homogene farveskala, mens der fås en mere varmrød beton ved tilsætning af slamaska.



Figur 18 - Farveskala for mørtelblandinger med og uden cementerstatning med forskellig formalingstid

### 5.5 Sammenfatning og diskussion

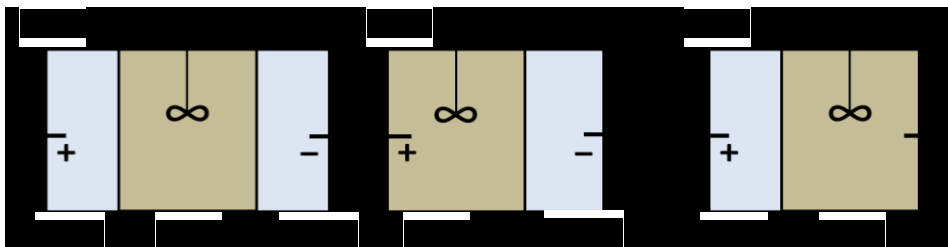
Der ligger en indbygget begrænsning i anvendelse af askerest i beton, som kommer fra det høje chloridindhold fra saltsyre, som kan være i askeresten. Grundig skylning af askeresten inden brug vil muligvis reducere indholdet af chlorid, men formentligt ikke nok til, at det kan anvendes i armeret beton, da det vil resultere i korrosion af stålarmingen. Denne undersøgelse har udelukkende omhandlet, hvorvidt askeresten kan anvendes i ikke armeret beton.

Umiddelbart har undersøgelsen givet lovende resultater for anvendelse af askerest i beton. Afbindingsforløbet for mørtelprøverne med askerest er sammenlignelig med afbindingsforløbet for referencemørtlen uden askerest. Bearbejdigheden er lidt reduceret i forhold til, hvad den er for referencemørtlen, men for prøverne tilsat formalet askerest, er den i et acceptabelt niveau. Trykstyrken for mørtelprøver tilsat askerest er ikke reduceret i forhold til trykstyrken for referencemørtlen. Endelig giver mørtelprøver tilsat askerest en flot dybrød farve, som giver mulighed for, at den både kan anvendes til cementerstatning og pigment. De opnåede resultater er lovende i forhold til at anvende askerest i beton. Det bør dog bemærkes, at langtidseffekten af at blande sur askerest i mørtel/beton skal kortlægges, og der bør foretages tests med udendørs påvirkning i regn og tørvej, idet der er stor sandsynlighed for, at der vil dannes saltudbløstringer pga. det høje chloridindhold.

## 6. Elektrodialyse

DTU-byg har igennem de sidste mange år arbejdet med elektrodialyse med det formål at fjerne tungemetaller fra affaldsprodukter. I forbindelse med slamaske har DTU-byg lavet forsøg med elektrodialyse af 1) syreekstrakter fra slamasker, som er syreekstraheret i  $H_2SO_4$  eller  $HNO_3$  eller 2) slamaskesuspension, hvor slamasken suspenderet i vand under elektrodialysen (DTU-byg, 2015a).

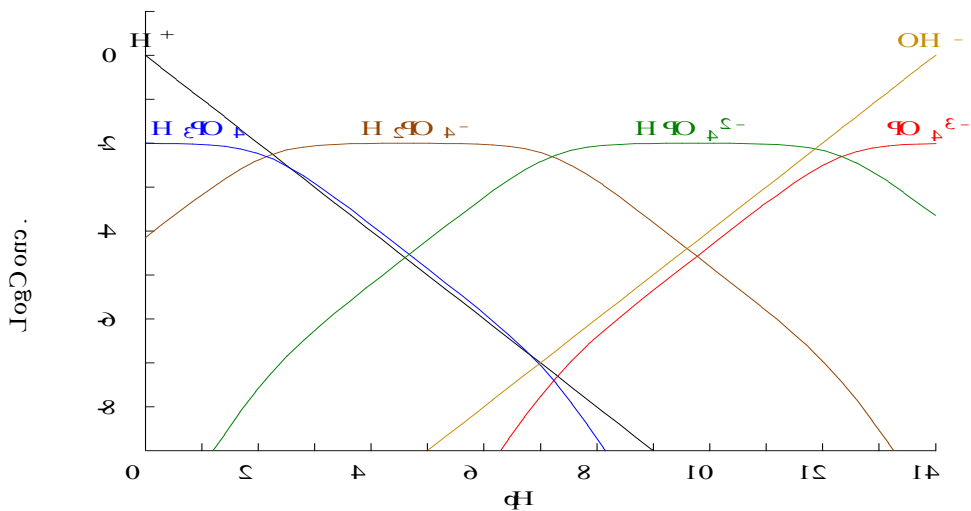
Under elektrodialysen sendes en jævnstrøms-lavspænding over elektroderne. Det medfører, at positivt ladede frie ioner vil vandre mod den negative elektrode, katoden; og negativt ladede frie ioner vil vandre mod den positivt ladede elektrode, anoden. DTU-byg har tidligere arbejdet med 2 forskellige elektrodialyse-opsætninger. En 3-kammer opsætning, hvor syreekstraktet eller slamaskesuspension er adskilt fra de to elektrodekammer (anolytten og katolytten) (Figur 19a), og en 2-kammer opsætning, hvor syreekstrakt/slamaskesuspension ledes til anolytten (Figur 19b).



Figur 19 - De 3 opsætninger som er testet; AN (anionbyttermembran) og CAT (kationbyttermembran)

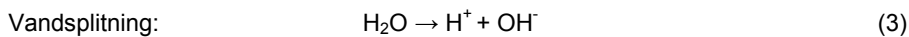
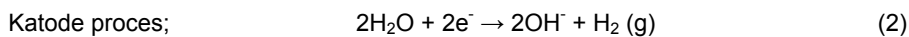
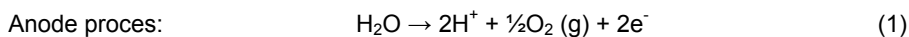
I de første forsøg, hvor slamasken (både jern- og aluminiumsfældet slamaske) er syreekstraheret i svovlsyre (DTU-byg, 2014), er anvendt en 3-kammer opsætning med det formål at mobilisere fosfor og transportere det som anion (fx  $H_2PO_4^-$ ) ind i anolytten, hvor det opkoncentreres; mens eventuelle tungmetaller, som også er mobiliseret og opløst under syreekstraktionen, vil vandre mod katoden, og dermed vil fosfor og tungmetaller blive separeret. Forsøgene viste, at højere koncentration af syre gav bedre ekstraktion af fosfor. De viste imidlertid også, at fordi fosfor ved den lave pH, som er nødvendig for at bringe fosfor i opløsning, er uladet – da fosfor forefindes som  $H_2PO_4$  (Figur 20), lader fosfor sig ikke transportere ud i anolytten, men forbliver i vid udstrækning på opløst form i væsken i midter-kammeret (forsøg med jernfældet slamaske; Avedøre og Lynetten) eller fordeler sig i alle kamre i cellen (forsøg med aluminiumsfældet slamaske; Lundtofte). Til gengæld blev tungmetallerne fint transporteret ud i katolytten, efterhånden som de blev bragt i opløsning, hvorved P og tungmetaller lod sig separere for den jernfældede slamaskes vedkommende.

En artikel fra 2014 (Guedes, 2014) bekræfter resultaterne for jernfældet slamaske, men her er der ikke tilsat syre inden elektrodialyse, og trods det er cirka 80% af fosforen bragt i opløsning, uanset om slamasken blev taget direkte fra forbrændingsanlægget eller havde ligget i et vådt deponi inden behandling. Hovedparten af de opløste tungmetaller blev koncentreret i katodekammeret. Fosfor blev i begyndelsen af behandlingen delvist opløst i væsken i midterkammeret og delvist i anodekammeret; men ved fortsat behandling begyndte fosfor at trænge ind i katodekammeret sammen med tungmetallerne, hvilket er u hensigtsmæssigt, idet en separation er ønsket.



Figur 20 - Speciering af P som funktion af pH-værdi, hvor  $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$  (diagram lavet med programmet Hydra/medusa <http://www.inorg.kth.se/medusa>)

Det er meget begrænset, hvor meget af slamaskernes fosfor, der går i opløsning blot ved at blande slamaske med vand; men under elektrodialyseprocessen sker reaktion 1 (se nedenfor) ved anoden, hvorved der dannes syre, samtidig med at reaktion 2 finder sted ved katoden, hvorved der dannes base. Der sker også en vandsplittingsreaktion på overfladen af anionbytter-membranen (reaktion 3), hvorefter  $\text{OH}^-$  straks vandrer over anionbytter-membranen mod anoden, og askesuspensionen forsures. Dermed falder pH løbende under elektrodialysen, og denne forsuring resulterer i, at fosfor og andre elementer mobiliseres løbende.



For at imødekomme de observerede vanskeligheder blev 2-kammer opsætningen udviklet (se Figur 19b) (DTU-byg, 2016) og patenteret (DTU-byg patent, 2015). Ved denne opsætning forsurer anode-processen askeopløsningen direkte, således at forsuringen går hurtigere. Mere end 95% af fosforen kunne ekstraheres. Omkring 80% af fosforen forblev i suspensions væsken og kunne derefter separeres fra askeresten ved filtrering. Kun 10% af tungmetallerne var opløst i filtratet (DTU-byg, 2016).

I en direkte sammenligning af 2-kammer opsætningen og 3-kammer opsætningen (DTU-byg, 2015b) viste 2-kammer opsætningen sig klart mest effektiv, med opløsning af 80% P efter 7 dage, mod 43% P opløst i 3-kammer opsætningen. Når slamasken blev opløst i svovlsyre (0,19M) inden elektrodialyse, kunne ekstraktionen øges til 93% for 2-kammer opsætningen og 90% for tre-kammer opsætningen på 7 dage, men i 3-kammer opsætningen skete en delvis transport af fosfor, således at omkring halvdelen endte i anolytten og halvdelen i væsken i midter-kammeret, hvilket er en uensigtsmæssig fortynding, hvorfor 2-kammer opstillingen foretrakkes. 95% ekstraktion af fosfor kunne opnås efter 14 dage i 2-kammer opsætningen, uanset om der blev tilsat svovlsyre eller ej.

I dette projekt skal slamasken ikke suspenderes i vand, men syreekstraheres i saltsyre. DTU-byg har ikke tidligere lavet elektrodialyseforsøg med syreekstraktion, hvor der er anvendt saltsyre, og i særdeleshed ikke med ekstraktion med så stærk syre (pH under 0), som der er tale om i Crystal-P processen. Samtidig forventes dannelse af kloridgas ved anoden med afdampning til følge.

I dette kapitel undersøges mulighederne for at reducere jern, aluminium og andre urenheder i syreekstrakt A og B ved hjælp af elektrodialyse i både 2- og 3-kammer opsætninger. Der er i alt gennemført 17 elektrodialyseforsøg, som beskrives nærmere i kapitlet.

**Tabel 15 - Oversigt over de gennemførte elektrodialyseforsøg**

Forsøg nr.	Materiale	Current (mA)	Opsætning (a, b eller c)	Behandlingstid (dage)
1	300 ml syreekstrakt A + 100 ml DI vand	50	a	10
2	300 ml syreekstrakt A + 100 ml DI vand	50	b	10
3	300 ml syreekstrakt A + 100 ml DI vand	50	c	10
4	300 ml syreekstrakt A	50	b	10
5	300 ml syreekstrakt A	100	b	10
6	300 ml syreekstrakt A	100	b	15
7	300 ml syreekstrakt A	100	b	20
8	300 ml syreekstrakt B	50	b	10
9	300 ml syreekstrakt B	100	b	10
10	300 ml syreekstrakt B	100	b	11 (max)
11	300 ml syreekstrakt B	100	b	11 (max)
12	100 g slamaske + 300 ml DI-vand	50	b	15
13	100 g slamaske + 300 ml DI-vand	50	b	20
14	100 g slamaske + 350 ml DI-vand	50	b	15
15	100 g slamaske + 350 ml DI-vand	50	b	20
16	100 g slamaske + 350 ml DI-vand	50	b	30
17	100g slamaske + 300 ml DI vand	50	b	10

## 6.1 Forsøg med syreekstraktioner

### 6.1.1 Undersøgelse af optimal opsætning

Der er først gennemført 3 forsøg (Forsøg 1-3) med syreekstrakt A, for at undersøge hvilken af de tre opsætninger på Figur 19, der er mest hensigtsmæssig; 3-kammer opsætning eller 2-kammer opsætning. I alle 3 forsøg er anvendt 50 mA og en behandlingstid på 10 dage.

Ved hjælp af den 3-kamrede celle, (som vist i Figur 19a) kan både positivt og negativt ladede ioner fjernes fra syreekstraktionen i midter-kammeret, og ionerne separeres til hver sit elektrodokammer. Da den dominerende P-forbindelse i syreekstraktionen ved lav pH imidlertid er uladet ( $H_3PO_4$ ), var forventningen, at P ikke ville kunne fjernes fra midter-kammeret. Derfor kunne den mere simple opstilling, den 2-kamrede celle (Figur 19b), med syreekstrakt ved anoden, vise sig at være foretrukket. Hensigten var her, at de positivt ladede ioner Fe, Al og tungmetaller vil transporteres til katoden, og fosfor forblive ved anoden for derved at opnå en separation. Det ukendte ved dette setup er, hvordan og hvorvidt elektrodialysen ville fungere på syreekstrakt med høje koncentration af både  $H^+$ -ioner og  $Cl^-$ -ioner. Det kunne forventes, at med en meget høj  $H^+$  koncentration, ville  $H^+$  dominere transporten fra anolyt til katolyt, så de positivt ladede tungmetaller og metaller ikke transporteres fra syreekstraktet til katolytten.

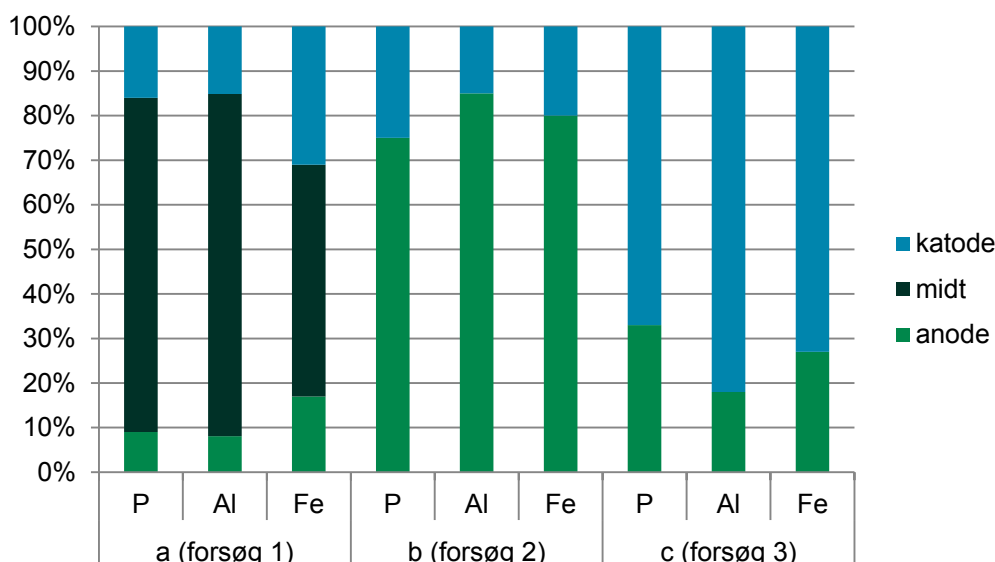
Der blev på baggrund af ovenstående besluttet at teste den ikke tidligere afprøvede "omvendte" 2-kammer celle (figur 19c), hvor syreekstraktet er ved katoden. Ideen var, at i begyndelsen af processen skulle primært  $Cl^-$  transporteres ind i anodekammeret, hvor det ville reagere og danne klorgas, som ville fordampe. Samtidig ville syreekstraktet alkaliseres gennem elektro-

deprocessen ved katoden, hvor reaktion 2 finder sted – herved hæves pH, og fosfor bringes på ladet form og kan transporteres til anolytten.

## Resultater

Resultaterne, som ses i Figur 21 viser, at der i 3-kammer opstillingen transporteres fosfor fra midter-kammeret til både anolyt og katolyt. Der transporteres faktisk mere fosfor ind i katolytten end i anolytten, hvilket bekræfter, at fosforen primært findes på uladet form og vandrer med positivt ladede ioner ( $H^+$ ) over membranen og ind i katolytten. Samtidig sker der også en transport af jern og aluminium over membranerne, så man kan ikke tale om en egentlig separering.

Samme effekt gør sig gældende i de to andre forsøgsopstillinger (b og c). I opstilling b ønskes fosfor at blive i anolytten, mens metallerne skal transporteres til katoden – dette er ikke lykkedes. 75% af fosforen er blevet i anolytten, mens kun 15-20% af metallerne er fjernet. I opstilling c ønskes metallerne at blive i katolytten, mens fosfor skal transporteres til anolytten – dette er heller ikke lykkedes. 70-80% af metallerne er blevet i katolytten, mens kun 30-35% af fosforen er transporteret til katolytten. Det er muligt, at mere fosfor ville kunne opkoncentreres i katolytten ved længere behandlingstid, men sammenlignes resultaterne af forsøg, hvor slammaske behandles direkte med elektrodialyse uden forudgående syreekstraktion (se Afsnit 6.2), er det tydeligt, at kombinationen med syreekstraktion og elektrodialyse ikke er fordelagtig i forhold til elektrodialyse uden forudgående syrebehandling.



Figur 21 - Fordeling af P, Fe og Al i cellekammerne efter elektrodialyse med hhv. opsætning a (forsøg 1), b (forsøg 2) og c (forsøg 3)

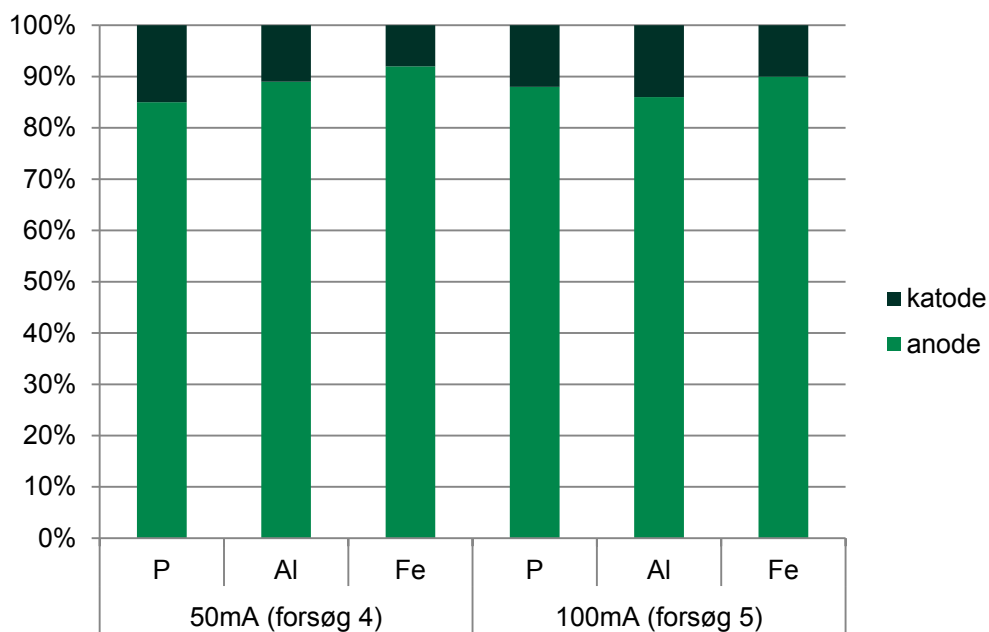
Selv om ingen af de 3 celle opstillinger er vellykkede, er der valgt at arbejde videre med opstilling b (Figur 19b) for at undersøge, om processen kan optimeres. Opstilling b er valgt, da den har det bedste udbytte af fosfor.

### 6.1.2 Undersøgelse af behandlingstid og strømstyrke

Der er lavet forsøg med forskellige strømstyrker og behandlingstider. Til alle forsøg er anvendt syreekstrakt A.

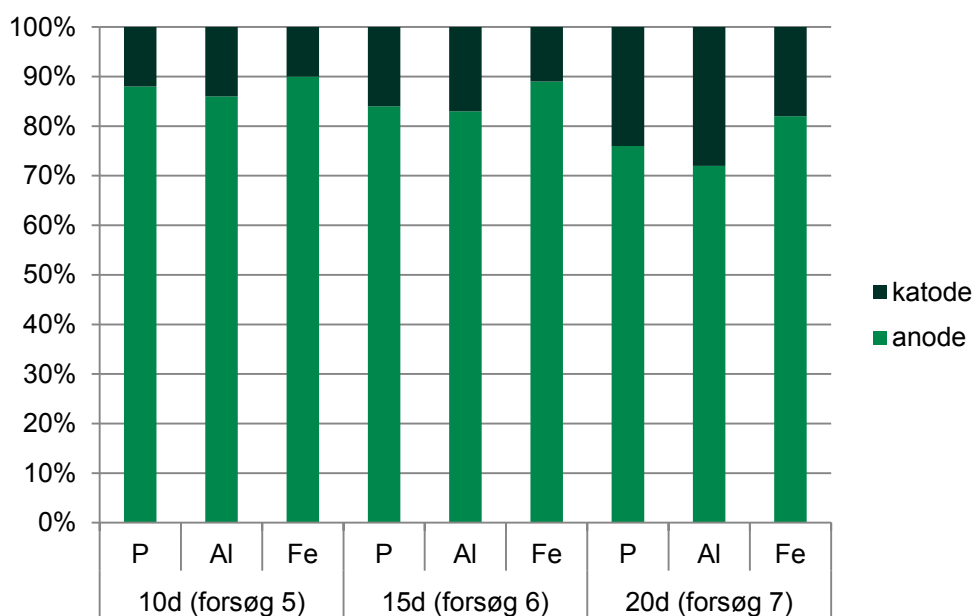
I de to første forsøg (Forsøg 4 og 5) er der anvendt to forskellige strømstyrker. Resultatet er vist i Figur 22. Det er tydeligt, at en fordobling af strømstyrken ikke påvirker resultatet betydeligt.





**Figur 22 - Fordeling af P, Fe og Al i cellekamrene efter forsøg af 10 dages varighed ved hhv. 50 og 100 mA**

Herefter er der lavet forsøg (Forsøg 5-7), hvor der er anvendt 3 forskellige behandlingstider. Resultatet er vist i Figur 23. Det ses, at der er en tendens til, at flere ioner passerer membranen, når elektrodialysen fortsætter i længere tid. Det er desværre både fosfor, jern og aluminium, som passerer membranen, hvorfor der fortsat ikke er tale om en separation.



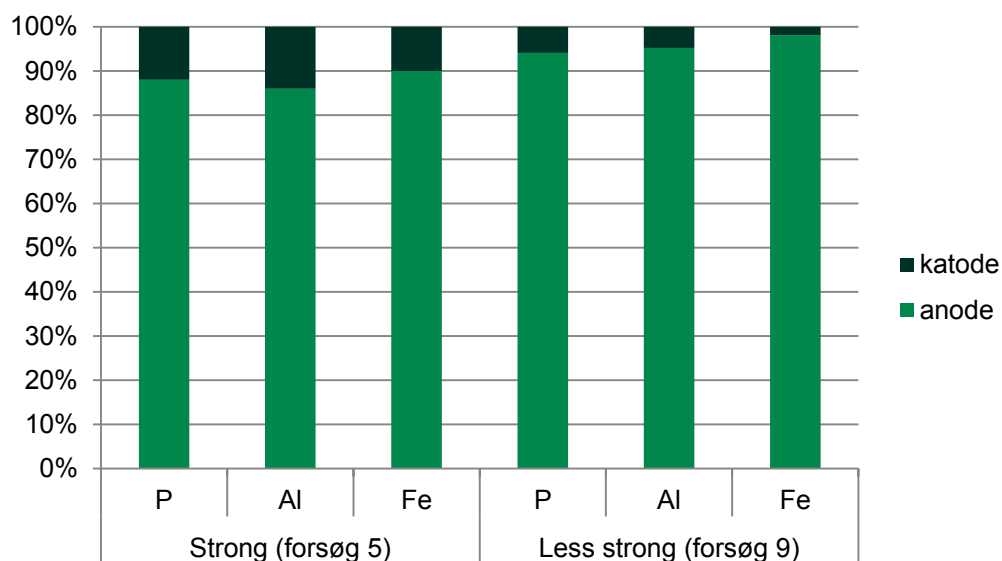
**Figur 23 - Fordeling af P, Fe og Al i cellekamrene efter forsøg af 10, 15 og 20 dages varighed ved 100 mA**

### 6.1.3 Undersøgelse af syrestyrkens indflydelse

For at undersøge indflydelsen af høje koncentrationer af  $H^+$  og  $Cl^-$ -ioner i syreekstrakt A, hvor der er anvendt en stærk syrekonzentration under syreekstraktionen, er der lavet identiske elektrodialyseforsøg med anvendelse af henholdsvis syreekstrakt A og syreekstrakt B (Forsøg

4+8, 5+9, 6+10 og 7+11). Syreekstrakt B er fremstillet med en svagere syre under syreekstraktionen end ved fremstilling af syreekstrakt A, og syreekstrakt B har derfor et lavere indhold af  $H^+$ ,  $Cl^-$  og metalioner (se Kapitel 4).

Resultaterne fra Forsøg 5 og 9 fremgår af Figur 24, hvor det ses, at transporten af både P, Al og Fe over membranen er mindre i syreekstraktion B (Forsøg 9) end syreekstraktion A (Forsøg 5). Men der er stadig ikke tale om en separation af P fra de andre elementer. Det skal i øvrigt bemærkes, at Forsøg 10 og 11 skulle have kørt i hhv. 15 og 20 dage for at få en serie med syreekstrakt B, svarende til den med syreekstrakt A, men efter 11 dage steg modstanden og dermed spændingsfaldet, hvorfor den tiltænkte strømstyrke ikke kunne opretholdes, og forsøget blev afsluttet. Dermed blev forsøg 9, 10 og 11 reelt stort set et triplikat forsøg, hvor der af resultaterne kan konkluderes, at forsøgene er fuldt repeterbare – og derudover at bedre separation ikke vil kunne opnås ved længere behandlingstid eller højere strømstyrke.



Figur 24 - Fordeling af P, Fe og Al i cellekamrene efter forsøg med svag og stærk syre ved 100 mA og 10 dage

Det kan på baggrund af ovenstående resultater konkluderes, at elektrodialyse ikke kan anvendes i Crystal-P processen til at reducere indholdet af jern og aluminium i syreekstraktionen, da der ses et stort fosfortab uden nogen nævneværdig reduktion af jern og aluminium.

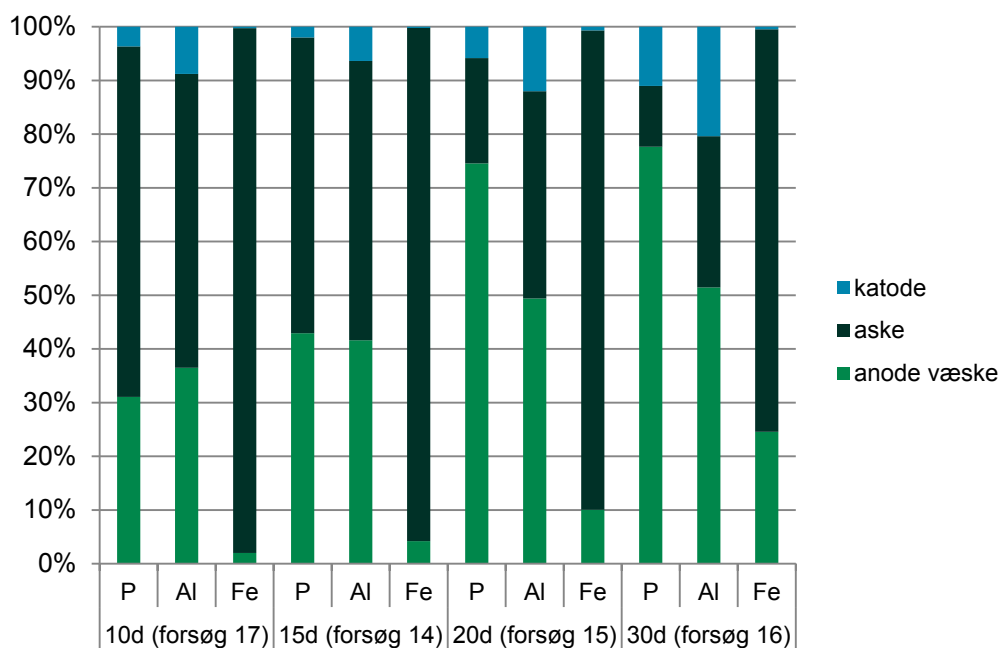
## 6.2 Forsøg med slamaske suspenderet i vand

Som nævnt tidligere, har DTU-byg opnået succes med at separere slamaskens fosfor fra tungmetaller ved at anvende en 2-kammer opsætning (Figur 19b) på en suspension af slamaske i vand (DTU-byg, 2015a).

Da det ikke lykkedes at fjerne jern og aluminium fra Crystal-P processens syreekstrakter med elektrodialyse, blev det vurderet, om det var muligt at udskifte første trin i Crystal-P processen (syreekstraktionen med saltsyre) med DTU-bygs elektrodialyse af en suspension af slamaske i vand. Det vides fra DTU-bygs tidligere forsøg, at det er muligt at fjerne tungmetaller fra den fosforholdige katolyt, men for at dette trin kan anvendes effektivt i stedet for syreekstraktionen med saltsyre, skal det også kunne fjerne metallerne jern og aluminium.

For at undersøge om jern og aluminium fjernes, opsatte DTU-byg 6 forskellige elektrodialyseforsøg (Forsøg 12-17), med slamaske opslemmet i vand i opsætning b. Forsøg 12 og 14 er reelt duplikater, ligesom Forsøg 13 og 15, primært udført for at skaffe syreekstrakt nok til de senere krystalliseringsforsøg. Af Figur 25 ses resultaterne fra 4 af de 6 forsøg (Forsøg 14-17),

og her ses en tydeligere sammenhæng mellem behandlingstiden og mængden af fosfor som ekstraheres fra slamasken til anolytten. Jo længere behandlingstid, jo mere fosfor ekstraheres. Det samme gør sig gældende for metallerne – jo længere behandlingstid jo mere jern og aluminium opløses i anolytten, ligesom for fosfor.



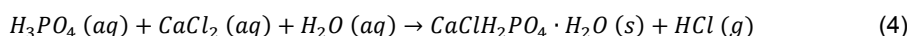
**Figur 25 - Fordeling af P, Fe og Al i cellekamrene efter forsøg med ekstraktion direkte fra slamaske uden tilsætning af HCl ved 50 mA som funktion af tid (10-30 dage)**

SDU har lavet forsøg med reaktiv krystallisering med anvendelse af ekstraktet fra elektrodialysen, men fik desværre dårlige resultater. En af årsagerne til de dårlige resultater var et underskud af chlorid i systemet. Når der er underskud af chlorid, kan der ikke udfældes tilstrækkeligt  $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Underskudet skyldes, at der ikke er anvendt HCl til fremstilling af syreekstraktet. Samtidig havde ekstraktet en relativ høj pH (1-2), som medførte u hensigtsmæssige udfældninger af jern- og aluminiumsfosfat.

# 7. Reaktiv krystallisation

Forsøg med reaktiv krystallisation er gennemført af SDU i deres laboratorium, som er målrettet krystalliseringsforsøg. Laboratoriet råder over forskellige krystallisationssystemer (krystallisatorer), filtreringssystemer og partikelstørrelsesanalysator.

Under den reaktive krystallisation ønskes syreekstraktionernes fosfor udfældet som krystaller af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , også kaldet monocalcium chlorofosfat (reaktion 4). Krystallerne skal have en høj renhed, samtidig med at der opretholdes et højt udbytte af fosfor. Det er desuden vigtigt, at de udfældede calciumfosfatkrystaller har en høj partikelstørrelsesfordeling, da det letter den efterfølgende filtrering, hvormed den urene moderlud ikke tilbageholdes under filtreringen og forurener calciumfosfatkrystallerne.



Det høje indhold af jern og aluminium i syreekstrakterne er en stor udfordring for krystallisationsprocessen, da det enten fører til uønskede udfældninger af jern- og aluminiumsfosfat eller et lavere udbytte af fosfor. Det var håbet, at indholdet af jern og aluminium i syreekstrakterne kunne reduceres med elektrodialyse – men dette var desværre ikke muligt (se Kapitel 6).

I dette kapitel undersøges den reaktiv krystallisering på 3 forskellige opløsningstyper:

- 1) Fosforsyre
- 2) Syreekstrakt fra slammaske (syreekstraktion A og C)
- 3) Elektrodialyseret syreekstrakt fra slammaske (syreekstraktion B, Forsøg 8)

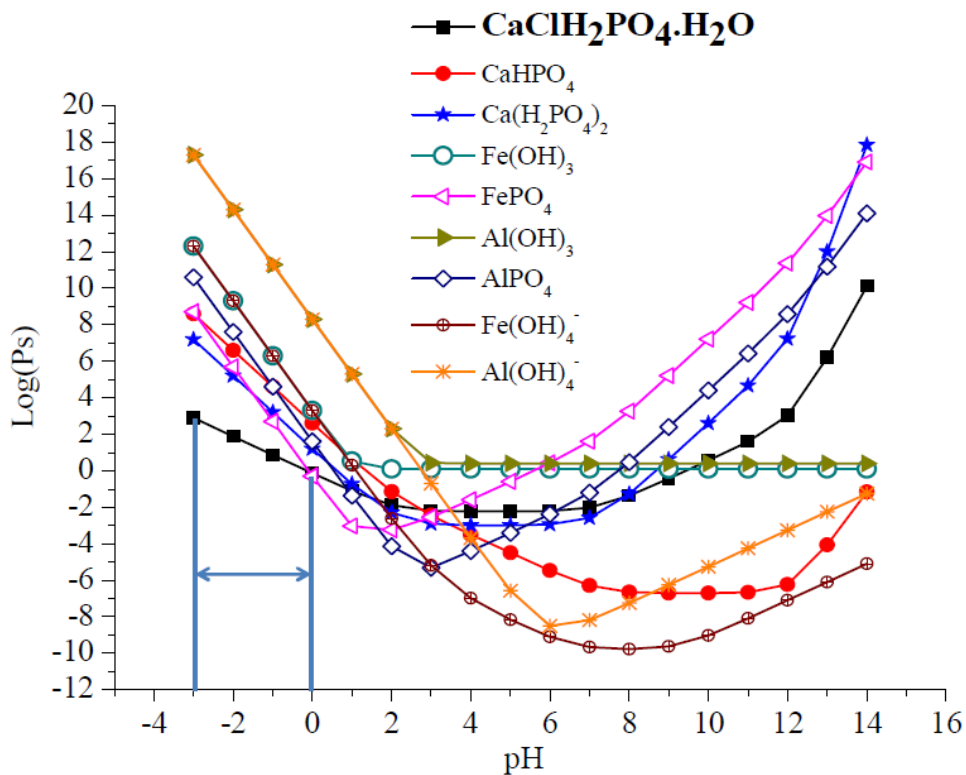
Da det undervejs i projektperioden blev klart, at det ikke var muligt at reducere jern og aluminium med elektrodialyse, har fokus under den reaktive krystallisering været på syreekstrakter, som ikke er elektrodialyseret.

## 7.1 Indledende undersøgelser

Inden reaktive krystalliseringsforsøg med syreekstrakter er der lavet indledende forsøg, hvor der er set på faststof-væske ligevægt og undersøgt, hvordan  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  udfældninger opfører sig i et kunstigt system.

### 7.1.1 Faststof-væske ligevægt

Faststof-væske ligevægten for et multikomponentsystem er undersøgt ved at betragte adskillelse af anioner og kationer, samt opløselighedsproduktet af fosfatforbindelser såsom calciumfosfater, jernfosfater og aluminiumsfosfater (se Figur 26). Baseret på faststof-væske ligevægten af de relevante forbindelser, fremgår det, at opløseligheden af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  er lavere end de andre forbindelser i pH området  $\text{pH} \leq 0$ . Når pH stiger og bliver højere end pH 0, vil det ikke længere være  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , som har den laveste opløselighed, hvormed der i stedet vil ske udfældninger af jernfosfat (pH 0-2) og aluminiumsfosfat (pH 2-3).

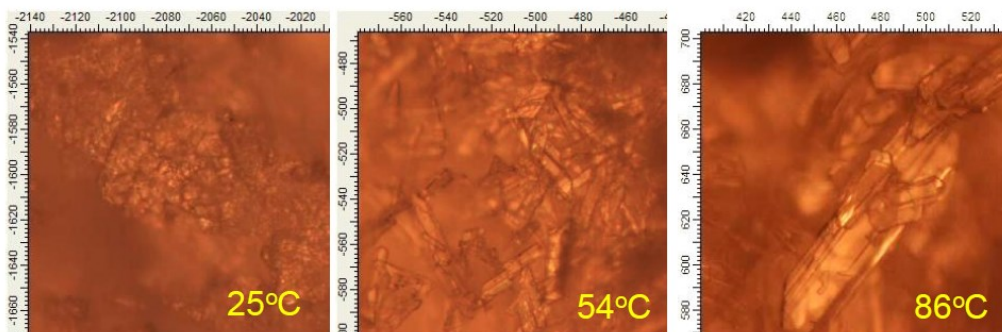


Figur 26 - Betinget opløselighed som funktion af pH for de stoffer, der kan udfældes fra syreekstraktioner ( $P_s$  er beregnet ud fra opløselighedsprodukt  $K_{SP}$ )

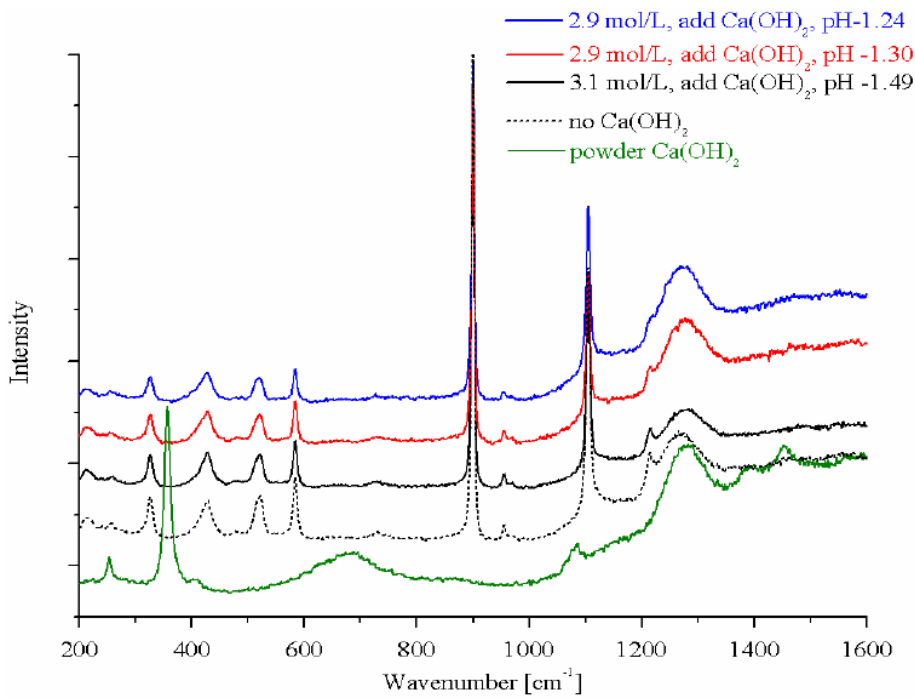
### 7.1.2 Kunstigt system

De vigtigste parametre ved krystalvækst er pH, temperatur og koncentrationen af indholdsstoffer (fx calcium, fosfor, jern og aluminium). Inden forsøg med syreekstraktioner er der undersøgt hvilke driftsparametre (temperatur og pH), der fremmer krystalvæksten af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne. For at undgå unødvendig indvirkning fra andre stoffer, er der i det kunstige system arbejdet med en fosforsyre i stedet for syreekstraktioner. Fosforsyren er blandet med  $\text{CaCl}_2$ , og pH er justeret med  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Forsøgene viste, at høj temperatur ( $\sim 90^\circ\text{C}$ ) og høj pH (dog under 0) fremmer krystalvæksten af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se Figur 27 og 28.



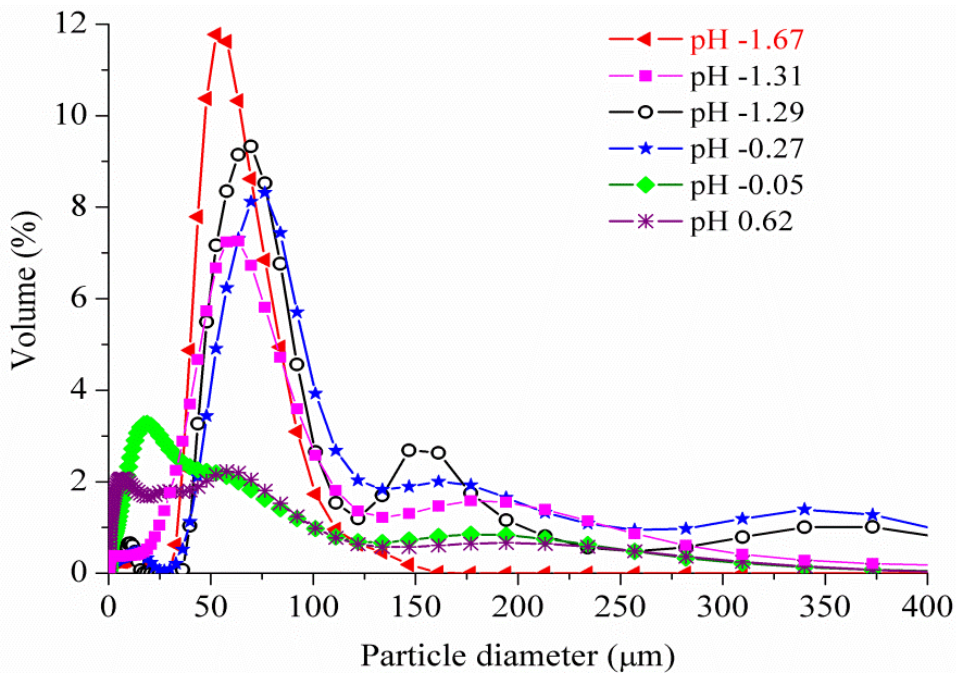
Figur 27 - Krystalvækst ved 3 forskellige temperaturer (3,1 mol/l og ph -1,61)



Figur 28 - Raman Spectra for krystaller, som er udkrystalliseret ved forskellige pH

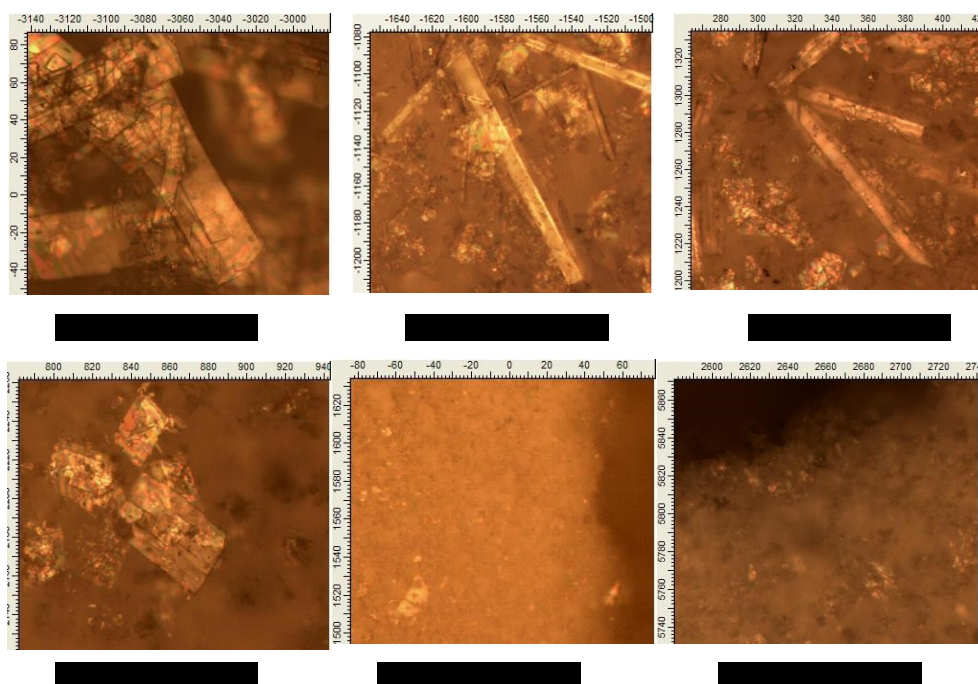
### 7.1.3 Indledende forsøg med syreekstrakt

Inden de reelle forsøg med reaktiv krystallisering af syreekstrakterne, er der lavet indledende forsøg med et syreekstrakt udelukkende for at se, om de fundne driftsparametre for det kunstige system også er gældende for god krystalvækst af  $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , når der er tilstedeværelse af urenheder som jern og aluminium. Syreekstraktet er blandet med  $\text{CaCl}_2$ , hvorefter pH er justeret med  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . I alle forsøg er molforholdet mellem P og Ca holdt konstant og temperaturen holdt på  $95^\circ\text{C}$ .



Figur 29 - Partikelstørrelsesfordeling af  $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller fra reaktiv krystallisering af syreekstraktioner fra slammaske

Hvor der i det kunstige system blev observeret bedste krystalvækst, når pH øges, så ses der ved anvendelse af syreekstrakt bedst krystalvækst ved lav pH. Resultaterne kan ses på Figur 29 og 30, hvor det tydeligt ses, at den mest optimale pH er ved ca. -1,6. Ved denne pH er der ikke tilsat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  for at øge pH. Figur 30 viser desuden, at øget pH giver anledning til en højere population af de mindre partikler.



Figur 30 - Billeder af krystaller udvundet i den reaktive krystallisering

## 7.2 Reaktiv krystallisation med syreekstrakter

Der er først lavet reaktive krystallisationsforsøg med stærk og svag syreekstrakt (syreekstrakt A og C), se Afsnit 7.2.1. Herefter er der lavet reaktive krystalliseringsforsøg med svag syreekstrakt (syreekstrakt B), som er elektrodialyse (elektrodialyseforsøg 8), se Afsnit 7.3.2.

### 7.2.1 Uden elektrodialyse

På baggrund af DTU-bygs forsøg med syreekstraktion (Kapitel 4) har SDU fremstillet to forskellige syreekstrakter – en stærk efter forskriften for syreekstraktion A og en svag efter en forskrift, som ikke er helt identisk med syreekstraktion B, hvorfor den kaldes syreekstraktion C.

Tabel 16 - Fremstilling af syreekstraktioner

	Slamaske (g)	HCl, 37% (ml)	DI-vand (ml)	pH	P-udbytte syreekstraktion (%)
<b>A (stærk)</b>	100	130	170	-1.22 ±0.08	72 ±10
<b>C (svag)</b>	100	83	170	0,63 ±0,02	73 ±1

Der er udført 7 reaktive krystalliseringsforsøg – 5 forsøg med syreekstraktion A og 2 forsøg med syreekstraktion C. Inden den reaktive krystallisering er der tilsat calcium enten som  $\text{CaCl}_2$  og/eller  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (molforhold mellem Ca og P er holdt konstant i alle forsøg). Under den reaktive krystallisering er temperaturen holdt på omkring 90°C. P-udbyttet for den reaktive krystallisering er vist i Tabel 17. Af tabellen fremgår det samlede P-udbytte for hele Crystal-P processen (syreekstraktion + reaktiv krystallisering). Beregningen af P-udbytte i tabellen er alene for fosfor, udfældet som  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , da P-indholdet i det krystalliserede produkt blev analyseret med ion-kromatografi (IC), hvor prøverne har været fremstillet ved at opløse krystallerne

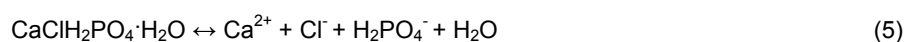
i en vandig opløsning med pH>3. Opløseligheden af jern- og aluminiumsfosfat ved pH>3 er ekstrem lav og vil således ikke blive opløst i prøverne til IC-analyse.

**Tabel 17 - Resultatet af reaktiv krystallisation af to syreekstrakter**

Nr.	Anvendt syreekstraktion	Tilsat Calcium CaCl <sub>2</sub> :Ca(OH) <sub>2</sub> (molforhold)	pH	P-udbytte Reaktiv kryst. (%)	P-udbytte Crystal-P processen (%)
1	A (stærk)	1:0 (kun CaCl <sub>2</sub> )	-1,53 ±0,14	85 ±5	61 ±12
2		5:1	-1,57 ±0,02	54 ±6	39 ±10
3		1:1	-1,38 ±0,08	72 ±11	52 ±15
4		1:5	-1,23 ±0,02	51 ±14	37 ±11
5		0:1 (kun Ca(OH) <sub>2</sub> )	-1,20 ±0,12	51 ±7	37 ±11
6	C (svag)	1:0 (kun CaCl <sub>2</sub> )	-1,10 ±0,00	70 ±15	50 ±11
7		1:1	0,22 ±0,02	57 ±7	40 ±5

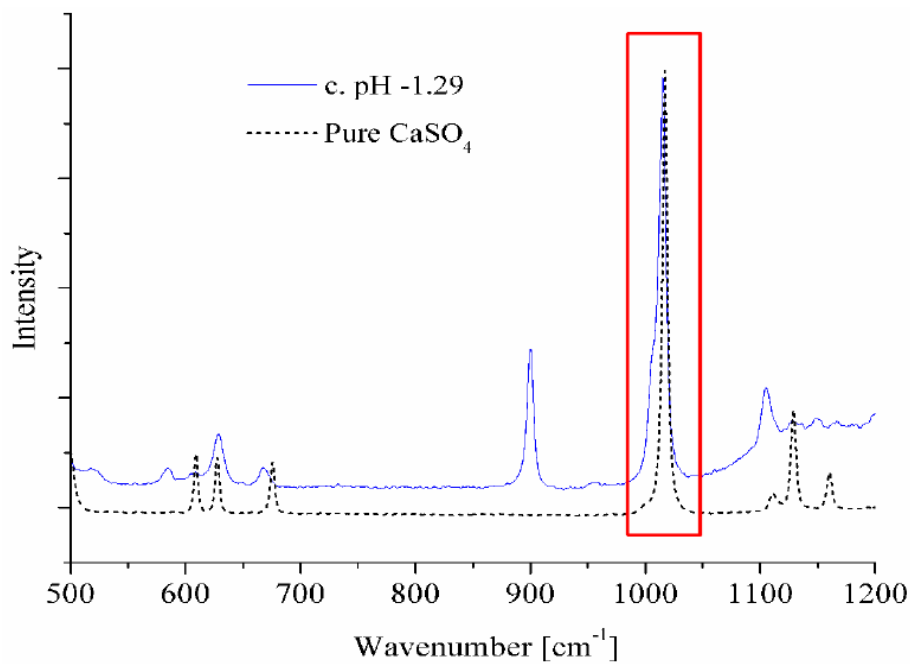
Det ses af Tabel 16 og 17, at det har været muligt at opnå et P-udbytte på 72-73% under syreekstraktionen, samt et P-udbytte på 51-85% under den reaktive krystallisering. Forsøg 1, som har vist bedste resultater, har et samlet P-udbytte på 61% for hele Crystal-P processen. Det ses desuden, at P-udbyttet for den reaktive krystallisering falder, når pH stiger. Det højeste P-udbytte ses, når der kun tilsættes CaCl<sub>2</sub> til systemet, og pH dermed ligger på omkring -1,5 til -1,6.

Det kan konkluderes, at regulering af pH ved at tilsætte Ca(OH)<sub>2</sub> til systemet medfører en lavere krystalstørrelsesfordeling (flere mindre krystalstørrelser) med en bredere fordeling, samtidig med et lavere P-udbytte. Denne observation er identisk med det, der blev observeret i det indledende forsøg med syreekstrakt, men er i direkte modstrid med det, der blev observeret i det kunstige system, hvor en forøgelse af pH førte til en forøget krystalstørrelsesfordeling. Dette skyldes, at syreekstrakt fra slammaske er en mere kompliceret blanding, som indeholder forskellige kationer og anioner, som hæmmer krystallisationen af CaClH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Samtidig vil tilsætning af Ca(OH)<sub>2</sub> til systemet medføre, at koncentrationer af Cl<sup>-</sup>-ioner falder, grundet den reducerede mængde af CaCl<sub>2</sub> (det totale antal mol Ca er holdt konstant). Faldet i Cl<sup>-</sup>-ioner resulterer i, at reaktion 5 forskydes mod højre, hvormed drivkraften for krystallisationsprocessen reduceres.

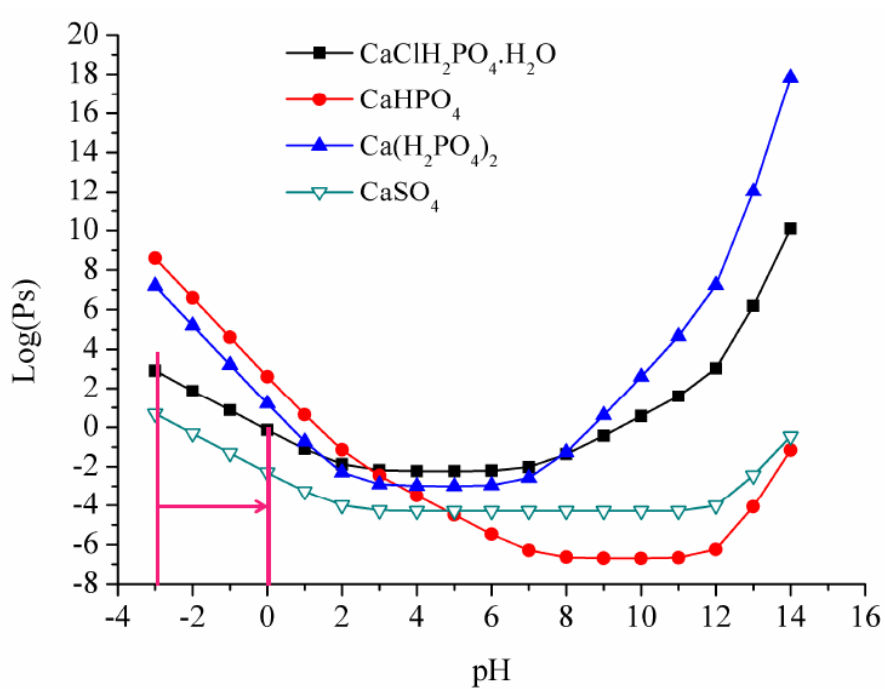


På opløselighedsgrafen på Figur 29 fremgår det, at andre forbindelser først fælder ud, når pH bliver højere end nul, men i et mere kompliceret system vil opløseligheden af de enkelte forbindelser formentlig være lavere, hvorfor der ses udfældninger af jern- og aluminiumsfosfat ved en lavere pH. Endvidere er der observeret, at CaClH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O produktet indeholdt et andet stof, som ved nærmere analyse viste sig at være calciumsulfat (se Figur 31). Der blev efterfølgende lavet en ny opløselighedskurve, som bekræftede, at opløseligheden af CaSO<sub>4</sub> er lavere end CaClH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, når pH er under nul (Figur 31).





Figur 31 - Analyse af krystallisationsproduktet, hvoraf det fremgår at det indeholder CaSO<sub>4</sub>



Figur 32 - Betinget opløselighed som funktion af pH for de stoffer, der kan udfældes fra syre-reaktioner (P<sub>s</sub> er beregnet ud fra opløselighedsprodukt K<sub>SP</sub>)

Krystallerne fra forsøget med det højeste P-udbytte er analyseret hos Ekokem (Tabel 18). Det ses af resultatet, at renheden af krystallerne er meget høj og med et meget lavt indhold af jern, aluminium og andre urenheder.

**Tabel 18 - Analyse (foretaget af Ekokem) i  $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  krystaller efter reaktiv krystallisering (Uden elektrodialyse).**

		<b><math>\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}</math> Ekstraktion A Forsøg 1</b>
<b>Fosfor, P</b>	%	15
<b>Jern, Fe</b>	%	0,021
<b>Aluminium, Al</b>	%	0,021
<b>Zink, Zn</b>	mg/kg	5,4
<b>Kobber, Cu</b>	mg/kg	2,8
<b>Cadmium, Cd</b>	mg/kg	<0,013
<b>Nikkel, Ni</b>	mg/kg	0,94
<b>Krom, Cr</b>	mg/kg	<0,2
<b>Bly, Pb</b>	mg/kg	1,1
<b>Kviksølv, Hg</b>	mg/kg	0,084
<b>Arsen, As</b>	mg/kg	1,0
<b>Barium, Ba</b>	mg/kg	9,7

## Konklusion

På baggrund af forsøg med reaktiv krystallisering vil det være muligt at overholde fosforfabrikernes krav til renhed, også selv om der ikke er et elektrodialysetrin i Crystal-P processen. Tilstedeværelsen af jern og aluminium i syreekstraktet har dog den ulempe, at P-udbyttet i den reaktive krystallisering falder, men det forventes, at denne fosfor kan recirkuleres tilbage til syreekstraktionstrinnet via moderluden, hvormed det reelle fosfortab kun er den del, der tabes under syreekstraktionen (den fosfor, som tabes med askeresten). Normalt ses et fosforudbytte på omkring 80% ved vådkemiske processer, hvor der oplukkes med svovlsyre, men oplukning med saltsyre er væsentligt mere effektiv, hvorfor et udbytte højere end 80% er realistisk. Det vides dog ikke med sikkerhed hvor stor en andel af den fosfor, der recirkuleres, der kan opløses – hvorfor der må regnes med et fosforudbytte på mellem 70-80%.

### 7.2.2 Med elektrodialyse

Det har desværre ikke været muligt at fjerne jern og aluminium fra syreekstrakterne med elektrodialyse, så den reaktive krystallisering kunne foregå ved en højere pH, uden at der vil komme uønskede udfældninger. Trods det ikke har været muligt at fjerne jern og aluminium fra syreekstrakterne, er der alligevel udført reaktive krystalliseringsforsøg med en af de elektrodialyserede syreekstrakter – syreekstrakt B, som er elektrodialyseret under forsøg 8 (celle opsætning b ved 50 mA i 10 dage).

SDU har gennemført 4 forskellige reaktive krystalliseringsforsøg – 2 forsøg, hvor syreekstrakter er brugt direkte, og 2 forsøg, hvor syreekstraktet er opkoncentreret ved fordampning inden den reaktive krystallisering. Alle 4 krystalliseringsforsøg er kørt ved omkring 90°C. Den indledende pH er opnået ved tilsætning af  $\text{CaCl}_2$  og/eller  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En oversigt over forsøgene samt de beregnede P-udbytter er vist i Tabel 19.

**Tabel 19 - Oversigt over forsøgene samt P-udbytte**

Nr.	Anvendt syreekstraktion	pH før Ca-tilsætning	Tilsat Calcium $\text{CaCl}_2:\text{Ca}(\text{OH})_2$ (molforhold)	pH efter Ca-tilsætning	P-udbytte reaktiv kryst. (%)
1		0,44	1:0 (kun $\text{CaCl}_2$ )	0,25	55
2	B8	0,43	1:1	1,22	80
3	B8	-0,01	1:0 (kun $\text{CaCl}_2$ )	-0,58	48
4	(opkoncentreret)	-0,06	3:1	-0,15	44

Som det fremgår af Tabel 19, er de højeste P-udbytte opnået i de to første forsøg, hvor der er anvendt elektrodialyseret syreekstrakt, som ikke er opkoncentreret inden forsøgene. I forsøg 2 har der været et molforhold mellem  $\text{CaCl}_2$  og  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  på 1:1, hvilket har bevirket en høj pH (over pH 0). Det fremgår desuden af Tabel 19, at krystallerne fra dette forsøg indeholder høje koncentrationer af jern og aluminium, hvilket bekræfter, at der har været udfældninger af jern- og aluminiumsfosfat. Det ses desuden, at P-udbyttet er lavere i de to forsøg, hvor elektrodialyse ekstraktet er opkoncentreret. Det skyldes formentligt, at der ikke har været udfældninger af jern- og aluminiumsfosfat, fordi pH har været væsentligt lavere.

Den højere pH værdi, som ses i den elektrodialyserede syreekstrakt, skyldes formeligt, at der under elektrodialysen sker en alkalisering af syreekstraktet, som ikke er en fordel i henhold til den reaktive krystallisering, da der – grundet urenhederne i syreekstrakterne – skal være en meget lav pH for at have en god krystallisationsvækst af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Tabel 20 - Analyse (foretaget af Ekokem) af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller efter elektrodialyse og reaktiv krystallisering (Forsøg 1 og 2)**

		$\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ekstraktion B8 Forsøg 1	$\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ekstraktion B8 Forsøg 2
<b>Fosfor, P</b>	%	15.25±0.94	14.22±0.29
<b>Jern, Fe</b>	%	0.0072±0.0004	2.99±0.1024
<b>Aluminium, Al</b>	%	0.015±0.00017	1.75±0.00391
<b>Zink, Zn</b>	mg/kg	48.13±48.125	69.20±5.925
<b>Kobber, Cu</b>	mg/kg	2.82±0.855	47.47±4.66
<b>Cadmium, Cd</b>	mg/kg	0.09±0.09	0.19±0.19
<b>Nikkel, Ni</b>	mg/kg	3.29±0.205	4.25±0.335
<b>Krom, Cr</b>	mg/kg	3.02±0.385	9.53±0.07
<b>Bly, Pb</b>	mg/kg	29.69±0.26	84.38±0.26
<b>Arsen, As</b>	mg/kg	0.35±0.35	6.97±0.16
<b>Barium, Ba</b>	mg/kg	8.46±7.245	21.33±0.375

**Tabel 21 - Analyse (foretaget af Ekokem) af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller efter elektrodialyse og reaktiv krystallisering (Forsøg 3 og 4)**

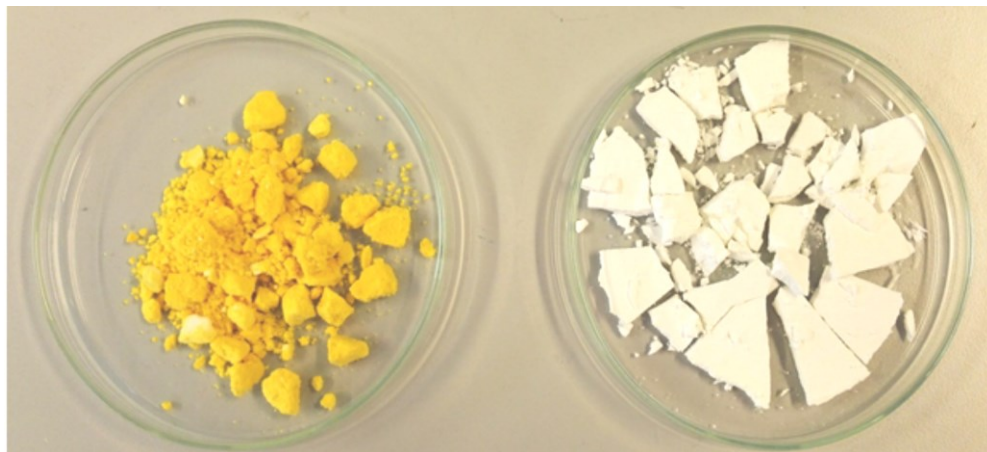
		$\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ekstraktion B8 Forsøg 3	$\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ekstraktion B8 Forsøg 4
<b>Fosfor, P</b>	%	10.55±1.02	9.88±0.24
<b>Jern, Fe</b>	%	0.4326±0.0134	1.4934±0.0380
<b>Aluminium, Al</b>	%	0.425±0.0108	1.050±0.00673
<b>Zink, Zn</b>	mg/kg	192.32±21.42	201.05±1.79
<b>Kobber, Cu</b>	mg/kg	85.10±0.425	99.04±0.59
<b>Cadmium, Cd</b>	mg/kg	0.39±0.04	0.49±0
<b>Nikkel, Ni</b>	mg/kg	3.65±0.115	4.14±0.125
<b>Krom, Cr</b>	mg/kg	6.17±0.15	18.20±0.145
<b>Bly, Pb</b>	mg/kg	33.89±0.945	41.97±0.445
<b>Arsen, As</b>	mg/kg	1.92±0.48	4.47±0.485
<b>Barium, Ba</b>	mg/kg	30.15±23.64	20.24±0.045

## Konklusion

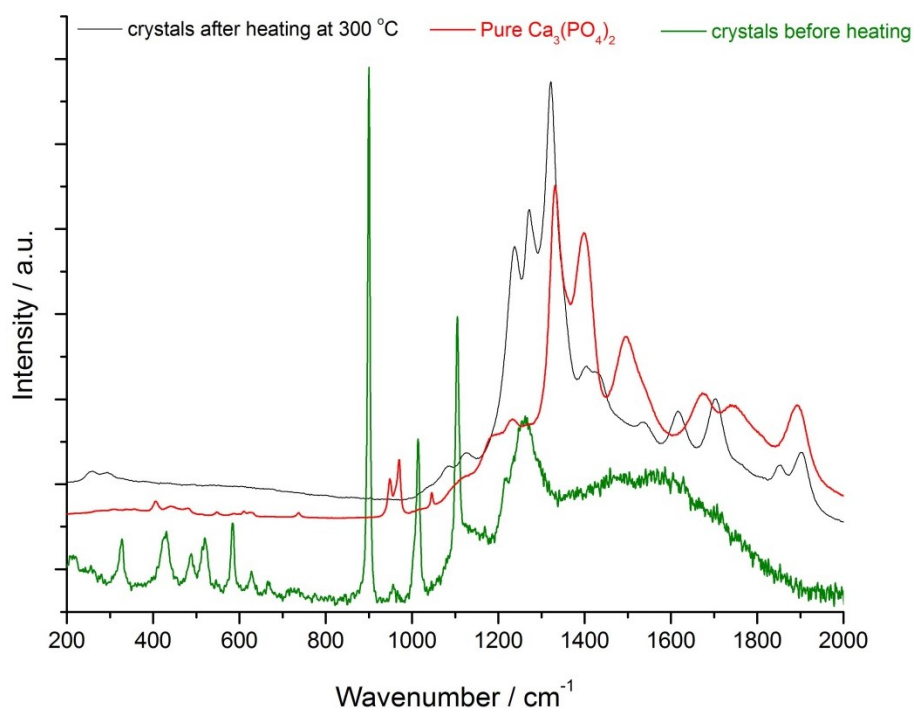
Generelt ses der flere urenheder i  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne, udvundet fra elektrodialyseret syreekstrakt end ved anvendelse af syreekstrakt, der ikke har været elektrodialyseret. Der vil derfor ikke være nogen fordele ved at indsætte et elektrodialyse trin i Crystal-P processen – kun ulemper, som lavere P-udbytte og højere anlægs- og driftsudgifter.

## 8. Crystal-P produktet

$\text{CaCl}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne fra den reaktive krystallisering (Figur 33) er varmebehandlet i en ovn ved 300 grader i 90 minutter. De varmebehandlede krystaller er efterfølgende analyseret i SDUs laboratorie. Det fremgår af Raman Spectret (Figur 34), at krystallerne ikke er  $\text{CaHPO}_4$  som tidligere antaget, men i stedet kan have en struktur, der ligger tæt op af  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .



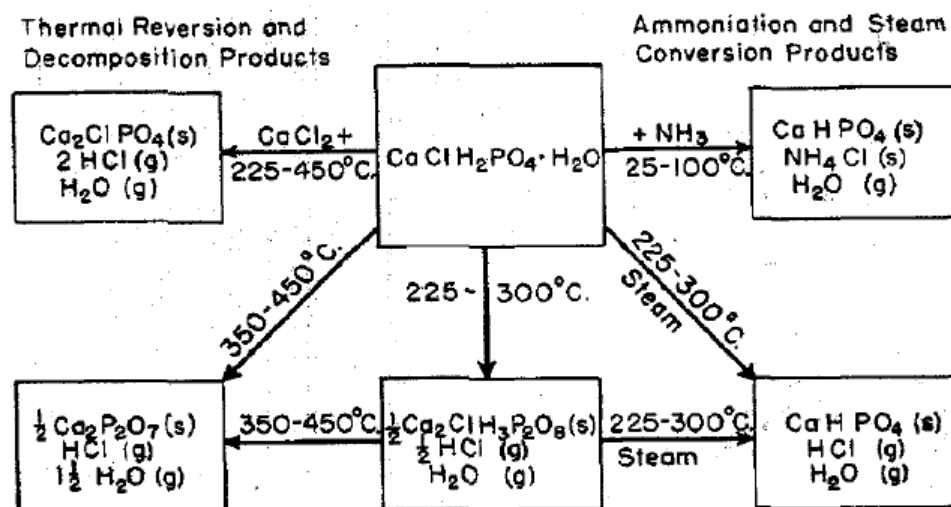
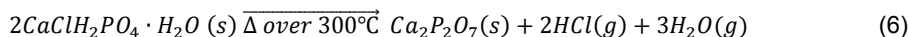
Figur 33 - Gule  $\text{CaCl}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller (tv) og hvide vaskede  $\text{CaCl}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystaller (th)



Figur 34 - Raman Spectra med  $\text{CaCl}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne før varmebehandling, krystallerne efter varmebehandling samt rent  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

I artiklen (Ind. and Eng., 1943) kan man læse, at monocalcium chlorofosfat,  $\text{CaCl}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , efter 90 minutters varmebehandling ved 300 grader, med stor sandsynlighed omdannes til

calcium pyrofosfat  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (se Figur 35 og reaktion 6). Hvorvidt det varmebehandlede produkt er  $\text{CaHPO}_4$  eller  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , har ingen betydning i forhold til at sælge det til fosforindustrien.



Figur 35 - Monocalcium chlorophosphats reaktion (Ind. and Eng., 1943)

Der er ikke foretaget en analyse af parametrene i de varmebehandlede  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  krystaller, men i stedet lavet en beregning af indholdet ud fra den tidligere analyse af  $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallerne. Det er forudsat, at reaktion 6 finder sted under varmebehandlingen, og at der herunder mistes 33% i form af 14% vanddamp og 19% saltsyre. Kviksølv forventes at fordampe under varmebehandlingen.

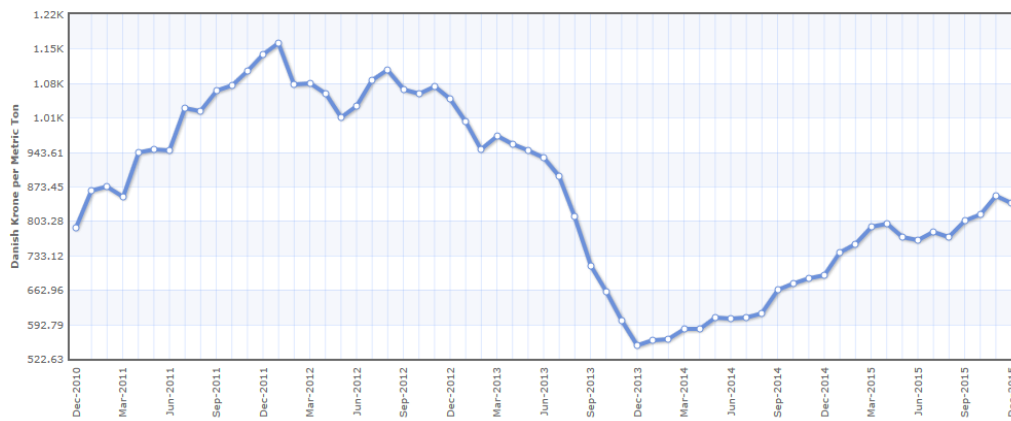
Tabel 22 - Estimeret beregning af indholdet af fosfor og urenheder i Crystal-P produktet

		Krav Thermphos	Krav ICL Fertilizer	Crystal-P $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Fosfor, P	%	>10,9	>11	22,4
Jern, Fe	%	<1	<1,4	0,03
Aluminium, Al	%		<1,1	0,03
Zink, Zn	mg/kg	<100		8,6
Kobber, Cu	mg/kg	<500		4,2
Cadmium, Cd	mg/kg		<15	<0,02
Nikkel, Ni	mg/kg			1,4
Krom, Cr	mg/kg			0,3
Bly, Pb	mg/kg			1,6
Kviksølv, Hg	mg/kg			-
Arsen, As	mg/kg			1,5
Barium, Ba	mg/kg			14,3

Det ses af Tabel 22, at de to forskellige typer af fosforfabrikkers krav til renheden af calciumfosfatproduktet overholdes uden problemer.

## 8.1 Salgspris for Crystal-P

Fosfatsten handles på nuværende tidspunkt (se Figur 36) til 850 kroner pr. tons fosfatsten. Indholdet af fosfor i fosfatsten, som anvendes til fremstilling af gødning, ligger på omkring 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$  svarende til 13% P. Crystal-P har et væsentligt højere indhold af P end fosfatsten. Ved en pris på 850 kr. pr. tons fosfatsten med 13% fosfor, vil fosforprisen ligge på omkring 6,5 kr. pr. kg. P.



**Figur 36 - De sidste 5 års udvikling i prisen for fosfatsten (kilde: <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate&months=60&currency=dkk>)**

Crystal-P forventes at kunne sælges til omtrent samme fosforpris som fosfatsten. Med en fosforpris på 6,5 kr./kg P og et P-indhold på 22,4% er den forventede salgspris på 1.456 kr. pr. tons Crystal-P. I løbet af de sidste 5 år har fosfatstensprisen varieret fra 550 – 1.166 kr. pr. tons, hvilket vil give en variation i salgsprisen på Crystal-P på 948-2.009 kr. pr. tons.

## 9. Referencer

(Affaldsstatistik, 2016)

Miljøstyrelsens Affaldsstatistik for 2014, udgivet september 2016

(BIOFOS, 2015)

Præsentation "Genanvendelse af fosfor fra aske og rejektivand - projekt EDASK og GAFOKIR" af D. Thornberg, Dansk Vand Konferencen 2015.

(Chang et al., 2010)

Chang, F.C.; Lin, J.D.; Tsai, C.C.; Wang, K.S. Study on cement mortar and concrete made with sewage sludge ash. *Water Science & Technology*, 2010, 62(7): 1689-1693.

(Cyr et al., 2007)

Cyr, M., Coutand, M. & Clastres, P., 2007. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 37(8), pp.1278–1289.

(Donatello, 2009)

Donatello, S. (2009) Characteristics of incinerated sewage sludge ashes: Potential for phosphate extraction and re-use as a pozzolanic material in construction products. PhD Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Imperial College London.

(Donatello, 2010)

Donatello, S., Freeman-Pask, A., et al., 2010. Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash. *Cement and Concrete Composites*, 32(1), pp.54–61.

(Donatello, 2013)

Donatello, S. & Cheeseman, C.R., 2013. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Management*, 33(11), pp.2328–2340. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>.

(DTU-byg, 2013)

Ottosen, L.M.; Jensen, P.E.; Golterman, P.; Kirkelund, G.M. (2013) Sewage sludge ash as cement replacement after simple pretreatment. Sardinia 2013 - 14th International Waste Management and Landfill Symposium (Sardinia 2013).

(DTU-byg 2014)

Ottosen, L.M., Jensen, P.E., Kirkelund, G.M., Electrodialytic Separation of Phosphorous and heavy metals from Two Types of Sewage Sludge Ash, *Separation Science and Technology*, 49, 1910-1920, 2014.

(DTU-byg, 2015a)

Miljøprojekt nr. 1702 "Udvinding af fosfor fra slammaske med elektrokemisk teknik", DTU-byg, 2015.

(DTU-byg, 2015b)

Ebbens, B., Ottosen, L.M. ; Jensen, P.E., Comparison of two different electrodialytic cells for separation of phosphorus and heavy metals from sewage sludge ash, *Chemosphere*, 125, 122-129, 2015.

(DTU-byg, 2015c)

Ottosen, L.M., Jensen, P.E., Kirkelund, G.M., Electrodialytic separation for e.g. separating heavy metals from suspension of particulate material, involves introducing suspension and liquid solution to cell and removing heavy metal by applying electric field to cell, Patent number WO2015032903-A1, 2015.

(DTU-byg, 2016)

Ottosen, L.M., Jensen, P.E., Kirkelund, G.M., Phosphorous recovery from sewage sludge ash suspended in water in a two-compartment electrodialytic cell, *Waste Management*, 2016, *Accepted*.

(Guedes, 2014)

Guedes, P., Couto, N., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B., Phosphorous recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process, *Waste Management*, 34, 886-892, 2014.

(IFS, 2010)

IFS International Fertiliser Society rapport, december 2010.

(Ing. and Eng., 1943)

The Chlorophosphate Process for Dicalcium Phosphate, E. J. Fox og K. G. Clark, Industrial and Engineering Chemistry, 1943.

(Kappel, 2015)

Kappel, A. et al., 2015. The colour potentials of SSA-containing mortar. Fib Symposium Proceedings.

(Lynn et al., 2015)

Lynn, C.J.; Dhir, R.K.; Ghataora, G.S.; West, R.P. (2015) Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. *Construction and Building Materials* 98 (2015) 767–779.

(Monzo et al., 2003)

Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Management*, 23(4), pp.373–381

(MST, 2015)

Miljøprojekt nr. 1658 "Fra spildevand til fosforholdige produkter", NORD (Ekokem) og Krüger, 2015.

(Nielsen, 2008)

Nielsen, A. (2008) Uorganiske bindemidler. Kap D4 i Materialebogen. Eds. Dam, H.C.; Gerward, L.; Lindemark, T.; Nielsen, A. Sørensen, O.T. Nyt Teknisk Forlag.

(P-balance, 2015)

Phosphorus flows and balances of the European Union Member States af K. C. van Dijk, J. Peter Lesschen og O. Oenema fra Science of The Total Environment, October 2015.

(P-REX, 2013)

P-REX EU FP7 project Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency. Projektperiode fra 0 1/09-2012 til 31/08-2015.

(Teknik og miljø, 2012)

Historisk stor andel af spildevandsslam til landbrugsjorden, S. A. Sckerl i Teknik og Miljø februar 2012.



(USGS, 2014)

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015.

### **Genanvendelse af fosfor fra slamaske**

Nærværende rapport er en beskrivelse af et projekt gennemført af Rambøll, SDU og DTU-byg under tilskud fra Miljøeffektiv teknologi 2013, i perioden fra juli 2014 til december 2016.

Der er i projektet arbejdet målrettet med videreudvikling af en vådkemisk proces til genanvendelse af fosfor fra slamaske. Processen hedder Crystal-P og fremstiller et calciumfosfat produkt som hedder Crystal-P. Igennem projektet er mulighederne for at genanvende processens restprodukter i byggematerialer også undersøgt.



Miljøstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)