

Bæredygtig brug af fosfor

Udfældning af struvit og struvit-K fra spildevand, spildevandsslam og flyveaske kan på sigt gøre Danmark uafhængig af fosforimport.

Af Anders Lodberg, Mujeeb Ur Rehman, Umar Fayyaz og Kaj Thomsen, Danmarks Tekniske Universitet, Institut for Kemiteknik

Fosfor er essentiel for alt liv på jorden. Uden at tilføre fosfor til landbrugsjorden vil det ikke være muligt at opretholde en tilstrækkelig fødevarerproduktion til at brødføde jordens befolkning.

Derfor er det også yderst problematisk, at verdens kendte fosforminer er ved at være udtømt, og de tilbageværende miners fosfor er forurenet med blandt andet cadmium. Forbruget af fosfor er faktisk så stort, at fosforproduktionen er blevet forudsagt til at toppe i 2033. Denne forudsigtelse er dog baseret på data fra før 2008, som var året, hvor prisen på fosfor midlertidigt steg med 800%. En forudsigtelse baseret på de nyeste data, skubber toppen til 2069, figur 1. Det flytter problemet en generation ud i fremtiden, men løser det ikke [1].

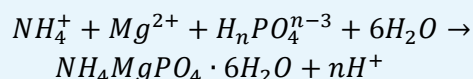
I takt med at fosforproduktion indskrænkes til stadig færre miner, stiger problemet med forurening af fosforen med tungmetaller, især cadmium. Cadmiumkoncentrationen i fosfor fra Marokko er på op til 500 mg kg⁻¹ P₂O₅. Dette er yderst problematisk, eftersom der på nuværende tidspunkt ikke er nogen øvre grænse for den tilladte cadmiumkoncentration i kunstgødning. Cadmiumkoncentrationen må ikke overstige 20 mg kg⁻¹ P₂O₅, hvis cadmiumophobning i landbrugsjorden skal undgås. Ydermere vil en ophobning af cadmium i jorden overføres til de planter, som produceres, og derved skabe en cadmiumophobning i de dyr og mennesker, som indtager planterne. Herved er der en forøget risiko for nyreskader senere i livet [2,3].

For at imødegå den kommende fosformangel og finde et

alternativ til Danmarks årlige import af 14.000 tons fosfor er flere alternative fosforkilder blevet undersøgt.

Struvit fra spildevand

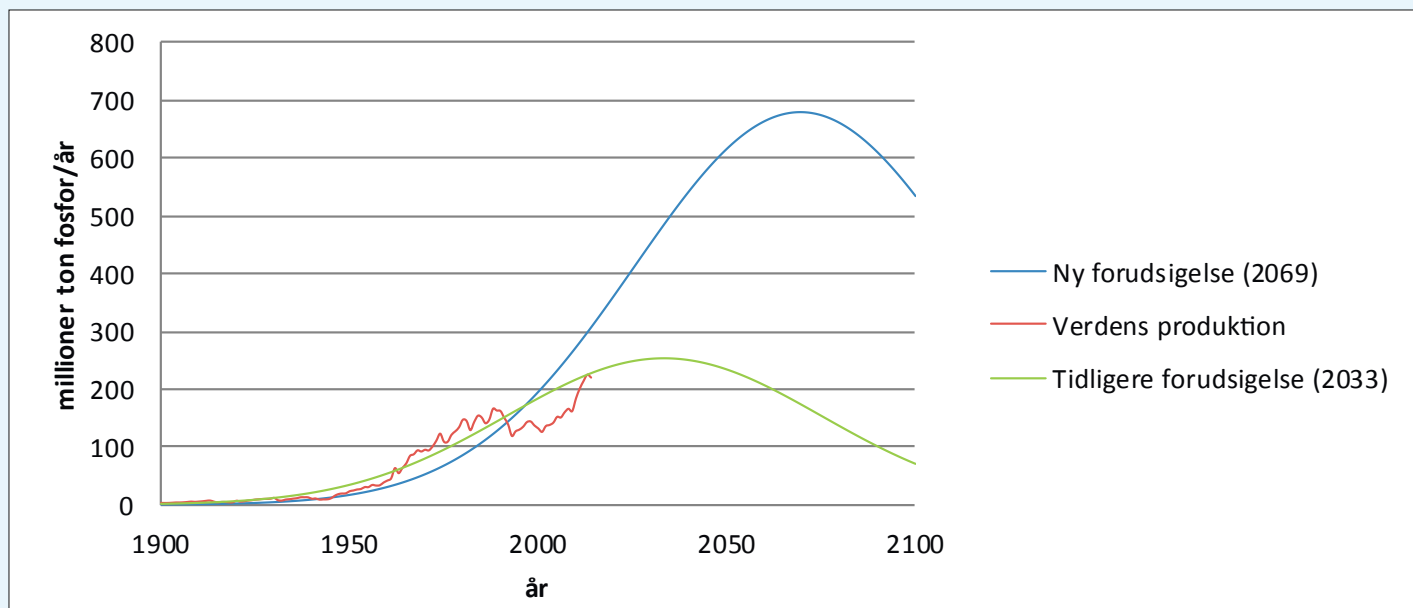
Et af de mest lovende alternativer er udvinding af fosfor fra spildevand i form af struvit (nyresten). Struvit, eller ammonium-magnesiumfosfathexahydrat, er et mineral, som kan udfældes fra ammoniakholdigt og fosfatrigt spildevand ved at tilføre magnesium, f.eks. i form af magnesiumoxid eller magnesiumklorid.



Disse støkiometriske forhold kan utilsigtet opstå på rensningsanlæg, hvilket har givet problemer med struvitdannelse i rør og pumper. Kontrolleret udfældning af struvit er derfor et oplagt valg: det reducerer mængden af kvælstof og fosfat i spildevandet og kan sælges som gødning.

Struvit kan beskrives som en "slow release"-gødning og er klassificeret som gødning i Danmark og nogle EU-lande. Struvit er dog ikke klassificeret som gødning på et overordnet europæisk plan. Eksport af struvit besværliggøres af, at det er klassificeret som et affaldsprodukt i EU [4].

Struvitproduktion foregår allerede i Danmark på to anlæg i henholdsvis Åby og Herning. Tilsammen har anlæggene en årlig struvitproduktion på omkring 350 tons. Danmark halter dog langt bagefter andre lande i udvikling af fuldskala struvitanlæg. Især i forhold til lande som Holland, Tyskland og USA. Både hvad angår antallet af anlæg, udfældningsmetoder og størrelsen



Figur 1. Forbruget af fosfor forventes at toppe i 2069.



Figur 2. Flyveaske fra biomasseforbrænding er en interessant kilde til fosfor.



Figur 3. Det er muligt at udvinde næsten alt fosfor fra biobaseret flyveaske ved at udfælde struvit-K.

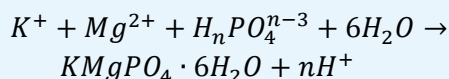
på anlæggene er disse lande langt foran os. Alene i Holland er der udviklet fire forskellige teknologier til udfældning af struvit, og der er allerede opført en lang række anlæg, hvor de største har en struvitproduktionskapacitet på 1.000 tons om året [1,5,6].

Der er et potentiale for at opføre 20-50 struvitanlæg i Danmark, hvilket vil reducere afhængigheden af fosforimport med op til 3.000 tons om året. Det er dog ikke nok til fuldstændig at stoppe importen, hvorfor andre alternative fosforkilder også bør undersøges, hvis hele Danmarks fosforbrug skal dækkes [5,7].

Struvit-K fra biobaseret flyveaske og fra spildevandsslam

En anden interessant fosforkilde er flyveaske fra biomasseforbrænding, figur 2. I takt med at danske kraftværker udskifter fossile brændsler med biomasse som halm og træflis, forøges mængden af biobaseret flyveaske. På grund af tungmetalindholdet i denne aske må den ikke føres tilbage til markerne eller deponeres i EU.

Forsøg på Danmarks Tekniske Universitet (DTU Kemiteknik) har påvist, at det er muligt at udvinde næsten alt fosfor fra biobaseret flyveaske ved at udfælde Struvit-K, figur 3. Selv om denne struvit-K blev udfældet fra et aske-ekstrakt, som indeholdt cadmium (1 mg l^{-1}), kunne cadmium ikke påvises i det dannede struvit-K. Struvit-K, eller kalium-magnesiumfosfathexahydrat, minder om struvit, idet ammoniumionen fra struvit er udskiftet med en kaliumion i struvit-K. Ellers har de to stoffer samme krystalstruktur. Modsat struvit er struvit-K ikke afprøvet eller godkendt som gødning i Danmark. På grund af sin lave opløselighed må det forventes, at struvit-K, ligesom struvit, kan beskrives som en "slow release"-gødning, men yderligere forsøg er påkrævet for at underbygge denne påstand [1,8].



Struvit-K produktion er ikke så udviklet som struvit. Der findes dog et storskalaanlæg i Putten i Holland, som producerer omkring 45 tons struvit-K om året fra denitrificeret kalvegylle [9].

Ved at opløse flyveasken i let surt vand opløses fosforforbindelserne i flyveasken. Udfældningen af struvit-K kan derefter gennemføres ved at tilsætte magnesiumoxid eller magnesiumchlorid til den fosforholdige opløsning. Magnesiumoxid spiller her en dobbeltrolle, idet det både regulerer pH til et passende niveau, hvor udfældningen kan forekomme, samt tilføjer den nødvendige magnesium for at opfylde de støkiometriske krav.

Såfremt der er et passende forhold mellem kalium-, magnesium- og fosfatkoncentrationerne, er det muligt at udkrystallisere størstedelen af det opløste fosfor som ren struvit-K uden udfældning af cadmium eller andre tungmetaller fra asken. Yderligere forsøg er dog påkrævet for at optimere processen og bestemme det økonomiske potentiale [1].

Biobaseret flyveaske kan herved konverteres fra at være et affaldsprodukt til et værdifuldt gødningsprodukt, og mængden af flyveaske, der skal deponeres, reduceres.

Struvit-K-udfældningsmetoden forventes ligeledes at kunne anvendes i forbindelse med termisk hydrolyse af husholdnings-slam. Størstedelen af slammets kulstof og nitrogen reduceres under forgasningen, mens fosfor udfældes som jernfosfat. Fosfor kan med fordel i stedet udfældes som struvit-K efter afbrænding af spildevandsslam. Struvit-K forventes at være frit for tungmetaller og kunne anvendes direkte som gødning, det sidste er ikke tilfældet for jernfosfat grundet den ekstremt lave opløselighed [1,10].

E-mail:

Kaj Thomsen: kth@kt.dtu.dk

Referencer

1. A. Lodberg, "Modeling and experiments for recycling of phosphorus," Technical University of Denmark, 2016.
2. D. Cordell and S. White, "Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security," *Sustainability*, vol. 3, no. 10, pp. 2027–2049, 2011.
3. S. S. Mar and M. Okazaki, "Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer," *Microchem. J.*, vol. 104, pp. 17–21, 2012.
4. E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, W. Verstraete, K. Rabaey, and B. Meesschaert, "Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 336–384, 2015.
5. J. M. Andersen, "Danmarks største struvitanlæg indvies i Herning," *Spildevandsteknisk Tidsskr.*, no. 2, p. 2, 2015.
6. SH+E Group, "Europe's largest phosphate recovery installation under construction at wwtp Amsterdam, the Netherlands," <http://www.dutchwatersector.com/>, 2013. [Online]. Available: <http://www.dutchwatersector.com/news-events/news/7635-europe-s-largest-phosphate-recovery-installation-under-construction-at-wwtp-amsterdam-the-netherlands.html>. [Accessed: 26-Feb-2016].
7. P. Krøyer Kristensen, "Fremtidens gødning," *Momentum+*, 2014.
8. M. U. Rehman and U. Fayyaz, "Genindvinding af fosfor fra biomasseaske," Danmarks Tekniske Universitet, Kongens Lyngby, 2016.
9. R. D. Schuiling and A. Andrade, "Recovery of Struvite from Calf Manure," *Environ. Technol.*, vol. 20, no. 7, pp. 765–768, 1999.
10. Miljøministeriet, Innovationspartner- skab for anvendelse af fosfor fra spildevand og spildevandsslam fra spildevandforsyninger, no. 1460. 2013.