

## Fosfaatreductie

Hoogwaardige en efficiënte terugwinning van fosfaat

**Rapport :** INN 20.001

**Versie :** 1.0

**Status:** Openbare samenvatting

**Datum:** Juni 2020

Opgesteld door: Ing. J. Groen  
Ing. R. Wassenaar  
Ing. D. Koot (ProfiNutrients BV)  
Prof. Dr. P. Pescarmona (Rijksuniversiteit Groningen)  
Dr. G.W.P. van Pruissen

Projectleider: Cornelissen Consulting Services B.V.  
Dr. G.W.P. van Pruissen



## Colofon

Bibliotheekgegevens rapport:  
Fosfaatreductie; Hoogwaardige en efficiënte terugwinning van fosfaat

Dr. G.W.P. van Pruissen  
Cornelissen Consulting Services B.V.  
Deventer, 2020

Verspreiding van publicaties van Cornelissen Consulting Services B.V.  
geschiedt door:

Cornelissen Consulting Services B.V.  
Binnensingel 3  
7411 PL Deventer  
Tel: 0570 - 667000  
E-mail: [info@ccsenergieadvies.nl](mailto:info@ccsenergieadvies.nl)  
Website: [www.ccsenergieadvies.nl](http://www.ccsenergieadvies.nl)

Meer informatie over dit rapport is te verkrijgen bij  
projectleider dr. G.W.P. van Pruissen

Cornelissen Consulting Services B.V.

## SAMENVATTING

Fosfaat is een kostbare (fossiele) grondstof die essentieel is voor alle leven op aarde. Momenteel worden grote hoeveelheden fosfaat via rioolwater en mestafzet afgevoerd. Zowel in de mestverwerking als in de rioolwaterzuivering wordt momenteel fosfaat teruggewonnen in de vorm van struviet, een slecht oplosbaar zout dat bestaat uit magnesium, ammonium en fosfaat. Bij de productie van struviet wordt in de meeste gevallen magnesium toegevoegd aan de te bewerken stroom. Dit struviet is beperkt weer in te zetten als grondstof. Het project "Redfosfaat" onderzoekt de mogelijkheden om dit struviet, zowel uit mest als uit rioolwaterzuiveringen, op te werken tot zuiver fosforzuur en de daarbij benodigde grondstoffen zoveel mogelijk te hergebruiken. Fosforzuur kan dienen voor de productie van kunstmest maar kan ook in allerlei andere hoogwaardige chemische toepassingen worden ingezet, bijvoorbeeld in de metaalcoatindustrie of als brandvertrager. Het ammonium kan als kunstmest(vervanger) ingezet worden en het magnesium kan worden hergebruikt in het proces voor nieuwe struvietwinning.

De struvietproductie in rioolwaterzuivering bij waterschappen is inmiddels een gevestigde technologie waarbij het er voor waterschappen met name om te doen is de vorming van struviet in de rest van hun leidingwerk en installaties te voorkomen. Struvietproductie uit mest bevindt zich nog meer in de experimentele fase. In het project is bij een melkveehouderij getest met een struvietcone en een scheider met een fijne zeef. Daarbij is zowel met rundermest (digestaat) als met varkensmest (vers) getest.

Omdat zowel de werking van de struvietcone als van de scheider niet het gewenste effect gaven, geen efficiënte verwijdering van fosfaat uit de mest, is er nader onderzoek gedaan naar de achterliggende processen en waar dit mis gaat. Zowel voor varkensmest als voor koeienmest is gekeken naar de binding van fosfaat door toevoeging van magnesium in onopgeloste vorm.

Vervolgens is gekeken naar de thermische decompositie van struviet waarbij stikstof in de vorm van ammoniak ontsnapt uit het struviet en er magnesiumwaterstoffosfaat overblijft. Dit zou opnieuw ingezet kunnen worden als ammoniak vanger maar is ook de eerste stap in de richting van fosforzuurproductie. Er is onderzocht wat de benodigdheden zijn om dit proces reeds op de boerderij uit te voeren, hoe efficiënt het proces verloopt en hoe efficiënt het magnesiumwaterstoffosfaat eventueel weer als stikstofvanger ingezet zou kunnen worden.

Om uiteindelijk zuiver fosforzuur te produceren uit struviet of een zuivere fosfaatkunstmest te produceren, en de overige chemicaliën optimaal te hergebruiken, zijn twee procedés ontwikkeld in het lab dat bestaat uit een aantal stappen:

- Thermische decompositie van struviet
- Selectieve oplossing van fosfaten en filtratie
- Destillatie van fosfaatoplossing wat fosforzuur geeft of het selectief neerslaan van ammoniumwaterstoffosfaat door toevoeging van ammoniak uit de thermische decompositie
- Selectieve oplossing van ammoniumzouten en filtratie van magnesiumhydroxide
- Kristallisatie van ammoniumzouten uit water.

Het procedé voor de productie van zuiver fosforzuur vormt de basis voor het concept. Dit is verder uitgewerkt in een massa- en energiebalans. Vervolgens is een ontwerp gemaakt voor een installatie om deze processtappen op demoschaal uit te voeren.

Het procedé voor de productie van ammoniumwaterstoffosfaat is nog weer een latere innovatie op het eerste proces om met minder hoogwaardige apparatuur en minder energie



een vergelijkbaar doel te bereiken. Dit proces moet leiden tot een verbeterde businesscase ten opzichte van de case voor zuiver fosforzuur. Die laatste is wel breder inzetbaar.

Tot slot is de economische haalbaarheid van installaties voor de productie van struviet uit mest en voor de productie van fosforzuur uit struviet verder onderzocht. Op basis van het ontwerp voor de demo-installatie is een investeringsbegroting en een exploitatiebegroting gemaakt. Daarnaast zijn de potentiële verkoopprijzen van de producten in kaart gebracht om een schatting van de potentiële inkomsten te maken. Op basis van de gemaakte businesscase is het niet waarschijnlijk dat een dergelijk systeem op demoschaal rendabel bedreven kan worden. Daarvoor is toepassing op industriële schaal nodig. Het is onzeker of dergelijke hoeveelheden struviet beschikbaar zijn. Mogelijk dat een installatie voor de productie van ammoniumwaterstoffosfaat eerder rendabel te maken is.



## **INHOUDSOPGAVE**

<b>SAMENVATTING</b> .....	<b>3</b>
<b>1 INLEIDING</b> .....	<b>6</b>
<b>2 CONCLUSIES</b> .....	<b>8</b>
<b>REFERENTIES</b> .....	<b>10</b>

## 1 INLEIDING

Fosfaat is een kostbare (fossiele) grondstof die essentieel is voor alle leven op aarde. De natuurlijke fosfaatvoorraden van fosfaatgesteenten zijn eindig en worden geschat op 76000 Tg P.<sup>1</sup> Het wereldwijde verbruik van fosforzuur voor de productie van meststoffen (die ongeveer 90% van de totale productie verbruiken), veevoer, voedselveilige dranken en fosfaatchemicaliën groeit snel en zal naar verwachting jaarlijks met ongeveer 2% toenemen. Volgens de studie van EcoSanRes<sup>2</sup> zal de helft van de huidige economisch levensvatbare fosforreserves binnen 60-70 jaar worden verbruikt.

Industrieel wordt fosforzuur door middel van twee processen geproduceerd: het thermische proces en het natte proces. Het thermische proces is een zeer energie-intensief proces en produceert zeer zuiver fosforzuur, dat wordt gebruikt voor de productie van hoogwaardige fosfaatchemicaliën, wasmiddelen, farmaceutische producten, voedingsmiddelen en niet-vruchtbaar makende middelen. Aan de andere kant is het natte proces een laag energie-intensief en goedkoop proces, en domineert het in de commerciële sectoren. Hoogwaardige fosfaatgesteenten zijn echter essentieel voor het natte proces. De uitputting van hoogwaardige fosfaatgesteenten en de aanwezigheid van grote hoeveelheden wateroplosbare onzuiverheden kunnen het huidige industriële natte proces mogelijk duur maken.

Momenteel worden grote hoeveelheden fosfaat via rioolwater en mestafzet afgevoerd. Veehouders in Nederland kampen structureel met mestoverschotten. Door de strikte plaatsingsnormen voor stikstof en fosfaat kan slechts een beperkt deel van de geproduceerde mest op het eigen land worden afgezet en moet het overschot tegen hoge kosten worden afgevoerd. Hierbij gaan nutriënten en organische stof voor het bedrijf verloren.

Door fosfaat en stikstof uit de mest te raffineren kunnen de overige nutriënten en organische stof op de boerderij blijven. Door slimme scheidingsmethoden en chemische bewerking met elkaar te combineren kan, met minimale inzet van chemicaliën en energie, uit mest waardevolle stikstof- en fosfaatkunstmest geproduceerd worden.

Omdat de raffinage van mest, en dan met name de fosfaatraffinage, nog lastig blijkt, is aanvullend onderzoek naar de productie van struviet (fosfaatzout) uit mest nodig. Rioolwaterzuiveringen kampen traditioneel met de aanslag van struviet in hun leidingen en apparatuur. Door struviet gecontroleerd te laten vormen voordat het in de rest van de installatie voor aanslag kan zorgen, zorgt voor grote besparingen op onderhoudskosten en levert de mogelijkheid om fosfaat op een duurzame wijze terug in de kringloop te brengen. Jaarlijks worden op deze wijzen tonnen struviet geproduceerd waarvoor nog geen duidelijke bestemming bestaat anders dan het bij te mengen als grondstof in traditionele kunstmestproductie.

Ten tijde van de projectaanvraag was regelgeving omtrent het hergebruik van producten uit mest, die daarmee nog steeds de status mest hebben, of producten uit afvalwater, die daarmee de status van afval hebben, bijzonder lastig. Eén van de doelen was om een techniek te ontwikkelen waarmee fosfaat volledig fysisch gescheiden kon worden van de meststromen of afvalstromen. Inmiddels is Europese regelgeving in de maak die het hergebruik van struviet uit verschillende reststromen makkelijker moet maken. Desalniettemin blijft het interessant om uit struviet een hoogwaardige grondstof als fosforzuur te produceren die ingezet kan worden als fosfaatkunstmest of basischemicalie in industriële processen.



In dit project zal de technologische haalbaarheid van een aangepaste techniek voor de nutriëntterugwinning uit mest worden ontwikkeld en getest. Het principe is gebaseerd op fluïde bed kristallisatoren zoals die voor mestverwerking en afvalwaterzuivering wordt toegepast. Met name de thermische en chemische bewerking van fosfaathoudende zouten (struviet, calciumfosfaat) staat daarbij centraal.

Deze thermische bewerking van struviet vormt ook de eerste stap in het procedé voor de productie van fosforzuur. Oorspronkelijk was het idee om de fosfaten met behulp van koolstof en hoge temperaturen volledig te reduceren tot gasvorming fosfor. In het onderzoek is uiteindelijk een efficiënter en vooral veiliger proces ontwikkeld waarbij de vorming van fosforgas wordt vermeden. Ook is de maximale benodigde temperatuur (350 °C) veel lager dan wat nodig zou zijn voor de thermische omzetting van struviet naar fosfor gas met behulp van koolstof (~1500 °C).

Het ontwikkelde procedé bestaat eruit het fosfaat (ion) selectief in oplossing te brengen, vervolgens af te scheiden via filtratie en tot slot middels destillatie van het gebruikte oplosmiddel te ontdoen voor de productie van fosforzuur, ofwel het selectief neer te slaan door toevoeging van ammoniak voor de productie van ammoniumwaterstoffosfaat kunstmest. Indien het voor wetgeving toch vereist is, zou het fosforzuur in de vorm van  $P_2O_5$  door een additionele behandeling op 600 °C via de gasfase kunnen worden gezuiverd. Hetzelfde geldt voor ammoniumwaterstoffosfaat. Vooralsnog is deze laatste stap, met het oog op versoepelde regelgeving, buiten beschouwing gelaten, mede omdat dit reeds een bekend/bestaand proces is.

## 2 CONCLUSIES

Voor de struvietwinning uit mest kan het volgende worden geconcludeerd:

Met koeienmest wordt er geen verwijderingspercentage (orthofosfaat) hoger dan 45% waargenomen in het lab. Een van de hypothesen was dat dit te maken had met de verhoogde calcium concentratie. De calcium/fosfaat verhouding is bij koeienmest hoger dan bij varkensmest.

Wat betreft varkensmest krijgt men de hoogste verwijdering van orthofosfaat bij een pH van 8,7 en een Mg/P verhouding van 4,7, deze bedraagt 95%.

Bij varkensmest werd er over de tijd verschil gevonden in orthofosfaatverwijdering, maar in welke richting dit gebeurde is niet eenduidig. Dat lijkt erop te duiden dan de neerslagreactie/kristallisatie over het algemeen op een kort tijdsbestek plaatsvindt. Tijdens de analyse viel op dat eenzelfde sample, wanneer deze op verschillende manieren in de fotometer gestopt wordt, verschillende waarden aangeeft. Dit kon soms wel 1mg verschil zijn, welke met een verdunning van 80 maal dus voor een redelijk verschil in concentratie kan zorgen. De onzekerheid op de metingen is dus aanzienlijk wat eenduidige conclusies lastig maakt.

Het afvangen van fosfaat met de struvietcone en de micro vacuüm scheider combinatie blijkt te werken. Het systeem werkt beter met varkensmest dan met rundveedigestaat. Voor rundveedigestaat is het verwijderingsrendement 9,6% uit de ingaande dunne fractie stroom. Met varkensmest is de installatie aanzienlijk effectiever, namelijk 20,7% fosfaatverwijdering uit de dunne fractie. Dit viel op basis van de labtesten ook te verwachten. De efficiënties die in de installatie gehaald worden zijn wel aanzienlijk lager dan de labtesten. Eén van de redenen hiervoor kan de filtermaas zijn. Waar in het lab een 0,45 µm filter gebruikt wordt, is de micro-vacuümscheider met een maas van 100 µm uitgerust. Het is duidelijk dat struviet nauwelijks tot niet in de struvietcone achterblijft. Het spoelt met de dunne fractie mee uit de struvietcone. Of dit als fijn calciumfosfaat in suspensie is, of dat er zich struviet/calciumfosfaat afzet op de vaste delen in de dunne fractie is niet eenduidig te concluderen. Wel is zeker dat het aandeel opgelost fosfaat in de mest afneemt. Afhankelijk van de kwaliteit van de scheider na de installatie kan er dus nog fosfaat uit de dunne fractie verwijderd worden.

Voor het omzetten van struviet uit communale waterzuiveringsinstallaties naar magnesiumwaterstoffosfaat, en het mogelijke gebruik als ammonium afvanger in waterige media met ammonium/ammoniak, kan het volgende worden geconcludeerd: Het is mogelijk om struviet doormiddel van verhitting dusdanig te 'kraken' dat ammoniak het struviet verlaat en magnesiumwaterstoffosfaat gevormd wordt. Voor struviet van een communale waterzuiveringsinstallatie kon bij 150 °C ongeveer 50% van het ammoniak worden vrijgemaakt. Met een hogere temperatuur, betere beluchting of langere verblijftijd kan dit mogelijk nog hoger worden.

Het gekraakte struviet is in staat om ammonium weer op te nemen uit een oplossing die ammonium ionen bevat. Hiermee kan het gekraakte struviet gebruikt worden voor verwijdering van ammoniumstikstof uit mest. Omdat de efficiëntie van de thermische decompositie, en het opname proces van ammonium verre van 100% zijn, ligt het niet voor de hand dat dit proces als zodanig in de praktijk zal worden toegepast.

De energiekosten voor dit proces zijn circa €0,93 euro per kg stikstof en 0,05 euro per kg droog struviet als er geen warmteterugwinning wordt toegepast in het proces. Er zal dus efficiënter gebruik gemaakt dienen te worden van de warmte.





Het is onwaarschijnlijk dat een dergelijk proces op de boerderij rendabel plaats kan vinden, daarvoor zal deze stap in het industriële proces toegevoegd dienen te worden.

Op basis van struviet en thermische decompositie als eerste processtap, kan op twee manieren een hoogwaardig fosfaatproduct gemaakt worden, te weten fosforzuur en ammoniumwaterstoffosfaat. Hiervoor is een nieuw proces ontwikkeld. Ten aanzien van dit proces kan het volgende geconcludeerd worden: Er is een nieuw proces ontworpen om van struviet (of andere fosfaathoudende mineralen) met behulp van selectieve oplosbaarheid. Het is mogelijk om van struviet in een paar stappen te komen tot zuiver fosforzuur en/of zuiver ammoniumwaterstoffosfaat dat geschikt is als kunstmest of als basis chemicaliën voor de chemische industrie kan dienen. In dit proces worden zoveel mogelijk milieuvriendelijke regentia gebruikt en worden de restproducten voor hergebruik geschikt gemaakt. Struviet kan door thermische decompositie worden omgezet naar magnesiumwaterstoffosfaat en ammoniak.

Uit het magnesiumwaterstoffosfaat kan door toevoeging van zwavelzuur en aceton een fosforzuuroplossing in aceton worden verkregen en magnesiumsulfaat. Het magnesiumsulfaat kan met ammoniumhydroxide tot ammoniumsulfaat kunstmest en magnesiumhydroxide voor hernieuwde struvietproductie worden omgezet. Het fosforzuur kan doormiddel van destillatie direct worden verkregen maar om een destillatiestap in het proces te vermijden is het ook mogelijk om met toevoeging van ammoniak direct ammoniumwaterstoffosfaat in vaste vorm te produceren. Indien nodig is het mogelijk om ammoniumwaterstoffosfaat via de gasfase verder tot zuivere kunstmest op te werken. Omdat het in deze studie gebruikte fosforzuur analytisch zuiver was, moeten de effecten van onzuiverheden in echt nat fosforzuur in de toekomst met redelijke analysemethoden worden onderzocht.

Ten aanzien van de economische haalbaarheid van een chemische installatie voor het ontwikkelde proces voor fosforzuurproductie, kan het volgende worden geconcludeerd: De ontwikkelde installatie van 1000 ton struviet per jaar kent geen economisch verdienmodel hoewel de kosten en baten relatief dicht bij elkaar liggen. Daarmee is een installatie van 1000 ton per jaar enkel als demonstratie-installatie of pilotinstallatie interessant als opstap naar een grootschaliger fabriek.

Omdat de arbeidskosten een relatief groot aandeel in de totale operationele kosten hebben (>50%) en deze arbeidskosten gelijk blijven bij opschaling van het proces, is er voor grootschalige installaties (bijvoorbeeld 10.000 ton struviet per jaar) wel degelijk een positieve businesscase beschikbaar. Verdere ontwikkeling in die richting is aan te bevelen.



## REFERENTIES

---

<sup>1</sup> Marjolein de Ridder, Sijbren de Jong, Joshua Polchar and Stephanie Lingemann (2012) Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market, The Hague Centre for Strategic Studies (HCSS) Rapport No 17 | 12 | 12, ISBN/EAN: 978-94-91040-69-6

<sup>2</sup> Mats Johansson and Elisabeth Kvarnström, A Review of Sanitation Regulatory Framework, VERNA Ecology, Sweden, Report 2005-1