

## GER-waarden van teruggewonnen fosfor

### Ketenanalyse van struvietproductie uit communaal afvalwater en terugwinning van fosfor uit assen van slibverbranding

#### **Rapport**

Delft, september 2012

#### **Opgesteld door:**

H.J. (Harry) Croezen en M.M. (Marijn) Bijleveld (CE Delft)  
Mirabella Mulder Waste Water Management



# Colofon

## Bibliotheekgegevens rapport:

H.J. (Harry) Croezen, M.M. (Marijn) Bijleveld (CE Delft)

Mirabella Mulder Waste Water Management

GER-waarden van teruggewonnen fosfor

Ketenanalyse van struvietproductie uit communaal afvalwater en terugwinning van fosfor uit assen van slibverbranding

Delft, CE Delft, september 2012

Publicatienummer: 12.26763.54

Opdrachtgever: Agentschap NL.

Alle openbare CE-publicaties zijn verkrijgbaar via [www.ce.nl](http://www.ce.nl)

Meer informatie over de studie is te verkrijgen bij de projectleider Harry Croezen.

© copyright, CE Delft, Delft

CE Delft

Committed to the Environment

CE Delft is een onafhankelijk onderzoeks- en adviesbureau, gespecialiseerd in het ontwikkelen van structurele en innovatieve oplossingen van milieuvraagstukken.

Kenmerken van CE-oplossingen zijn: beleidsmatig haalbaar, technisch onderbouwd, economisch verstandig maar ook maatschappelijk rechtvaardig.



# Inhoud

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>5</b>
1.1	Aanleiding	5
1.2	Selectie van beschouwde routes	5
1.3	Berekening van de GER-waarde	7
1.4	Leeswijzer voor dit rapport	7
<b>2</b>	<b>Struvietwinning uit het rejectie-water bij RWZI's</b>	<b>9</b>
2.1	Techniek	9
2.2	Effecten van struvietproductie op de RWZI	9
2.3	Modellering: uitgangspunten GER-waardeberekening struviet	10
2.4	Uitgangspunten modellering meststof ter vergelijking	11
<b>3</b>	<b>Terugwinning bij Thermphos</b>	<b>13</b>
3.1	Inleiding	13
3.2	Productieproces	13
3.3	Functionele eenheid en systeemafbakening	14
3.4	Massa- en energiebalans	15
3.5	Modellering fosforproductie	17
<b>4</b>	<b>Resultaten</b>	<b>19</b>
4.1	Struvietterugwinning	19
4.2	Fosfor uit slibassen	21
4.3	Discussie	22
	<b>Literatuur</b>	<b>25</b>
<b>Bijlage A</b>	<b>Berekeningen energiebalans Thermphos</b>	<b>27</b>
A.1	Energiebalans	27
A.2	Samenstelling verbrandingsassen	28





# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding

Agentschap NL beheert een document waarin GER-waarden gepubliceerd zijn van een groot aantal stoffen, materialen en energiedragers. Deze GER-waarden geven de totale energie-inhoud aan, de primaire energie die nodig is voor totstandkoming van de stof, materiaal of energie, welke gebruikt kunnen worden bij berekeningen van de energie-efficiëntie in het kader van het MJA3-programma.

Fosforterugwinning uit afvalwater is een onderwerp dat in de belangstelling staat en meer en meer in Nederland wordt toegepast. Agentschap NL heeft CE Delft en Mirabella Mulder Waste Water Management verzocht om tot een GER-waarde te komen van teruggewonnen fosfaat bij afvalwaterzuivering. Daarnaast heeft Agentschap NL gevraagd om GER-waarden te leveren van producten waarmee het teruggewonnen product kan worden vergeleken, zoals kunstmest of primair fosfaat.

In deze rapportage worden de GER-waarden gerapporteerd en wordt de totstandkoming besproken.

## 1.2 Selectie van beschouwde routes

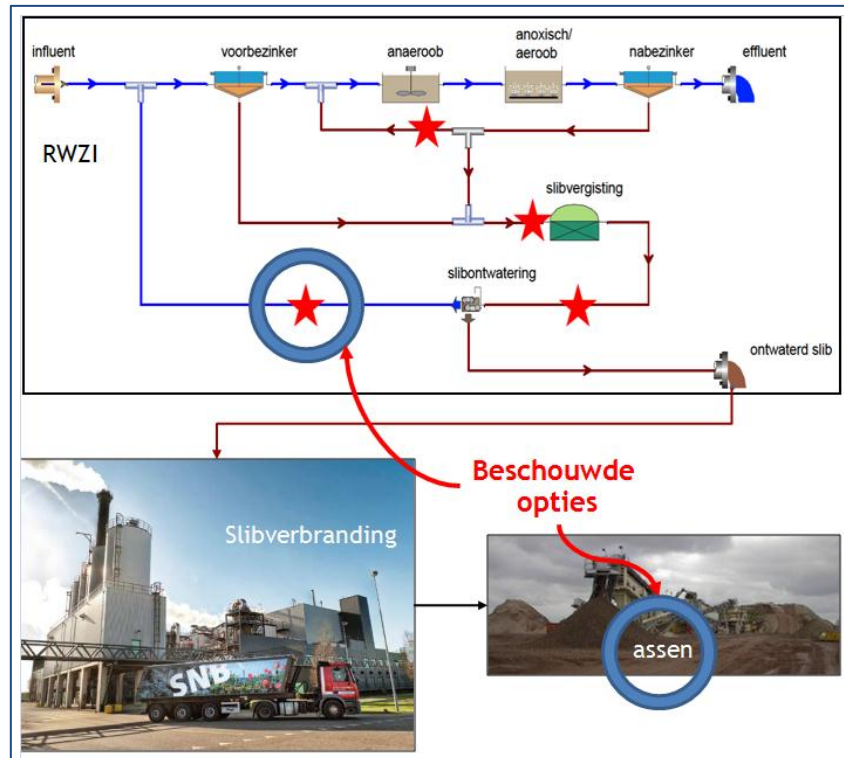
### Fosforterugwinning

In theorie zijn er een aantal plekken in de RWZI waar fosforterugwinning mogelijk is en zijn er legio processen voor terugwinning beschikbaar of in ontwikkeling. In overleg met Agentschap NL is gekozen om de GER-waarde te bepalen van fosfor via twee routes. In Figuur 1 zijn de plekken van terugwinning aangegeven met een blauwe cirkel. Dit zijn de twee routes waarop in Nederland voornamelijk wordt ingezet:

1. Fosforafscheiding en struvietwinning uit het rejectiewater bij RWZI's;
2. Fosforterugwinning uit de assen van verbrand zuiveringsslib bij Thermphos.

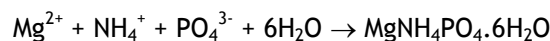


Figuur 1 Beschouwde terugwinningroutes voor fosfor



### 1. Fosforafscheiding bij RWZI uit rejectiewater

Fosfor kan uit rejectiewater worden teruggewonnen door kristallisatie van  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , oftewel struviet. De kristallisatie verloopt spontaan via doseren van een magnesiumzout volgens de volgende reactievergelijking:



Het terugwinnen van fosfaat op de RWZI kan alleen (kosten)effectief gebeuren op grote zuiveringen (> 300.000 i.e.) met een slibgisting (STOWA, 2011a). In Nederland worden momenteel zogenaamde korrelreactoren ingezet voor struviet precipitatie of zijn in aanbouw. In deze korrelreactoren wordt of in de reactor zelf of in een aparte bezinkstap geselecteerd op de afscheiding van een minimale korrelgrootte struviet. De struvietkorrels die op deze manier worden verkregen bevatten nog circa 30% water en kunnen worden ingezet als een slow release N- en P-meststof in de landbouw.

### 2. Fosforterugwinning uit verbrandingsassen

Voor terugwinning van fosfor uit de assen van zuiverings-slib worden in (STOWA, 2011a) twee mogelijke routes genoemd, die op praktisch schaal zijn bewezen:

- terugwinning via thermische productieproces bij Thermphos, vervanging van regulier fosfaaterts;
- terugwinning via Ash Dec proces.

In de praktijk in Nederland wordt alleen de eerste route toegepast. Het geproduceerde slib bij de RWZI wordt verbrand bij verbrand bij Slibverwerking Noord-Brabant (SNB) in Moerdijk en HVC in Dordrecht. SNB levert een deel van de as als een secundaire grondstof aan Thermphos in Vlissingen voor de productie van fosfor. De as heeft een fosforgehalte van ongeveer 10%.

Deze route is alleen geschikt voor as met een Fe ÷ P verhouding van < 0,2 vanwege het fosforbindende effect van ijzer in het productieproces bij Thermphos. Alleen assen van slib geproduceerd bij biologische P verwijdering of chemische fosforverwijdering met aluminium voldoen aan deze randvoorwaarde.

### 1.3 Berekening van de GER-waarde

De methode van berekening van GER-waarden is als volgt. Na inventarisatie van alle inputs en outputs van materialen en energie, worden deze gemodelleerd met behulp van het LCA-softwareprogramma Simapro. Binnen Simapro zijn databases beschikbaar met milieu-informatie van vele materialen, energiedragers en transportmiddelen, waarvan de Ecoinvent database de meest uitgebreide en gebruikte is. Bij het modelleren van struvietterugwinning, fosforwinning uit slibassen en fosforwinning uit fosfaaterts wordt hiervan gebruik gemaakt. Na modellering wordt met de analysemethode 'Cumulative Energy Demand' de GER-waarde berekend.

### 1.4 Leeswijzer voor dit rapport

Beide terugwinroutes worden in een hoofdstuk besproken: struvietwinning uit het rejectiewater bij RWZI's in hoofdstuk 2, fosforterugwinning uit de assen van verbrand zuiveringslib bij Thermphos in hoofdstuk 3. Beide hoofdstukken bevatten:

- uitleg van de techniek;
- gebruikte achtergrondgegevens voor de modellering van de terugwinprocessen;
- gehanteerde methode en gegevens over de stoffen ter vergelijking met het teruggewonnen fosfor(product);

In Hoofdstuk 4 worden de berekende GER-waarden weergegeven besproken.







# 2 Struvietwinning uit het rejectiewater bij RWZI's

## 2.1 Techniek

Rejectiewater is de waterstroom die vrij komt bij het indikken en ontwateren van zuiverings-slib op een RWZI. Dit rejectiewater bevat veel stikstof en fosfaat. Voor struvietvorming wordt in een reactor een magnesiumzout gedoseerd op basis van de fosfaatvracht in een metaal:fosfor verhouding van 1,05. Over het algemeen is de pH van het rejectiewater voldoende hoog voor spontane struvietvorming. Indien dit niet het geval is kan loog worden gedoseerd om de pH te verhogen.

De korrelreactor wordt of volledig gemengd waarna bezinking van struviet in een aparte bezinktank plaatsvindt of opwaarts doorstroomd, waarbij bezinking van de struvietkorrels in de reactor zelf plaatsvindt. Bij het oogsten van de struvietkorrels wordt geselecteerd op een minimale grootte. Deze struvietkorrels hebben een drogestofpercentage van 70%.

## 2.2 Effecten van struvietproductie op de RWZI

Naast fosfaatterugwinning heeft de inzet van een struvietreactor op het rejectiewater een aantal belangrijke gevolgen voor andere processen op de RWZI:

- dosering van metaalzouten op de waterlijn van de RWZI en productie van chemisch slib;
- stikstofbelasting op de waterlijn van de RWZI;
- biogas productie;
- slibontwatering en slibeindverwerking.

Deze effecten worden in hieronder nader beschreven.

### **Dosering van metaalzouten en productie van chemisch slib**

Doordat een gedeelte van het fosfaat wordt verwijderd uit het rejectiewater, neemt de fosfaatbelasting op de waterlijn af. Hierdoor hoeven minder metaalzouten te worden gedoseerd en wordt er minder chemisch slib geproduceerd.

### **Biogasproductie**

Doordat er minder chemisch slib wordt geproduceerd neemt de hydraulische verblijftijd in de gisting toe. Hierdoor wordt meer biogas geproduceerd.

### **Slibontwatering en slibeindverwerking**

Doordat er minder slib wordt geproduceerd is er minder energie nodig voor de slibontwatering en slibeindverwerking inclusief transport van ontwaterd slib.

### **Stikstofbelasting op de AT**

Struviet bevat naast fosfaat ook ammonium. Per kilogram P wordt tegelijkertijd 0,45 kg N verwijderd. Hierdoor neemt de stikstofbelasting op de waterlijn af, waardoor er minder elektriciteit nodig is voor de stikstofverwijdering in de waterlijn.



## 2.3 Modelling: uitgangspunten GER-waardeberekening struviet

In Tabel 1 zijn de uitgangspunten weergegeven voor de GER-waardeberekening voor de winning van struviet uit rejectiewater op RWZI's. Hierbij is uitgegaan van inzet van een struvietreactor op een RWZI met voorbezinking en gisting met een capaciteit van 310.000 i.e<sup>1</sup>. De fosfaatverwijdering vindt zoveel mogelijk op biologisch wijze plaats; om de vereiste effluentkwaliteit van  $P_{tot} \leq 1$  mg/l te behalen vindt aanvullende chemische fosfaatverwijdering plaats.

Tabel 1 Uitgangspunten berekening GER-waarde struviet

Parameter	Eenheid	Waarde
Struvietproductie 70% ds	kg struviet/dag	1222
Elektriciteitsgebruik struvietreactor	kWh/dag	37
Magnesiumchloride-gebruik struvietreactor	kg MgCl <sub>2</sub> */dag	387
Natronloog gebruik struvietreactor	kg NaOH*/dag	0
Besparing elektriciteit waterlijn	kWh/dag	195
Besparing metaalzoutdosering waterlijn	kg FeCl <sub>3</sub> */dag	969
Besparing polymeedosering sliblijn	kg poedervormig PE*/dag	9,7
Besparing elektriciteit slibontwatering	kWh/dag	49
Extra elektriciteitsopwekking door hogere biogasproductie	kWh/dag	149
Verminderde slibproductie	kg ontwaterd slib/dag	3848

\* kg puur product (dus niet in oplossing)

Door de inzet van de struvietreactor wordt er in totaal 356 kWh/dag bespaard op de RWZI. Daarnaast wordt energie bespaard voor het slibtransport en de slibeindverwerking. Voor de slibeindverwerking is uitgegaan van het droog- en verbrandingsproces van SNB zoals weergegeven in Tabel 2 conform de STOWA-rapportage 'Handleiding model milieupact en energiebehoefte van RWZI's' welke in september 2012 zal uitkomen.

Tabel 2 Modelling 1 kg slibeindverwerking

Aspect	Eenheid/kg
Elektriciteit (kWh)	0,056
Aardgas (Nm <sup>3</sup> )*	0,0012
Kalksteen en krijt	0,019
Kalkhydraat	0,0015
Hardovencokes	0,00013
Zoutzuur	0,0036
Natronloog	0,0066
Opgewekte energie, ter gebruik	0,0076

\* Aardgas is gemodelleerd als 'Heat, natural gas, at industrial furnace low-NO<sub>x</sub>', met 31,65 MJprim./Nm<sup>3</sup> gas en 1,37 MJprim./MJ 'heat, natural gas'.

<sup>1</sup> i.e. = inwonerequivalent.



Tabel 3 Gehanteerde transportafstanden

Transport	Afstand	Transportmiddel
Ontwaterd slib	100	Transport, lorry 16-32t, EURO4/RER
Struviet naar akker	100	Transport, lorry 16-32t, EURO4/RER
Struvietverspreiding op land	10	Transport, tractor and trailer/CH

Toelichting:

- Ontwaterd slib van RWZI's naar SNB en HVC. Het slib wordt naar een van deze 2 locaties vervoerd. Volgens de MER-LAP transporttabel volgt hier een gemiddelde afstand van 100 km uit.
- Ook voor transport van struviet naar akker wordt uitgegaan van 100 km. Hoewel er vele RWZI's zijn wordt ervan uitgegaan dat de afzetmogelijkheden van struviet nog beperkt zijn: struviet wordt nog niet grootschalig wordt ingezet.
- Voor uitrijden van struviet wordt 10 km aangehouden. Deze afstand is overgenomen van het Ecoinvent-proces van het uitrijden van mest.

## 2.4 Uitgangspunten modellering meststof ter vergelijking

Op basis van de molecuulformule bedragen de gehalten voor ammoniumstruviet respectievelijk 5,7%N, 28,9% P2O5 en 16,0% MgO. Hierbij is er vanuit gegaan dat nog kristalwater in het product aanwezig is, maar dat er geen organisch materiaal aanwezig is.

Het Nutriënten Management Instituut heeft een rapport uitgebracht waarin de werking van struviet wordt vergeleken met die van kunstmest (NMI, 2011). Er wordt bevonden dat de berekende gehalten in ammoniumstruviet komen goed overeen met het product Crystal Green dat op de markt wordt gebracht door het bedrijf Ostara. Ten aanzien van dit product wordt gegarandeerd dat de minimale gehalten gelijk zijn aan 5% N, 28% P2O5 en 16% MgO.

Zoals aangegeven in (NMI, 2011) kan op basis van een beperkte set van buitenlandse proeven worden aangenomen dat P-, N- en Mg-werking van struviet als meststof goed is, even goed als die van reguliere kunstmestsoorten. In de proeven zijn vergelijkende testen gedaan tegen referentiestoffen:

- met goed oplosbare P-meststoffen, zoals TSP voor vergelijking van de P-werking;
- met referentiemeststof ammoniumnitraat voor vergelijking van de N-werking;
- met referentiemeststof magnesiumsulfaat (MgSO4) voor vergelijking van de Mg-werking.

We merken op dat in het verleden vaak verschil aangetoond werd (minimaal 25%), op basis van oplosbaarheid van struviet. Omdat NMI, 2011 een recente bron is die diverse vergelijkende studies in ogenschouw neemt, gaan wij bij dit GER-waardenonderzoek uit van de bovengenoemde bevindingen van het NMI.

Om kunstmest en struviet goed te kunnen vergelijken wordt ook voor kunstmest transport naar en verspreiding op het land meegenomen. Hierbij zijn dezelfde afstanden gehanteerd als bij struviet.





# 3 Terugwinning bij Thermphos

## 3.1 Inleiding

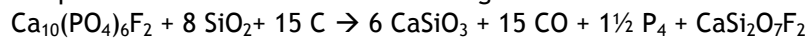
In dit hoofdstuk wordt de winning van fosfor uit assen van verbrand zuiveringslib besproken, alsmede de reguliere winning van fosfor uit fosfaaterts.

Allereerst wordt eerst een korte beschrijving gegeven van het reguliere productieproces van fosfor bij Thermphos om te illustreren hoe dit proces verloopt en wat de grondstoffen en productstromen zijn. De beschrijving dient ook als onderbouwing van de afbakening van de analyse, beschreven in paragraaf 3.3. In paragraaf 3.4 worden de consumpties van grondstoffen en energiedragers en de omvang van productstromen gegeven, voor zowel fosfor uit slibas als uit fosfaaterts. Vervolgens wordt in paragraaf 3.5 besproken hoe de fosforwinning uit slibas en uit fosfaaterts is gemodelleerd.

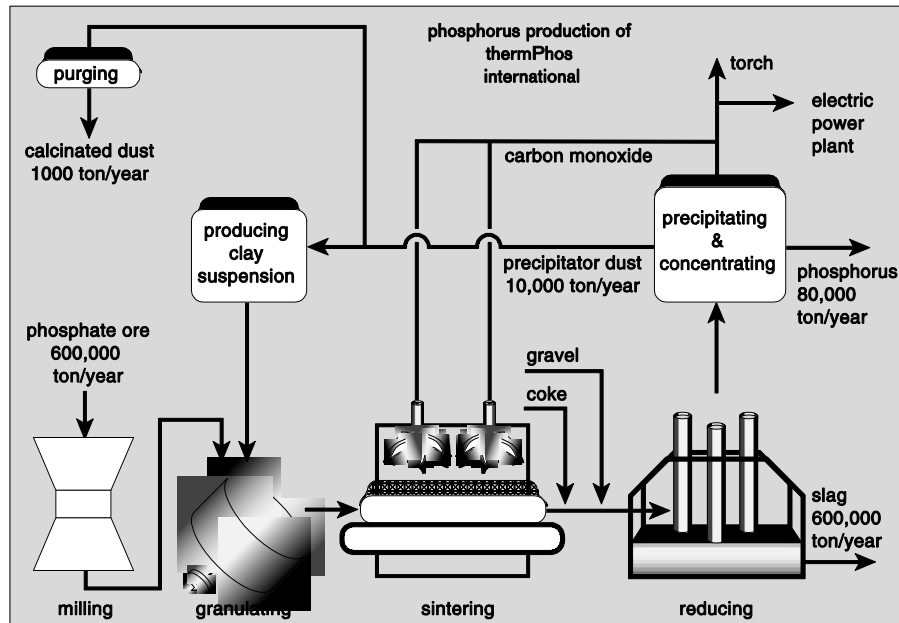
## 3.2 Productieproces

Bij Thermphos International B.V. gevestigd in Vlissingen (verder Thermphos genoemd), worden fosfaaterts pellets gemaakt door een gemalen ertsenmix (begin van millennium: 45% Kovdor, 39% Algerije, 11% Jordanië en 5% Florida) te mengen met klei en cottrelstof uit de elektrofilters.

De gesinterde pellets worden samen met grind en gedroogde metallurgische cokes in met elektriciteit verhitte elektro-ovens verwerkt, waarin bij een temperatuur van ruim 1.500°C fosfaat gereduceerd tot fosfor:



Figuur 2 Schematische weergave van het thermische productieproces van Thermphos



Bron: CE Delft, 1999



Fosfor wordt als gasvormig product afgevoerd, samen met CO geproduceerd uit cokes. Het gasmengsel wordt na reiniging middels elektrofilters afgekoeld, waarbij fosfor condenseert (Figuur 2).

Resterend CO-rijk fosforovengas<sup>2</sup> (FOG) wordt deels als brandstof gebruikt bij sinteren van pellets en in andere fabrieken van Thermphos en wordt deels geleverd aan de nabijgelegen kolencentrale van EPZ (Borssele 12).

### 3.3 Functionele eenheid en systeemafbakening

In het beschouwde systeem blijft de productie, afvoer en verbranding van fosforhoudend slib buiten beschouwing. Zowel slib als verbrandingsgassen zijn restproducten waarvoor moet worden betaald om te laten afvoeren en verwerken. Ze zijn daarom in GER-analyses als 'gratis' grondstofstromen te beschouwen voor navolgende processen.

Het is mogelijk dat afvoer van verbrandingsgassen voor fosforterugwinning bij Thermphos leidt tot aanpassen van het proces in de RWZI en de slibverbrandingsinstallatie en de aan deze processen gerelateerde GER-waarden. Afvoer en fosforterugwinning is alleen mogelijk wanneer de assen een P/Fe-verhouding van <0,2 hebben. Assen die aan deze randvoorwaarde voldoen kunnen alleen worden geproduceerd met bio-P verwijdering en met chemische verwijdering door toevoeging van aluminiumzouten. Bij chemische verwijdering worden in de regel ijzerzouten gebruikt. Ook bij RWZI's met biologische fosfaatverwijdering wordt vaak nog een chemische verwijdering toegepast om een voldoende hoge verwijdering van fosfor te kunnen realiseren. Daarom is inzet van zouten ook voor RWZI's met biologische defosfatering relevant.

Gebruik van aluminiumzouten geeft een andere GER-waarde per eenheid slib en verbrandingsgassen omdat ijzerzouten en aluminiumzouten een andere GER-waarde hebben. Vanwege de aangehouden methodiek en bijbehorende afbakening zullen deze effecten niet worden meegenomen.

#### Productieproces en randvoorwaarden

Het primaire doel van het hele systeem is de productie van fosfor. De functionele eenheid van de analyse is 1 kg fosfor, geproduceerd uit verbrandingsgassen van slibverbranding.

Belangrijke randvoorwaarden voor het productieproces zijn met name:

- slaksamenstelling en vloeibaarheid;
- minimalisering van fosforverlies door met name binding in ferrofosfor.

De eerste randvoorwaarde zal bepalend zijn voor de bijgevoegde hoeveelheden klei en grind. Klei dient als bindmiddel in het sinterproces. Grind wordt toegevoegd als SiO<sub>2</sub> bron om een slak met de gewenste samenstelling (CaO·SiO<sub>2</sub>) en eigenschappen te verkrijgen.

De tweede randvoorwaarde betekent dat alleen slib van biologische defosfatering kan worden verwerkt of dat bij chemische defosfatering alleen aluminium (en niet ijzer) kan worden gebruikt. Omdat de assen echter een negatieve economische waarde hebben wordt de productie van het slib en de slibverbranding buiten beschouwing gelaten.

---

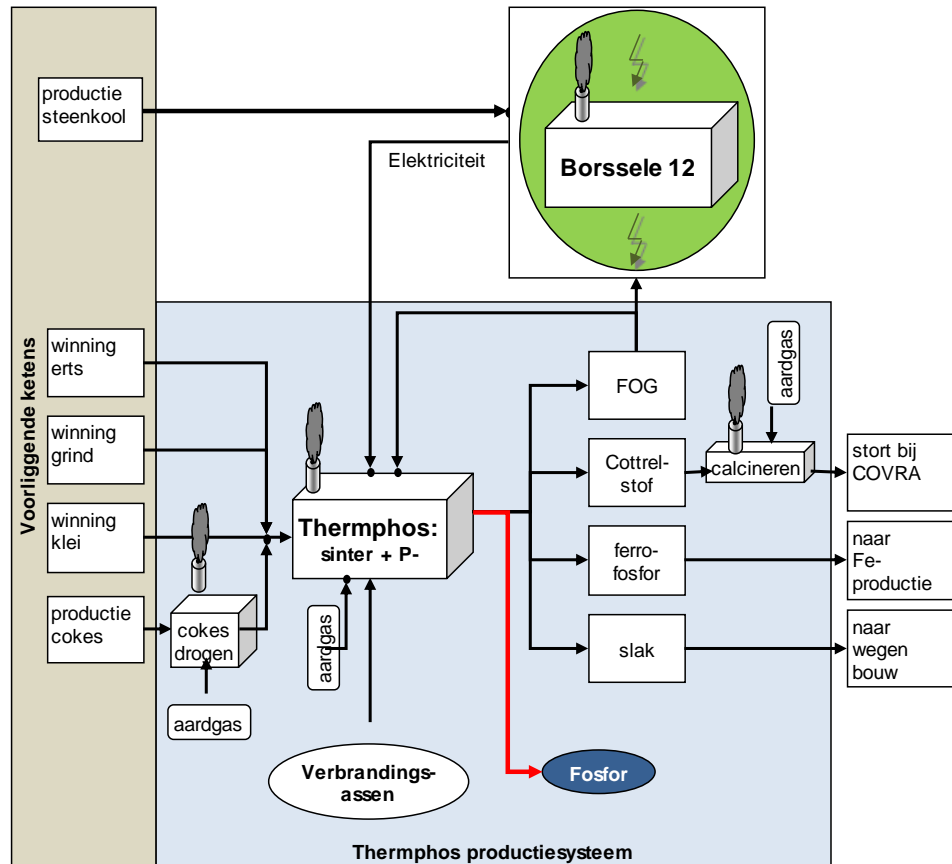
<sup>2</sup> Het FOG bestaat voor 90% uit CO.



Belangrijke energetische consumpties zijn de inzet van aardgas, cokes en elektriciteit.  
 Gebruik van aardgas, elektriciteit en cokes zal gerelateerd zijn aan de chemische samenstelling van de verbrandingsassen en aan de hoeveelheden grind en klei.  
 Elektriciteit wordt veronderstelt te worden geleverd door de Borssele 12 kolencentrale vanwege <sup>1)</sup> de levering van FOG aan deze centrale en <sup>2)</sup> het basislastprofiel van productie bij Thermphos (zie ook CE, 2002).

De resulterende afbakening van het systeem is gegeven in Figuur 3.

Figuur 3 Weergave systeem voor terugwinning bij Thermphos



Bron: CE Delft, 2002

### 3.4 Massa- en energiebalans

#### Uitgangspunten massa- en energiebalans

Voor het schatten van de GER-waarde van fosfor teruggewonnen uit verbrandingsassen van slibverbrandingsinstallaties en voor een goede vergelijking met de GER-waarde van fosfor uit erts is voor beide productiesystemen eerst een massabalans en energiebalans bepaald. Hierbij is gebruik gemaakt van uit eerdere studies door CE Delft beschikbare informatie en het proefschrift van Emile Scheepers (TU Delft, 2008).

Het exacte model van Thermphos is vertrouwelijk en is niet ter gebruik beschikbaar. Thermphos geeft aan dat het model op basis van CE Delft en TU Delft (2008) correct van opzet is, maar dat deze wel tamelijk grof is en aan



onzekerheid onderhevig is. De resultaten zijn gebaseerd op openbare informatie en vrij grove aannames. Zo kunnen de ertsen behoorlijk in samenstelling variëren. De berekende massastromen en energieverbruik liggen binnen het werkgebied Thermphos, maar deze kennen een range. Door deze onzekerheden worden de berekende GER-waarden zonder cijfer achter de komma weergegeven.

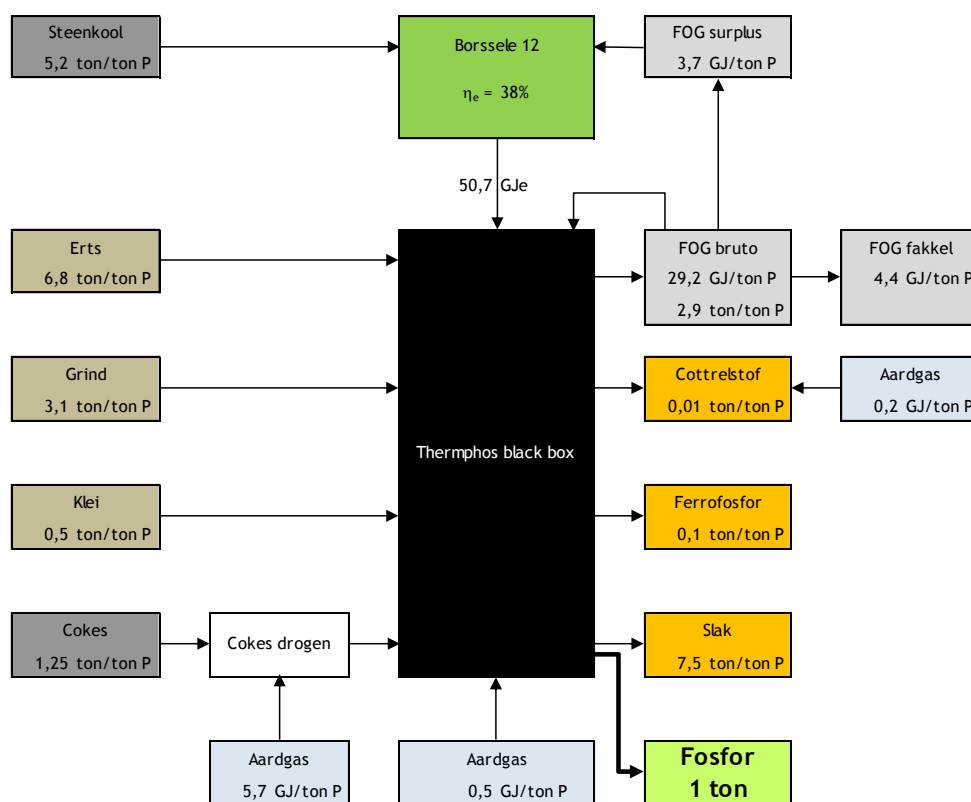
Verder geeft Thermphos aan dat Thermphos er altijd voor zorgdraagt dat er geen verslechtering van het energieverbruik plaatsvindt door inzet van stromen zoals slibas. Om dit te voorkomen worden eisen gesteld, zoals de gestelde bovengrens aan het ijzergehalte in slib.

In Bijlage A zijn de berekeningen toegevoegd die leiden tot de massabalans, net als de samenstelling van de slibassen waarbij in deze studie is uitgegaan.

Overige uitgangspunten voor de massabalans zijn:

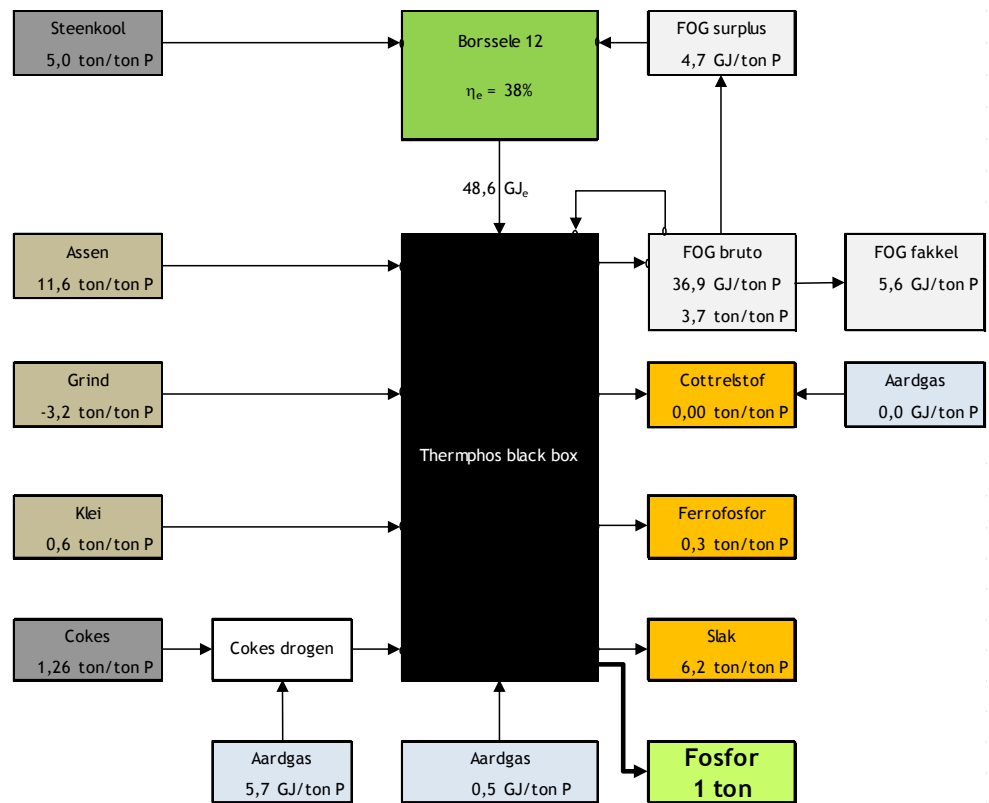
- de verhouding tussen  $P_2O_5$  in erts en verbrandingsassen enerzijds en cokes = 0,52 (TU Delft, 2008);
- de verhouding tussen  $SiO_2$  en  $CaO$  in de slak = 0,88 (TU Delft, 2008);
- voor het produceren van de sinters wordt 50 kg/ton erts of as toegevoegd (TU Delft, 2008);
- van het ijzer in erts of assen wordt circa 45% als aparte ferrofosfor fractie geproduceerd. Het gehalte aan ijzer en fosfor in deze productfractie bedragen respectievelijk 75% en 22% ( $\pm 7\%$ ) (TU Delft, 2008);
- geproduceerd fosforovengas (FOG) wordt voor 13% bij EPZ afgezet en voor 15% afgefakkeld (CE, 2003). Al het andere gas wordt intern benut;
- drogen van cokes vergt 4,6 GJ aardgas per ton cokes (droge stof).

Figuur 4 Massabalans per ton fosfor voor gangbare ertsmix





Figuur 5 Massabalans per ton fosfor gewonnen uit verbrandingsassen van zuiverings-slib



### 3.5 Modelling fosforproductie

Voor de modellering van inputs van de Thermphosprocessen zijn volgende materialen uit de Ecoinvent database gebruikt. Hierbij is aangesloten bij de GER-waardenstudie naar hulpstoffen in de RWZI (STOWA, 2011b).

Tabel 4 Gehanteerde Ecoinventprocessen voor modellering fosforproductie

Materiaal	Ecoinventproces
Fosfaaterts	Phosphate rock, as P2O5, at plant/MA
Grind	Gravel, crushed, at mine/CH
Klei	Clay, at mine/CH
Elektriciteit uit steenkool	Electricity, hard coal, at power plant/NL
Gedroogde cokes	Hard coal coke, at plant/GLO
	Heat, natural gas, at industrial furnace low-NO <sub>x</sub> >100kW/RER
Aardgas	Heat, natural gas, at industrial furnace low-NO <sub>x</sub> >100kW/RER

Opmerkingen bij Tabel 4:

- Zoals in paragraaf 3.2 is aangegeven dat de fosfaaterts uit een aantal landen komt. In de Ecoinvent database is slechts fosfaaterts uit Marokko en uit de VS weergegeven. Er is voor deze GER-waardenanalyse uitgegaan van een 50%-50% verdeling, wat aansluit bij de methodiek gevolgd in (STOWA, 2011b).
- Bij steenkool en cokes is de CO<sub>2</sub>-uitstoot bij verbranding van het materiaal toegevoegd.



## **Transport**

Transportafstanden van grondstoffen naar Thermphos moet deels toegevoegd worden. Voor cokes is transport naar een Nederlandse haven al inbegrepen; voor fosfaaterts is transport naar een Europese haven inbegrepen, wat wordt beschouwd als representatief voor transport naar Nederland. Voor grind en klei moet transport van winning naar Thermphos worden toegevoegd en voor verbrandingsassen de afstand van SNB naar Thermphos.

In de Ecoinvent database worden standaardtransportafstanden aangehouden voor grondstoffenvervoer in Europa: 100 km wegtransport en 600 km per goederentrein. Voor grind en klei is gekozen dit over te nemen. Verbrandingsassen worden per vrachtwagen vervoerd van SNB in Moerdijk naar Thermphos in Vlissingen, wat neerkomt op 92 km (Thermphos 2012, Google Maps).

## **Allocatie bijproducten**

Het hoofdproduct van beide productieprocessen is fosfor. Daarnaast zijn er drie bijproducten (weergegeven in rood, in figuren 4 en 5), waarvan ferrofosfor nuttig gebruik vindt bij de productie van specifieke staallegeringen. Thermphos geeft aan dat het ferrofosfor geen significante bijdrage levert aan de inkomsten; het wordt echt gezien als bijproduct (Thermphos, 2012). Daarom wordt in deze studie 100% van de impacts aan fosfor toegerekend.



# 4 Resultaten

## 4.1 Struvietterugwinning

De inputs voor het terugwinnen van struviet alleen leveren een GER-waarde op van 1,8 MJ/kg. Men kan dus stellen dat struvietterugwinning sec een GER-waarde heeft van 1,8 MJ/kg.

Als de GER-waarde echter wordt gebruikt in LCA-toepassingen, bijvoorbeeld bij het vergelijken van gebruik van struviet of kunstmest op land, of bij onderzoek naar werking van de RWZI, is het van belang neveneffecten van struvietwinning mee te nemen. Het invoeren van struvietterugwinning uit rejectiewater heeft een positief effect op de waterzuivering, zoals verminderde toevoer van metaalzouten (zie paragraaf 2.2). Als deze positieve effecten worden meegenomen, levert dit een energetische winst: in totaal is er een verbetering van 19,2 MJ/kg ten opzichte van niet-terugwinnen. Dit is in detail weergegeven in Figuur 6. Te zien is dat vooral uitgespaard ijzerchloridesulfaat een grote energetische winst oplevert.

Tabel 5 GER-waardes van struviet (MJ/kg struviet) en kunstmest (MJ/kg kunstmest)

	GER-waarde struviet: alleen inputs (MJ/kg)	GER-waarde struviet, incl. verbetering RWZI (MJ/kg)	GER-waarde kunstmest <sup>3</sup> (MJ/kg)
TOTAAL	1,8	-19,2	14,5
aandeel niet-hernieuwbaar	1,7	-18,0	13,9
Aandeel hernieuwbaar	0,1	-1,2	0,6

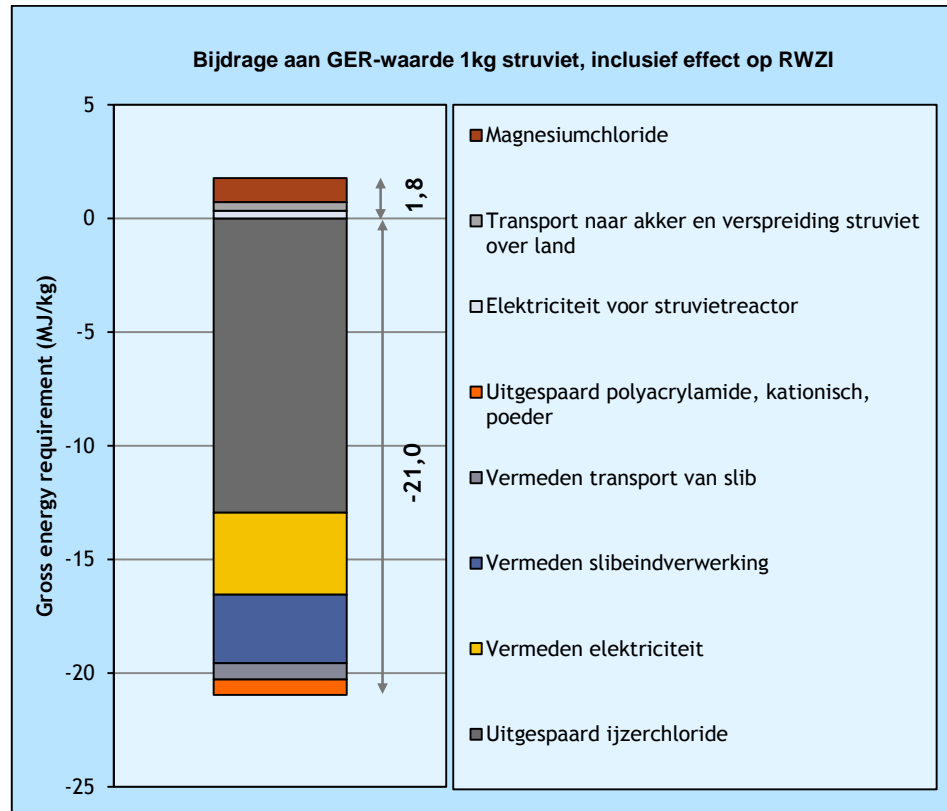
Zoals in paragraaf 2.4 is besproken, kan struviet worden vergeleken met kunstmest met de samenstelling 5,7%N, 28,9% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 16,0% MgO. De GER-waarde komt uit op 14,5 MJ/kg. De opbouw daarvan is in detail weergegeven in Figuur 7. Het gebruiken van struviet (inclusief positieve effecten op de RWZI) in plaats van dit type kunstmest levert een energiebesparing op van 33,7 MJ/kg geproduceerd struviet.

Opmerking: mocht het in de toekomst gemeengoed worden om fosfor middels een struvietreactor uit het rejectiewater te verwijderen, dan is het niet meer eerlijk om deze af te zetten tegen de huidige gangbare praktijk. Als op grote schaal struvietreactors worden opgesteld, dan is het aan te raden 1,8 MJ/kg te gebruiken in plaats van de bonus meer toe te kennen. In dit geval wordt de energiebesparing van struviet ten opzichte van kunstmest 12,7 MJ/kg struviet.

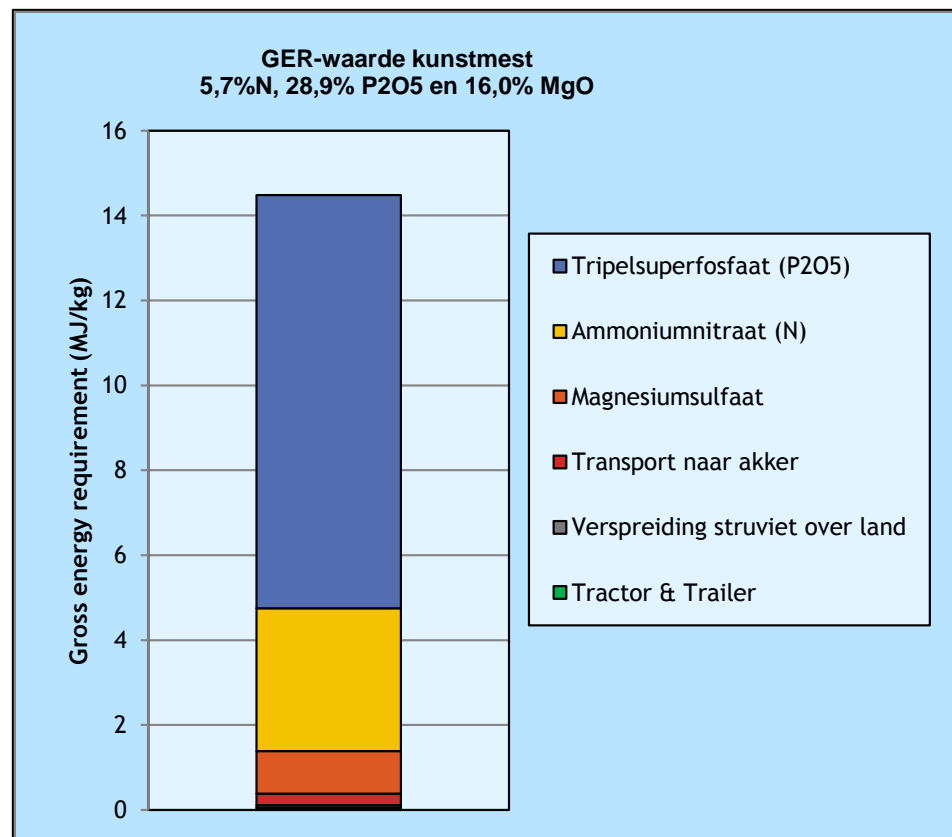
<sup>3</sup> Samenstelling: 5,7%N, 28,9% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 16,0% MgO.



Figuur 6 Opbouw van de GER-waarde voor struviet, inclusief effecten op de RWZI



Figuur 7 Opbouw van de GER-waarde voor kunstmest met vergelijkbare werkingsgraad als struviet



## 4.2 Fosfor uit slibassen

Tabel 6 en Figuur 8 tonen de GER-waarden van fosforwinning uit fosfaaterts (gangbaar) en uit ijzerarm slibas, bij Thermphos Vlissingen. De resultaten zijn op basis van de gegevens en allocatie die zijn opgetekend in Hoofdstuk 3. Zoals aldaar opgemerkt, wordt door Thermphos aangegeven dat de resultaten een mate van onzekerheid bevatten door variaties in de samenstelling van fosfaaterts en de gebruikte waarden voor de massabalans en energieverbruik.

Tabel 6 GER-waarden van fosfor uit fosfaaterts en uit slibassen (MJ/kg P)

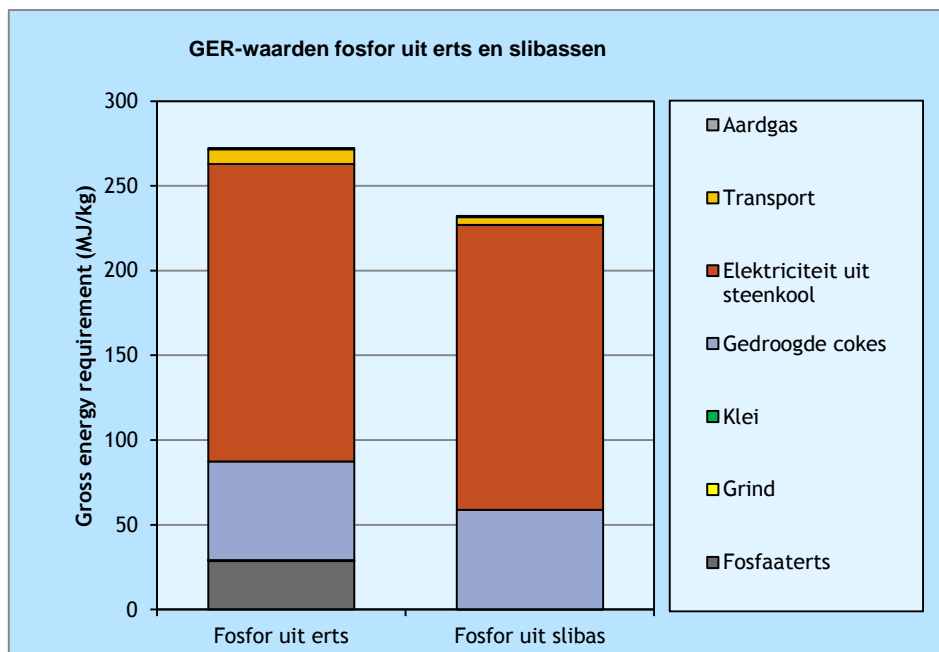
	GER-waarde fosfor uit slibassen (MJ/kg)	GER-waarde fosfor uit erts (MJ/kg)	Vershil (MJ/kg)
TOTAAL	232	272	43 (*)
aandeel niet-hernieuwbaar	230	269	41
Aandeel hernieuwbaar	2	3	1

(\*) Waarden tellen niet op vanwege afrondingen

Winning van fosfor uit slibassen heeft een lagere primaire energiebehoefte (GER-waarde) dan fosfor uit erts. Dit verschil wordt veroorzaakt door:

- Er is geen winning en transport van fosfaaterts nodig. Omdat slibas een restproduct is heeft deze geen milieu-impact. Er is slechts een korte transportafstand voor vervoer van slib van SNB in Moerdijk naar Thermphos Vlissingen.
- Doordat slibas een relatief hoog gehalte siliciumdioxide (SiO<sub>2</sub>) heeft is het niet nodig grind toe te voegen voor het bereiken van het gewenste gehalte silicium. Het uitsparen van het materiaal heeft verwaarloosbaar effect, maar er is wel zichtbaar minder energie voor transport nodig.

Figuur 8 GER-waarden van fosfor uit fosfaaterts en uit slibassen



## Gevoeligheid door herkomst fosfaaterts

De resultaten voor fosforproductie uit fosfaaterts zijn tot stand gekomen op basis van een aanname voor fosfaatertsherkomst: 50% fosfaaterts uit Marokko en 50% fosfaaterts uit de VS.

Bij 100% fosfaaterts uit Marokko, komt de GER-waarde uit op 270 MJ/kg; bij 100% fosfaaterts uit de VS levert een GER-waarde op van 275 MJ/kg. De foutmarge door herkomst fosfaaterts is dus slechts 1%.

Thermphos geeft aan dat er een behoorlijke variatie is in de samenstelling van ertsen. Dit levert een grotere onzekerheid op in het GER-waardenresultaat dan de modellering een van de twee aanwezige Ecoinventprocessen.

### 4.3 Discussie

In deze paragraaf worden twee observaties besproken:

- het verschil tussen de GER-waarden van fosfor uit slibas en van struviet;
- het verschil tussen de GER-waarden van fosforproductie bij Thermphos en productie van witte fosfor uit erts volgens de Ecoinvent database, welke waarde eerder is gerapporteerd in STOWA (2011b).

#### 4.3.1 Fosfor versus struviet

Struvietproductie en fosforterugwinning uit (vergiste) slib kunnen naast elkaar bestaan: een deel van het fosfor komt in het slib, de rest kan na slibvergisting en ontwatering van vergist slib worden onderschept door de struvietproductie (zie ook paragraaf 1.2). Daardoor is in feite geen goede vergelijking tussen beide producten en routes te maken.

Ook qua toepassing is geen goede vergelijking te maken aangezien de thermische fosfor geproduceerd bij terugwinning uit slib een andere afzetmarkt (industriële toepassingen) bedient als struviet (meststof in landbouw).

#### 4.3.2 Fosforproductie Thermphos vs Ecoinvent

Eerder presenteerde CE Delft in STOWA (2011b) een GER-waarde voor fosfor uit fosfaaterts van 220 MJ/kg. De in deze studie berekende waarde ligt hoger: 272,3 MJ/kg.

De in deze studie berekende waarde voor fosfor uit erts wordt als representatief gezien voor fosforproductie in Nederland en kan als zodanig ook worden overgenomen door STOWA, ter gebruik in energieberekeningen voor de Nederlandse praktijk. Voor de Nederlandse praktijk vervangt deze nieuwe waarde de eerder gepubliceerde Ecoinventwaarde voor fosfor.

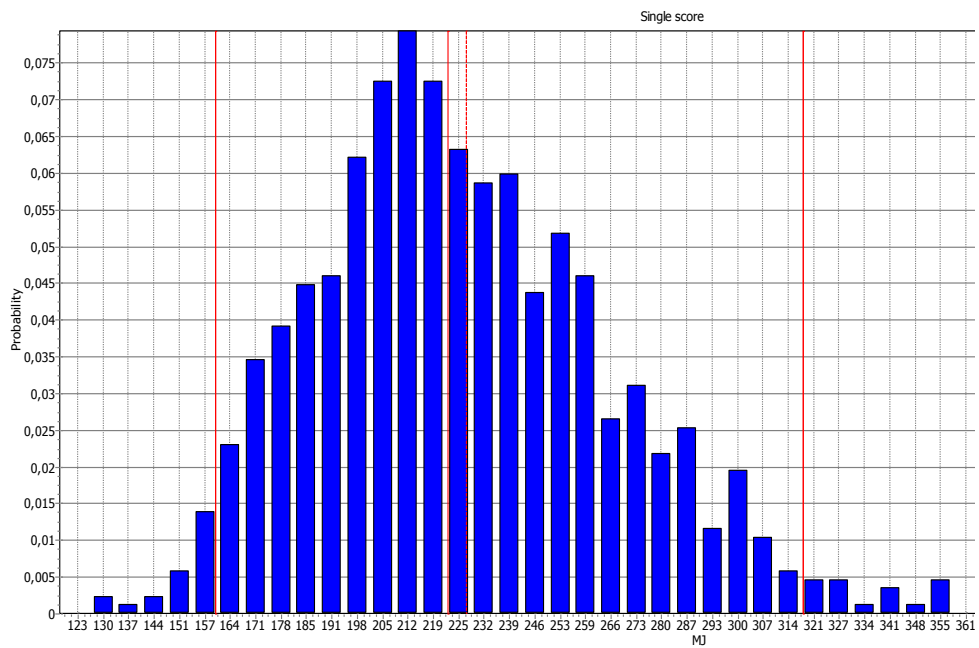
De Ecoinventwaarde wordt gezien als minder zeker dan de in deze studie berekende GER-waarde, vanwege de relatief grote spreiding volgende uit de onzekerheidsanalyse (zie Figuur 9).

Als in detail wordt gekeken kunnen er twee voornaamste oorzaken worden aangegeven, dit samen 41 MJ van het verschil van 52 MJ verklaren:

1. De bijdrage voor gedroogde cokes is lager bij Ecoinvent. Dit verklaart een verschil van ongeveer 13 MJ/kg.
2. Het elektriciteitsgebruik van witte fosfor in de Ecoinvent database is wat lager in vergelijking met de elektriciteitsbehoefte bij Thermphos Vlissingen: 13 kWh/kg tegenover 14,1 kWh/kg. Ook wordt er in Ecoinvent uitgegaan van de gemiddelde Europese elektriciteitsmix (Electricity, medium voltage, production UCTE), maar voor Thermphos voor meer specifieke elektriciteitsopwekking uit kolen (Electricity, hard coal, at power plant/NL). Hierdoor wordt 28 MJ/kg verklaard.



**Figuur 9** Variatie in GER-waarde van fosfor in Ecoinvent, op basis van onzekerheidsmarges in de achtergrondgegevens







# Literatuur

## **NMI, 2011**

R. Postma, T.A. van Dijk, L. van Schöll  
Mogelijkheden van fosfaathergebruik door de inzet van biomassa-assen  
als meststof  
Wageningen : Nutriënten Management Instituut (NMI BV), 2011

## **STOWA, 2007**

Uitgever: STOWA  
Auteurs: B. Geraats, E. Koetse, P.Loeffen (Grontmij BV)  
B. Reitsma, A. Gaillard (Tauw BV)  
Fosfaatterugwinning uit ijzerarm slib van rioolwaterzuiveringsinrichtingen  
Amersfoort : Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), 2007

## **STOWA, 2011a**

Uitgever: STOWA  
Auteurs: R. Lodder, R. Meulenkamp, G. Notenboom (Grontmij Nederland BV)  
Fosfaatterugwinning in communale afvalwaterzuiveringsinstallaties  
Amersfoort : Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), 2011

## **STOWA, 2011b**

Uitgever: STOWA  
Auteurs: Maarten Afman, Marijn Bijleveld (CE Delft)  
Mirabella Mulder (Mirabella Mulder Waste Water Management)  
GER-waarden en milieu-impactscores - Productie van hulpstoffen in de  
waterketen  
Amersfoort : Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), 2011

## **TU Delft, 2008**

E. Scheepers  
Fingerprint of a submerged-arc Furnace: Optimising energy consumption  
through data mining, dynamic modelling and computational fluid dynamics  
Delft : TU Delft, 2008

## **Thermphos, 2012**

Persoonlijke communicatie met Willem Schippers  
20-08-2012





# Bijlage A Berekeningen energiebalans Thermphos

## A.1 Energiebalans

Op basis van gegevens van Thermphos uit TU Delft (2008) eerdere projecten van CE Delft en aan de hand van energiebehoefte en vormingsenthalpie van diverse eindproducten is de totale elektriciteitsbehoefte berekend voor het produceren van fosfor uit slibassen en uit fosfaaterts. Er is bij de energiebalans rekening gehouden met vrijkomen van energie door vorming van CO uit cokes en van ferrofosfor.

	Fosfor uit slibassen					Fosfor uit erts		
<b>Opwarmen producten</b>								
Eindproducten	T (°C)	CP (kJ/kg·°C)	ton/ton P	enthalpie (GJ/ton P)	MWhe/ton P	ton/ton P	enthalpie (GJ/ton P)	MWhe/ton P
slak (incl. fase-overgang)	1500	1,25	6,2	11,67		7,5	14,14	
gas	500	1,2	2,6	1,58		2,9	1,75	
P	500	1	1,0	0,50		1	0,50	
verdamping P		1		0,02		0,02	0,00	
Ferrofosfor	1500	1,1	0,3	0,47		0,1	0,13	
Cottrelstof	1500	1,1	0,0	0,00		0,01	0,02	
<b>Totaal</b>				<b>14,25</b>	<b>4,0</b>		<b>16,54</b>	<b>4,6</b>
<b>Reactievergelijking</b>								
		enthalpie (GJ/ton)	ton/ton P	GJ/ton P		ton/ton P	GJ/ton P	
<b>a) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5C -&gt; P<sub>2</sub> + 5CO</b>								
- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		10,79	2,3	24,7		2,3	24,7	
- C		0,00	1,0	0,0		1,0	0,0	
- P <sub>2</sub>		0,00	1,0	0,0		1,0	0,0	
- CO		-3,96	2,3	-9,0		2,3	-9,0	
				15,7			15,7	
<b>b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C -&gt; Fe<sub>2</sub> + 3CO</b>								
- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5,15	0,2	1,0		0,1	0,3	
- C		0,00	0,04	0,0		0,01	0,0	
- Fe <sub>2</sub>		0,00	0,1	0,0		0,04	0,0	
- CO		-3,96	0,10	-0,4		0,03	-0,1	
				0,6			0,2	
<b>c) vorming Fe<sub>2</sub>P</b>								
		0,38	0,3	0,1		0,1	0,0	
<b>d) ontleding Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>								



	Fosfor uit slibassen				Fosfor uit erts			
- Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		13,3	5,0	66,4		5,0	66,4	
- CaO		-11,3	2,7	-30,8		2,7	-30,8	
- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-10,8	2,3	-24,7		2,3	-24,7	
				11,0			11,0	
Totale energie benodigd voor reactievergelijkingen				27,4	7,6		26,9	7,5
Koelverliezen (MWhe)					1,9			2,0
Totaal verbruik (MWhe)					13,5			14,1

## A.2 Samenstelling verbrandingsassen

Voor ijzerarme verbrandingsassen is uitgegaan van de volgende samenstelling (zie Tabel 7). Ter vergelijking is ook de gemiddelde samenstelling van verbrandingsassen bij niet aangepaste bedrijfsvoering bij de RWZI's gegeven. De samenstelling van de ijzerarme assen is ontleend aan de samenstelling van een partij assen van 2.000 ton die in het kader van een grootschalige proef in 2007 door SNB is afgevoerd naar en verwerkt bij Thermphos.

Tabel 7 Aangehouden slibsamenstelling (aantekening: rest is zuurstof)

Component	eenheid	Normale as-samenstelling (2006)	IJzerarme assen
Cd	mg/kg d.s.	3,8	2
Cr	mg/kg d.s.	106	88
Cu	mg/kg d.s.	1.083	1.006
Ni	mg/kg d.s.	63	75
Pb	mg/kg d.s.	264	185
Zn	mg/kg d.s.	2.183	2.013
As	mg/kg d.s.	23	17
Hg	mg/kg d.s.	<0,1	<0,1
Ca	g/kg d.s.	152	136
Al	g/kg d.s.	55	63
Fe	g/kg d.s.	88	40
S	g/kg d.s.	22	14
P	g/kg d.s.	84	92

