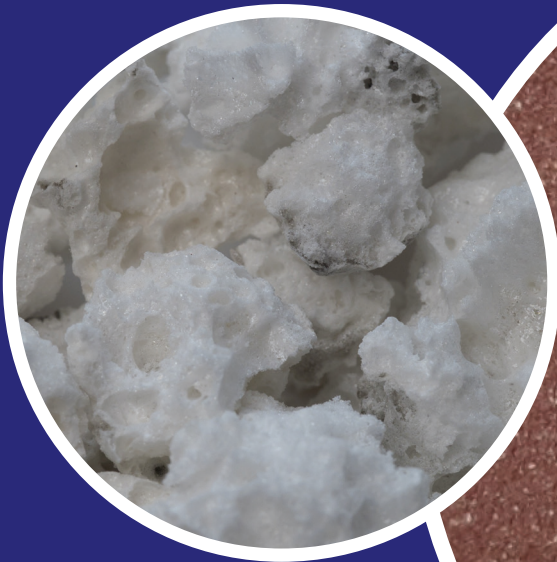


SPODOFOS: WITTE FOSFOR PRODUCTIE UIT SLIBVERBRANDINGSASSEN



RAPPORT

2025
06

SPODOFOS:

WITTE FOSFOR PRODUCTIE UIT SLIBVERBRANDINGSASSEN

RAPPORT

2025

06

ISBN 978.94.6479.085.6



COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Frans Horstink, ThermusP BV
Meis Uijttewaal, CE Delft
Martijn Broeren, CE Delft

Met medewerking van onder andere:
Johannes Boersma, Gouda Refractories BV
Martijn Veenhuis, Diseo BV
René Rutte, Urban Mine BV
Tim Wessels, Tata Steel

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Saskia Hanneman, Waterschap Limburg
Martin Wilschut, GMB BioEnergie BV
Roel Koevoets, NV Slibverwerking Noord-Brabant
Guido Ketteler, Lanxess GmbH
Phatchara Edelmann, Lanxess GmbH
Cora Uijterlinde, STOWA

VORMGEVING Buro Vormvast
STOWA STOWA 2025-06
ISBN 978.94.6479.085.6

De inhoud van deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden in de publicatie, of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud ervan.

STOWA spant zich in de rechthebbenden van in de uitgave gebruikte afbeeldingen te respecteren conform het auteursrecht. Indien u desondanks van mening bent dat uw rechten in het geding zijn, dan verzoeken wij u contact met ons op te nemen.

TEN GELEIDE

ZEER POSITIEF PERSPECTIEF VOOR FOSFOR TERUGWINNING UIT SLIBVERBRANDINGSASSEN

De waterschappen hebben hoge duurzaamheidsdoelen (Het verhaal van de Circulaire Waterschappen van de Unie van Waterschappen, 2021). De terugwinning van fosfaat is vanwege de eindigheid van deze zeer belangrijke grondstof één van de ambities. Een aanzienlijk deel van het nationale fosfaatverbruik vloeit namelijk met het afvalwater naar de rioolwaterzuiveringsinstallaties en kan daar worden afgevangen. De nieuwe EU Urban Waste Water Treatment Directive (2024) sorteert ook voor op verplichte terugwinning van fosfaat uit het rioolwater.

Er zijn meerdere mogelijkheden om fosfaat terug te winnen. Een effectieve route is via verbrandingsassen van monoslibverbrandingsinstallaties. De meeste technologieën voor grootschalige terugwinning uit de as zijn gebaseerd op zure uitloging van het fosfaat. Er is op dit moment nog geen commerciële installatie in bedrijf maar er lopen meerdere internationale initiatieven op demo en praktijkschaal. Een generieke uitdaging is om de terugwinning economisch aantrekkelijk en commercieel robuust te maken.

Het Spodofos-proces is een thermische methode om fosfor uit slibverbrandingsassen te halen. Na een haalbaarheidsstudie in 2021 (STOWA 2021-57) is nu vervolgonderzoek uitgevoerd waarmee de circulariteitsaspecten van Spodofos in kaart zijn gebracht door middel van praktijktesten en expertbeoordelingen.

De resultaten zijn beter dan de verwachtingen in de haalbaarheidsstudie zijn afgegeven. Spodofos is een proces waarbij witte fosfor, een minerale slak en een ijzerlegering, ontstaan. De ijzerlegering en de slak vertonen bijzondere eigenschappen en kunnen hoogwaardige primaire grondstoffen vervangen. De zware metalen in de slibas worden afgescheiden of geïmmobiliseerd. De witte fosfor kan als een duurzaam en circulair product worden afgezet in de markt. Doordat alle Spodofos-producten beoogd zijn als vervanger van energie-intensieve primaire grondstoffen, leidt de Levens Cyclus Analyse tot een sterk negatieve CO₂-voetafdruk.

Vanwege de hoogwaardige toepassingen en de lage CO₂-voetafdruk van de producten zijn marktpartijen geïnteresseerd. De geprognosticeerde business case van Spodofos is hierdoor zeer sterk. Een groot voordeel is dat alle marktpartijen betrokken zijn in dit stadium van de ontwikkeling.

Deze route kan een belangrijke bijdrage leveren aan de duurzaamheidsambities van de waterschappen. Volgende ontwikkelingsstappen worden met interesse gevolgd.

Mark van der Werf
Directeur STOWA

SAMENVATTING

In Nederland en daarbuiten zijn er veel initiatieven om het fosfaat dat in het afvalwater aanwezig is, circulair te maken. Op meerdere plaatsen in de keten van afvalwaterzuivering en slibverwerking is dit mogelijk. Op rioolwaterzuiveringen wordt veelal fosfaat teruggewonnen als struviet, met een belangrijk kostenverminderend effect op onderhoud. Een belangrijke route voor het grootschalige terugwinnen van fosfaat is uit de as die overblijft na de monoverbranding van zuiveringsslib. Hierbij is een groot voordeel dat daar de concentratie fosfaat over de gehele slibketen gezien het hoogste is hetgeen de terugwinning de beste uitgangspositie geeft.

Deze as van communaal waterzuiveringsslib bevat tot 10% fosfor (ofwel ca. 25% P_2O_5), komt in grote volumes vrij op een beperkt aantal locaties en biedt daarom een interessant terugwinningsperspectief. De verst ontwikkelde technieken voor winning van fosfaat uit slibas zijn gebaseerd op een zure uitloging waardoor een ruwe fosforzuur oplossing ontstaat die vervolgens wordt opgewerkt tot grondstof voor kunstmestproductie en technische toepassingen.

In rapport STOWA 2021-57 [1] is de haalbaarheid van een nieuw proces voor de terugwinning van fosfor in kaart gebracht. Dit zg. Spodofos[®] proces is in de basis sterk afwijkend van alle overige ontwikkelingen.

In Spodofos worden enkele oxiden in de slibas met metallisch aluminium gereduceerd waardoor o.a. elementaire fosfor (witte fosfor, P_4) ontstaat. Daarnaast levert dit thermische proces een minerale slak en een metaalproduct. De conclusies in het genoemde rapport zijn dat het procestechnologisch goed mogelijk moet zijn en dat de duurzaamheid en economische haalbaarheid aantrekkelijk zijn.

Als vervolg op deze haalbaarheidsstudie hebben enkele ketenpartijen geïnvesteerd in de verdere ontwikkeling van Spodofos. Vanaf oktober 2022 tot en met 2024 zijn TRL 4 en 5 (Technology Readiness Level) succesvol doorlopen. Dit houdt in dat de volgende fase de pilot-fase is.

Als onderdeel van TRL 5 (prototyping van specifieke procesapparatuur) is een project gedefinieerd waarbij de duurzaamheid en economische perspectieven van Spodofos op basis van metingen en expertbeoordelingen scherp worden gesteld. Dit gaat dan om de kwaliteit en toepassingen van de producten uit het proces. In [1] zijn nl. de toepassingen op basis van *berekeningen en verwachtingen* verwerkt naar duurzaamheid en financiële haalbaarheid. In TRL 5 zijn hiervoor producten onder representatieve omstandigheden aangemaakt en onderworpen aan geselecteerde praktijktesten. Met de bevindingen in TRL 4 en 5 is de technologische haalbaarheid in de praktijk bevestigd. Met de uitkomsten van dit onderzoek zijn de economische haalbaarheid en de duurzaamheid op basis van toepassingstesten van de producten en verwachtingen van experts en marktpartijen verder uitgewerkt.

Achtereenvolgens is in dit onderzoek:

- een selectie voor de testen gemaakt uit een overzicht van de mogelijke toepassingen van de producten,
- op representatieve wijze voldoende producten aangemaakt,
- van elk product de kwaliteit bepaald en de toepassing in praktijk getest en/of door een expert beoordeeld,
- een nieuwe procesconfiguratie en business case opgesteld op basis van de toepassingen met het beste perspectief,
- de LCA-analyse uitgevoerd op het basisscenario en de afzonderlijke producten.

De witte fosfor is niet getest omdat deze een gegarandeerde afzetmarkt heeft. Een adequate afvang van stof, zink, natrium en kalium uit de fosfor gasstroom ontbreekt nog in de testopstelling in TRL5. Hierdoor is het kwaliteitsbepalende arseengehalte in de fosfor nog onbekend maar het maximum is vergelijkbaar met het arseengehalte van fosfor uit conventionele fosforovens. Overige kwaliteitsparameters zullen naar verwachting beter zijn. Via destillatie is enig zeer zuivere witte fosfor aangemaakt.

De slak kenmerkt zich door een hoog gehalte aluminiumoxide van ca 50%. Kwarts en kalk nemen elk 20-25% in. Een dergelijk mineraal is niet bekend van andere metallurgische processen, waardoor toepassingen op voorhand onduidelijk zijn. De slak uit de Spodofos-reactor blijkt erg laag in zware metalen te zijn; alleen de hoeveelheid chroom afkomstig uit de slibas is nog voor 30% aanwezig. In de haalbaarheidsstudie [1] wordt de slak toegepast als grindvervanger in wegfunderingen. Deze toepassing is goed mogelijk omdat de uitloging van de slak voldoet aan de normen vastgelegd in de Regeling Bodemkwaliteit. De slak heeft evenwel geen cementerende werking waardoor het in de funderingen geen plaatwerking vertoont.

De langzaam gestolde slak is getest als granulaat in vuurvaste beton. Hier vervangt het op hoge temperatuur gebrande chamottesteen. Na enig zoeken in de betonformulering is een steen gemaakt waarvan experts hoopvol gestemd zijn.

Er zijn testen uitgevoerd om de vloeibare slak in vormen te gieten teneinde vormgegeven bouwstoffen of vuurvaste elementen te fabriceren. Het blijkt dat dit zeker mogelijk is en dat een sterk materiaal wordt verkregen. De test is uitsluitend uitgevoerd om de bijzonder hoge warmte-inhoud van de vloeibare slak ook nuttig toe te passen en deze route in de basis te testen. Het is een optie die later kan worden uitgewerkt.

Een belangrijk aspect met betrekking tot de slak is de snelheid van afkoelen/stollen. Bovenstaande toepassingen zijn gebaseerd op langzaam afkoelen waardoor een glasachtige compacte steen ontstaat. Bij snel afkoelen, in water, vormt zich geëxpandeerde slak: zeer volumineus en amorf van structuur. Deze slak heeft na maling wel cementerende werking in aanwezigheid van cement (vergelijk vliegias als cementvervanger). Ongeveer 30% van cement kan door de gemalen Spodofos-slak worden vervangen, met behoud van sterkte. Een fabrikant van secundair beton geeft aan, tegen een goede prijs, vele malen de productie uit Nederlandse slibas te kunnen verwerken. Deze route voor de slak is daarom gekozen als basisscenario.

Een tweede toepassing van geëxpandeerde slak is die als isolerend granulaat in vuurvaste producten. De slak moet hiervoor enigszins gebroken worden en het vervangt geëxpandeerde chamotte. De verwerkingstemperatuur ligt net op de grens maar kan mogelijk worden geoptimaliseerd. De waarde is hier uitermate hoog, echter het afzetvolume is een fractie ten opzichte van die als cementvervanger.

Bij beide toepassingen van geëxpandeerde slak dienen aan de productkant de nodige ontwikkelingen te worden doorlopen en zal in het Spodofos-proces binnen nader te stellen kwaliteitsnormen geproduceerd moeten worden.

De metaalfractie uit de reactor bestaat uit vloeibaar ijzer met daarin opgelost fosfor en silicium. Dit ferrofosfor is in alle thermische processen de bepalende factor van het terugwinningsrendement van witte fosfor. In de aangemaakte ferrofosfor is het fosforgehalte lager dan verwacht; het fosforrendement is daarbij ca 90%. De verwachting is daarom dat na optimalisatie het rendement hoger zal worden.

Ferrofosfor is een zeer inerte en magnetisch gevoelige legering en is uitermate bros. Het laat zich gemakkelijk malen.

Ferrofosfor van conventionele fosforovens vindt zijn weg naar de staalindustrie. De samenstelling van ferrofosfor van Spodofos blijkt hiervoor niet geschikt. Ook als vervanger van zinkpoeder in corrosiewerende coatings blijkt fijngemalen ferrofosfor niet te voldoen.

Gezien de eigenschappen van de ferrofosfor blijkt het materiaal een goede vervanger te kunnen zijn van ferrosilicium dat in *dense medium separation* (DMS) wordt toegepast: als gesuspenseerd medium in water waardoor de suspensie een dichtheid tot meer dan 3,0 kan bezitten en allerlei scheidingsprocessen op basis van dichtheidsverschil mogelijk worden. Een wereldwijd opererende firma in deze markt ziet voor Spodofos-ferrofosfor grote kansen, in volume en prijs. Er zijn op voorhand geen bezwaren dat deze route niet zal slagen. Wanneer de ferrofosfor in grotere hoeveelheden beschikbaar komt zullen uitgebreide testen moeten worden uitgevoerd. Vanwege de hoge waarde en eenvoudige nabehandeling (malen) is deze toepassing voor de ferrofosfor gekozen in het basisscenario.

Een tweede mogelijkheid voor de ferrofosfor is het omzetten ervan in een coagulant (ijzer(III)chloride, te gebruiken op de waterzuiveringen) en een vrijwel ijzervrije fosfaatrijke stof die teruggevoerd kan worden naar de input van Spodofos. Hierdoor wordt het P-terugwinningsrendement uitermate hoog (>>95%). De keerzijde is dat deze omzetting in coagulant en fosfaatproduct veel processtappen en chemicaliën vraagt, waardoor het Spodofos-concept zijn eenvoud verliest. Ook zijn er enkele openstaande vragen (bv. of een hoger koperhalte in coagulant toelaatbaar is). Vanwege de complexiteit wordt deze route als 2^e optie aangehouden.

De zware metalen in de slibas worden verdeeld over de drie productstromen. In de slak blijft chroom als enig zwaar metaal voor 1/3 deel achter; in het ferrofosfor accumuleert koper, nikkel en het restant chroom. Lood en cadmium gaan voor 1/3 naar het ferrofosfor. Alle zink en arseen, het restant lood en cadmium vervliegen in de reactor en worden met de fosfor meegevoerd. Behalve het arseen zullen de zware metalen, tezamen met natrium en kalium, afgevangen moeten worden.

Vanwege de niet merkbare uitloging van slak en ferrofosfor en de inerte eigenschappen van beide, kan worden verwacht dat de producten geen gevaar voor het milieu zijn. Ook vanwege de hoogwaardige toepassingen en de verwachte marktvraag is de status 'einde afvalstof' een reële mogelijkheid. Per ton slibas blijft ca 30 kg materiaal over dat moet worden gestort, tenzij blijkt dat zink en alkalimetalen terugwinbaar zijn.

Het basisscenario kan verder worden uitgebreid met een aangetoond hoger P-terugwinningsrendement.

In het Spodofos basisscenario zijn, naast de witte fosfor, de geëxpandeerde slak en de gemalen ferrofosfor de twee producten met goede afzetmogelijkheden. De business case uit 2021 [1] is met deze wijzigingen en met gecorrigeerde prijzen voor energie, chemicaliën en bouwkosten, aangepast, bij een gelijke poortprijs voor de slibas (€90). De terugverdiensijd voor een 50kton installatie daalt dan tot onder 4 jaar bij een uitstekende interne rentabiliteit (30%).

De gevoeligheid van de business case op variaties van de aluminiumprijs en marktprijs van witte fosfor is geanalyseerd. De uitkomst is dat de business case, ook bij volatiliteit op de grondstoffenmarkt, robuust is en eerder verbetert dan verslechtert.

De LCA van het Spodofos-proces is door CE Delft uitgevoerd op basis van de uitkomsten van het onderzoek naar de toepassingen van de producten en de bevindingen in TRL5. Deze uitkomsten zijn vertaald naar de configuratie van de beoogde Spodofos-fabriek.

Een belangrijke verandering in de LCA-rekenregels is de toepassing van de Product Environmental Footprint, een Europese richtlijn om o.a. recycling te stimuleren door de CO₂-footprint van primaire grondstoffen gedeeltelijk toe te wijzen aan de overeenkomstige te recyclen secundaire grondstoffen. Voor Spodofos houdt dit in dat 39% van de footprint van primair aluminium wordt toegekend aan het secundaire aluminium uit afvalverbranding. Dit verandert de LCA van Spodofos aanzienlijk maar elimineert ook de discussie over het gebruik van de energie die in het aluminium aanwezig is. Van alle CO₂-eq. input in het proces is nu meer dan 90% afkomstig van deze toerekening.

De emissie van het proces vanuit afvalperspectief bedraagt -1,4 ton CO₂-eq./ton slibas. De verwerking van slibas via Spodofos gaat derhalve gepaard met een significante vermindering van CO₂-eq. emissie. Dit komt voort uit het feit dat alle Spodofos-producten primaire grondstoffen vervangen die alle bij zeer hoge temperatuur en bij gebruik van cokes worden vervaardigd.

De (vermeden) emissie kan nog verder worden verbeterd wanneer:

- aluminiumsoorten worden toegepast die lastig als materiaal kunnen worden gerecycled,
- de restwarmte nuttig gebruikt wordt die vrijkomt bij het stollen van de slak : -0,12 ton CO₂-eq./ton as,
- de energie voor de voorverhitting wordt verduurzaamd: -0,08 t CO₂-eq./ton as.

De CO₂-voetafdruk per ton slibas is de maatstaf voor een onderling vergelijk van fosfaat terugwinningstechnologieën. Als vergelijk is alleen een LCA beschikbaar voor een technologie gebaseerd op zuuruitloging (STOWA 2023-08). De bepaalde klimaatimpact omgerekend naar 'per ton slibas' is op het niveau licht positief. Spodofos staat met haar sterk negatieve CO₂-eq. emissie hier ver vandaan.

Vanuit productperspectief is de minimale procentuele verlaging van de klimaatimpact voor witte fosfor 44% en voor slakcement en ferrosfosfor resp. 75% en 69%. Door deze goede cijfers is de business case toekomstbestendig omdat duurzame inkoop door bedrijven blijvend is.

De algemene conclusie is dat Spodofos een bijzonder goed perspectief heeft. Doordat het ontwikkelingsniveau TRL 5 al bereikt is, is het zicht op een werkend volcontinu proces aanzienlijk dichterbij gekomen. In de pilot zijn enkele technische ontwikkelingen te doorlopen om dit te bereiken. Daarna is het duidelijk of grootschalige verwerking haalbaar is.

STOWA IN HET KORT

HOE WE WERKEN

STOWA is het kennis- en innovatiecentrum voor regionale waterbeheerders in Nederland; de waterschappen en provincies. We helpen ze met het verkrijgen van nieuwe kennis en inzichten die nodig zijn om de opgaven van de regionale waterbeheerders beter te kunnen uitvoeren. Dat doen we door kennisvragen te formuleren en te selecteren in programmacommissies. We zetten ons onderzoek uit bij een keur aan experts, adviesbureaus, instituten en universiteiten, die we begeleiden tijdens hun werk. We zorgen voor de beschikbaarstelling en verspreiding van de kennis, inzichten en antwoorden aan de gezamenlijke waterbeheerders. We stimuleren de uitwisseling van kennis en ervaringen, via bijeenkomsten, werkgroepen, excursies, conferenties en communities of practice. We werken samen met onder andere ministeries, Rijkswaterstaat, gemeenten, drinkwaterbedrijven.

WAT WE ONDERZOEKEN

Inhoudelijk richt STOWA zich op alle onderdelen van waterbeheer, van waterkering en stedelijk waterbeheer tot waterzuivering en watersystemen. Belangrijke thema's daarbij zijn klimaatadaptatie, waterveiligheid, waterkwaliteit en ecologie, energietransitie en circulaire economie.

De kennisvragen die STOWA beantwoordt liggen meestal op technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied. Onze kennis is altijd gericht op de praktijk van regionale waterbeheerders. Dat is waar we voor staan, als Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer.

WIE WE ZIJN

STOWA is als kennisorganisatie onafhankelijk, onpartijdig en transparant. De afnemers van onze kennis moeten erop kunnen vertrouwen dat de inhoud van onze rapporten objectief en representatief is. Alleen zo kan onze kennis worden ingezet voor beter waterbeheer en innovaties die antwoord geven op de uitdagingen van vandaag en morgen. Het is aan regionale waterbeheerders zelf te bepalen hoe ze de kennis van STOWA in de praktijk gebruiken. STOWA kan daarbij een rol spelen als adviseur, maar is geen uitvoerder of regisseur.

STOWA is een stichting die de richtlijnen volgt voor organisaties zonder winstoogmerk (RJ-640). In ons jaarverslag is daarom naast de cijfermatige jaarrekening onder meer ook een directieverslag over de stichting, haar activiteiten en kentallen opgenomen.

KWALITEIT EN TOEPASSINGEN VAN DE PRODUCTEN EN UPDATE VAN DE HAALBAARHEID EN LCA

SPODOFOS: WITTE FOSFOR PRODUCTIE UIT SLIBVERBRANDINGSASSEN

INHOUD

TEN GELEIDE

SAMENVATTING

STOWA IN HET KORT

1	INLEIDING	1
1.1	Achtergrond	1
1.2	Spodofos	2
1.3	Opzet van het rapport	6
2	TOEPASSINGEN VAN SPODOFOS-PRODUCTEN EN SELECTIE VAN TESTEN	7
2.1	Inleiding	7
2.2	Witte fosfor	7
2.2.1	Testen op Spodofos-fosfor	9
2.3	Slak	10
2.3.1	Eigenschappen van de slak	10
2.3.2	Grondstof voor aluminiumproductie	13
2.3.3	Toepassing als fundatiemateriaal	13
2.3.4	Toepassingen in de cementindustrie	14
2.3.5	Toepassingen in de vuurvast industrie	16
2.3.6	Smeltgegoten vormgegeven toepassingen	17
2.3.7	Geselecteerde toepassingstesten voor de slak	17
2.4	Ferrofosfor	18
2.4.1	Eigenschappen van ferrofosfor	18
2.4.2	Toepassing in de staalindustrie	19
2.4.3	Toepassing in coatings	20
2.4.4	Omzetting naar coagulant en fosfaatproduct	20
2.4.5	Toepassing in Dense Medium Separation	22
2.4.6	Inzet als aggregaat in heavy concrete	23
2.4.7	Geselecteerde toepassingstesten voor de ferrofosfor	24
2.5	Stof	24
2.6	Warmte-inhoud slak	25

3	HET PREPAREREN VAN DE PRODUCTEN	26
3.1	Inleiding	26
3.2	Aanpak	26
3.2.1	Vereiste hoeveelheden van de producten	26
3.2.2	As, aluminium en reactief mengsel	27
3.3	Uitvoering van de reactie	28
3.3.1	Apparatuur	28
3.3.2	Randvoorwaarde witte fosfor	28
3.3.3	Werkwijze	29
3.3.4	Verwerking zonder fosforopvang	29
3.3.5	Verwerking met fosforopvang	31
3.4	Prepareren van de producten	33
3.4.1	Slak	33
3.4.2	Ferrosfosfor	35
3.4.3	Witte fosfor	36
3.5	Analyses, massabalansen en zware metalen	37
3.5.1	Chemische analyses van de producten en waswater	37
3.5.2	Opmerkingen m.b.t. de analyses	38
3.5.3	Massabalans	39
3.5.4	Partitionering zware metalen	40
4	TOEPASSINGSTESTEN EN -BEOORDELINGEN	41
4.1	Slak	41
4.1.1	Hydraulische activiteit	41
4.1.2	Civiele toepassing van de slak	43
4.1.3	Cementvervanger	43
4.1.4	Aggregaat in vuurvaste materialen	44
4.1.5	Smeltgieten van slak	49
4.2	Ferrosfosfor	51
4.2.1	Fosforbron voor de staalbereiding	51
4.2.2	Zinkvervanger in corrosiebeschermende coatings	52
4.2.3	Vervanger van ferrosilicium in dense medium separation	53
4.2.4	Omzetting naar coagulant	55
5	EVALUATIE VAN DE RESULTATEN	62
5.1	Witte fosfor	62
5.2	Slak	62
5.3	Ferrosfosfor	63
5.4	Zware metalen	64
6	NIEUW BASISONTWERP EN BUSINESS CASE	65
6.1	Basisontwerp	65
6.2	Business case	66
6.2.1	Stabiliteit van de business case	68

7	LCA	70
7.1	Inleiding	72
	7.1.1 Aanleiding	72
	7.1.2 Leeswijzer	73
7.2	Methode	73
	7.2.1 Doel	73
	7.2.2 Technologiebeschrijving	74
	7.2.3 Afbakening	75
	7.2.4 Data en modellering	78
	7.2.5 Aanvullende analyses	78
7.3	Inventarisatie	79
	7.3.1 Procesdata basisanalyse	79
	7.3.2 Opwerking producten en vermeden producten	80
	7.3.3 Klimaatimpact aluminiuminput	81
7.4	Resultaten klimaatimpact	83
	7.4.1 Afvalperspectief: verwerking slibas	83
	7.4.2 Productperspectief: productie van fosfor, ferrosfosfor en slak	86
7.5	Discussie en conclusie	88
	7.5.1 Conclusies	88
	7.5.2 Discussie	89
7.6	Literatuur	91
BIJLAGE A	INVENTARISATIE FECL3-ROUTE	92
8	CONCLUSIES EN VERVOLGONDERZOEK	94
	8.1 Conclusies	94
	8.2 Vervolgonderzoek	95
9	REFERENTIES	96

1

INLEIDING

1.1 ACHTERGROND

Van alle geïmporteerde fosfaat in Nederland komt uiteindelijk zo'n 35% in het slib van rioolwaterzuivering terecht [2]. Daar wordt het fosfaat grotendeels chemisch of biologisch gebonden en wordt onderdeel van het zuiveringsslib.

Het hergebruik van fosfaat heeft wereldwijd veel aandacht omdat de horizon van de economisch winbare fosfaatvoorraden in zicht komt. Hoewel de ambities van waterschappen duidelijk aanwezig zijn, zijn er tot op de dag van vandaag vrijwel geen grootschalige terugwinningsinstallaties van fosfaat. Het is de uitdaging om op economische wijze een fosfaatproduct te maken, in een voldoende groot volume en waarvoor een afzetmarkt bestaat of eenvoudig kan worden aangeboord. Daarnaast zijn er installaties om fosfaat lokaal op de waterzuivering gedeeltelijk als struviet te verwijderen om scaling in de installaties te verminderen.

Fosfaat is tot op dit moment derhalve vrijwel niet circulair en eindigt uiteindelijk op de oceaانبodem (uitspoeling naar oppervlaktewater), in cement (met name beendermeel) of als vulmiddel van asfalt of gesloten mijnen (slibas).

Terugwinning van het element fosfor uit zuiveringsslib is een belangrijk aandachtspunt voor de Nederlandse waterschappen. De verwijdering van nutriënten uit rioolwater, zoals fosfor, is een kerntaak voor de rioolwaterzuiveringen. In het rioolwater is fosfor aanwezig in de vorm van fosfaat en wordt verwijderd en geconcentreerd in het zuiveringsslib. Na monoverbranding van het slib is de concentratie fosfaat het hoogst in de slibas. De as bevat ca. 10% fosfor (ofwel 25% P₂O₅) en is wat dit gehalte betreft vergelijkbaar met fosfaaterts. In deze tijd waarin circulariteit aan belang snel toeneemt, zien waterschappen de terugwinning van deze waardevolle grondstof als mededoelstelling van hun kernactiviteiten.

Voor terugwinning uit slibas zijn er verschillende opties maar de uitdagingen die steeds spelen zijn:

- de sterke binding van fosfaat met het ijzer in de slibas (ijzer is een typische component in slibas),
- de aanwezigheid van zware metalen,
- de nuttige toepassingen van de overige producten uit het terugwinningsproces,
- de economische haalbaarheid.

Bij de economische haalbaarheid is een belangrijke factor hoe het proces eruitziet en of het fosforproduct in voldoende hoeveelheden beschikbaar komt en tegen een goede, marktconforme prijs kan worden verkocht. Bij afnemers van fosfaat/fosfor is er zeker een drive aanwezig om secundaire fosfaat/fosfor in hun producten te verwerken.

De meeste en verst ontwikkelde technologieën voor winning van fosfaat uit as zijn gebaseerd op een zure uitloging waardoor een ruwe fosforzuur oplossing ontstaat die na opwerking geschikt is als grondstof voor kunstmestproductie en voor technische fosforzuur toepassingen.

Andere in ontwikkeling zijnde technologieën zijn meestal van thermische aard. Zonder in details te treden, zijn hier de belangrijkste basisprincipes:

- het verwijderen van zware metalen door uitdamping als chloride; de slibas wordt een (nieuwe) meststof,
- het reduceren van ijzer en enkele zware metalen; er ontstaan metallisch ijzer en een minerale fosfaat meststof,
- het reduceren van ijzer en fosfaat; er ontstaan metallisch ijzer, een fosfaatarme slak en elementaire fosfor.

Het laatste principe is ook van toepassing op de verwerking door Thermphos (tot 2012) van SNB-as als toevoeging op de fosfaaterts. Hier werd elementaire fosfor geproduceerd. Om het hoofdproces en de productiekosten niet nadelig te beïnvloeden kon dit echter alleen met ijzerarm slibas.

Behalve de Thermphos-route zijn de thermische technologieën niet tot commerciële installaties doorontwikkeld.

1.2 SPODOFOS

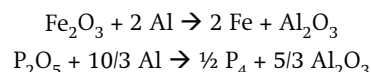
Een nieuwe thermische technologie in ontwikkeling is het Spodofos® proces. De chemische achtergrond van Spodofos is niet voor de hand liggend en deze, in basis eenvoudige mogelijkheid, is daarom niet eerder onderkend. Het gaat om de reductie van ijzer en fosfaat in de slibas tot metallisch ijzer en elementaire fosfor met aluminium metaal als reductiemiddel. De reactie staat bekend als een thermietreactie.

De Nederlandse start-up ThermusP BV richt zich op de doorontwikkeling van dit proces.

Het Spodofos-proces is in STOWA studie 2021-57 [1] onderzocht op technologische en economische haalbaarheid en op duurzaamheid. Voor details wordt verwezen naar genoemd rapport. Hier worden de belangrijkste zaken samengevat:

CHEMISCHE ACHTERGROND

De reacties die in Spodofos moeten worden gerealiseerd zijn (als belangrijkste) de reductie van ijzer en fosfaat met aluminium. Vereenvoudigd:



Fosfaat wordt hier generiek voorgesteld als het fosforoxide P_2O_5 .

Beide reacties produceren zeer veel warmte. Met een beperkte voorverhitting van de as en het aluminium wordt de reactie zelfonderhoudend en is externe energie in principe niet nodig. Het aluminium fungeert dus als reductor en als energiedrager. Bij traditionele fosforovens zijn dit respectievelijk cokes en elektriciteit.

Het toe te passen aluminium kan afkomstig zijn van de laagste kwaliteit schroot, bijvoorbeeld uit de huisvuilverbranding.

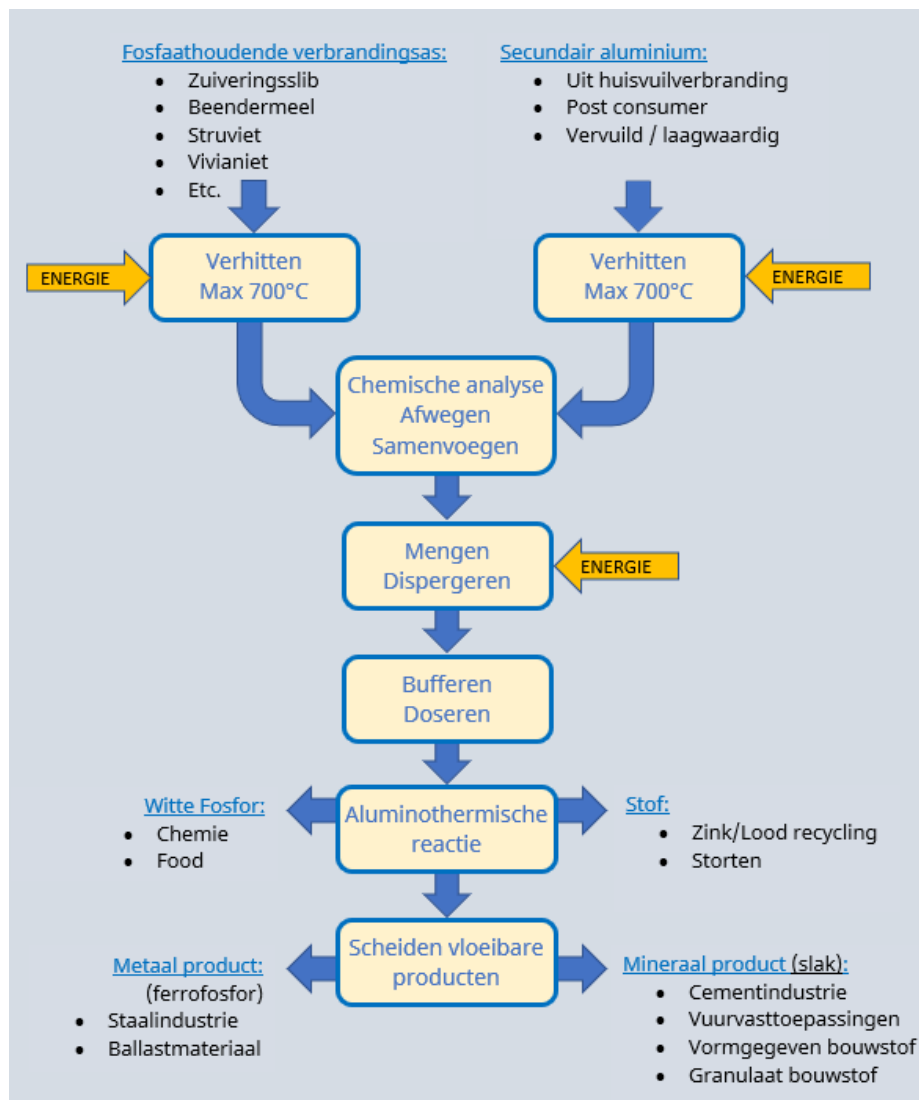
De temperatuur in de reactor dient zeer hoog (>1.600°C) te zijn waardoor de minerale delen van de as gemengd met het ontstane aluminiumoxide in vloeibare vorm zijn. Alleen dan is een continue procesvoering mogelijk. De hoge temperatuur wordt hoofdzakelijk met de reactiewarmte bereikt.

Het ontstane fosfor (P_4) ontwijkt uit de reactiezone als een gas en wordt door koeling gecondenseerd. Doordat het fosfor als tussenfase gasvormig is, is er een inherente zuiveringsstap aanwezig en kan zonder extra zuiveringen een hoge kwaliteit van het fosforproduct worden bereikt.

Een onvoordelige nevenreactie is het oplossen van fosfor in het ontstane vloeibare ijzer. Omdat slibas veel ijzer bevat bepaalt dit het rendement van de P-terugwinning. In Spodofos is de temperatuur gunstiger (hoger) dan bij traditionele fosforovens waardoor dit verlies per deel ijzer lager is. Verder kan de Spodofos-reactor en processturing specifiek worden gemaakt om de oplosbaarheid nog verder te verlagen.

FIGUUR 1

PROCESSHEMA SPODOFOS



PROCESVERLOOP

Om bovengenoemde reacties te faciliteren is een installatie van zeer beperkte omvang nodig. De grootste volumetrische doorzet is gelijk aan die van de slibas en totale verblijftijd van de as in de installatie zal in de orde van 1-2 uur zijn.

Het proces bestaat uit drie stappen: voorverhitting van de as en aluminium, de conditionering van het reactiemengsel, de reactie met aansluitend de ontmenging van slak en ijzer. De overige procesdelen omvatten de productopvang en -verwerking.

De conditionering van het reactiemengsel heeft als doel het bereiken van een homogeen en reactief mengsel. Dit houdt in dat de reactie start bij dosering van het mengsel aan de reactor en dat de reactie volledig verloopt.

Een groot voordeel is dat de gasstroom uit de reactor bij Spodofos vrijwel volledig uit fosforgas bestaat; bij traditionele fosforproductie is dit slechts 10-15% (rest is voornamelijk koolmonoxide). Hierdoor behoeft de voeding van de reactor niet te worden gesinterd om een voldoende gasdoorlaatbaarheid te verkrijgen en om excessieve opwerveling van stof te voorkomen.

PRODUCTEN UIT HET PROCES

Uit één ton slibas met gemiddelde Nederlandse samenstelling komen de volgende hoeveelheden hoofdproducten vrij: witte fosfor (ca 85 kg), slak (ca. 1.000 kg) en ferrofosfor (ca. 120 kg). Daarnaast zal enig stof en gecondenseerde vluchtige bestanddelen moeten worden afgevangen. De aanzienlijke warmte inhoud van de slak kan ook worden gezien als een product, het gaat om ca 2,3 GJ/ton slibas, equivalent met ca. 70 m³ aardgas. Omdat deze warmte uit een stollende vloeistof komt, is het echter niet gemakkelijk om de energie bij hogere temperatuur terug te winnen

Alle producten worden uitgebreid besproken in hoofdstuk 2.

DUURZAAMHEID

De klimaatimpact is door CE-Delft berekend. Het resultaat, een negatieve klimaatimpact per ton slibas verwerkt, impliceert een verminderde CO₂-eq. emissie door vervanging van energie-intensieve primaire producten door Spodofos-producten.

Deze berekeningen zijn gebaseerd op, zoals beoogd, het toepassen van post-consumer aluminium schroot. Maar zelfs als nieuw aluminium wordt toegepast blijft de klimaatimpact negatief. Het gebruiken van primair aluminium is een theoretische kwestie omdat de operationele kosten dan niet houdbaar zijn.

De LCA is in STOWA 2023-8 (p.64) aangepast door alle CO₂-eq. toe te kennen aan de teruggewonnen fosfor. Dit impliceert dat de slak en ferrofosfor volledig duurzaam zijn.

In de afgelopen jaren is voor de EU een nieuwe LCA-berekeningsmethode als standaard gaan gelden (Product Environmental Footprint). Hier wordt een deel van de klimaatimpact van een primair materiaal gealloceerd aan een te recyclen materiaal. In dit rapport wordt de LCA van Spodofos geactualiseerd, op basis van deze nieuwe methodiek, zie hoofdstuk 7. De voorgaande berekeningen zijn hierdoor niet meer van toepassing en worden hier niet verder aangehaald.

BUSINESS CASE

In STOWA 2021-57 [1] zijn de business cases berekend voor de gemiddelde Nederlandse slibas, afhankelijk van schaalgrootte en toepassing van de slak. De gebruikte poortprijs van slibas, en de aluminium- en fosforprijzen zijn zoals deze ten tijde van de studie gebruikelijk waren. De slakprijs varieert per toepassing en voor ferrofosfor is voorzichtigheidshalve een nulwaarde aangehouden.

Omdat het proces compact is, blijkt de investeringsgrootte uitermate beperkt. Daarentegen zijn, vanwege de volcontinue bedrijfsvoering, de personeelskosten significant. Het is gunstig als een Spodofos-verwerking kan aanhaken op een bestaande 24x7 organisatie zodat overhead en algemene voorzieningen gedeeld kunnen worden. In de berekeningen is dit niet meegenomen.

Het resultaat van de business case is in dit vroege stadium van de ontwikkeling uitgedrukt in de eenvoudige terugverdientijd en de interne rentabiliteit (10 jaar). Op basis van de voorzichtige verwachtingen en terughoudende revenuen van de producten, behalve die van fosfor, is een terugverdientijd berekend van 5,1 tot 7,7 jaar, bij een investeringsgrootte van 15,2 M€. De rentabiliteit ligt dan tussen 6 en 13%.

In deze studie is de business case geactualiseerd (zie par. 6.2).

ONTWIKKELINGEN SINDS 2021

Op basis van de STOWA haalbaarheidsstudie in 2021 zijn ketenpartners gevonden die het perspectief van Spodofos onderkennen. Met investeringen, faciliteiten en/of raad en daad zijn de kritische ontwikkelingsfasen van Spodofos mogelijk gemaakt. De TRL-fasen 4 en 5 zijn nader gedefinieerd en met een stuurgroep bestaande uit vertegenwoordigers van de investeerders doorlopen. De onderwerpen betroffen: veiligheid m.b.t het reactieve mengsel, de wijze van conditioneren van het reactieve mengsel, het bedrijven van de reactor en het maken en testen van prototypes voor de pilotfase.

AANSLUITING VAN DIT ONDERZOEK OP DE ONTWIKKELING VAN SPODOFOS

Dit STOWA project omvat het onderbouwen van de duurzaamheid en economische haalbaarheid van Spodofos m.b.t. de producten uit het proces. De toepassingen van slak en ferrofosfor zijn van doorslaggevend belang en de business case is tot nu toe alleen op basis van verwachtingen berekend. Door de kwaliteit en toepassingen van de producten op basis van praktijkonderzoek te verifiëren zullen de duurzaamheid en economische haalbaarheid aantoonbaar worden. Verder is de massabalans op basis van metingen op te stellen. Dit is van belang voor rendementen en optimalisatie. De verdeling van de zware metalen naar de verschillende producten wordt ook onderzocht.

Samen met de resultaten van de technologische ontwikkelingen wordt de haalbaarheid van het Spodofos-concept met dit onderzoek aanzienlijk aangescherpt.

1.3 OPZET VAN HET RAPPORT

Dit rapport omvat het praktisch onderzoek m.b.t. de kwaliteit en toepassingen van de producten van het Spodofos-concept als aanvulling op de eerste theoretische evaluatie [1].

Tot en met TRL 3 zijn reactietesten op kleine schaal (tientallen grammen) en onder suboptimale condities (grote warmteverliezen) uitgevoerd. In TRL 4 en 5 zijn de technologie van het conditioneren van het reactieve mengsel en het bedienen van de reactor ontwikkeld. Met deze kennis en ervaring is het mogelijk geworden om op veilige wijze voldoende en representatieve producten voor de testen van dit onderzoek te prepareren.

Hoofdstuk 2 geeft een overzicht van de voorziene en denkbare toepassingen van de producten. Per product wordt een selectie gemaakt van de meest zinvolle toepassingen die getest zullen worden.

In hoofdstuk 3 wordt het prepareren van de producten beschreven en wordt de massa- en stofbalans behandeld.

Hoofdstuk 4 beschrijft de uitvoering van de afzonderlijke toepassingstesten en de resultaten. De evaluatie vindt plaats in hoofdstuk 5.

In hoofdstuk 6 wordt de Spodofos-configuratie omschreven, waarbij de afzet en de daarbij horende nabehandelingen van slak en ferrofosfor op basis van dit onderzoek zijn bepaald. Hiervoor wordt ook de business case berekend.

In hoofdstuk 7 wordt de LCA van het proces vanuit het perspectief van de afvalstof en vanuit het perspectief van de geselecteerde producten behandeld.

De conclusies en het vervolgonderzoek staan in het laatste hoofdstuk.

2

TOEPASSINGEN VAN SPODOFOS-PRODUCTEN EN SELECTIE VAN TESTEN

2.1 INLEIDING

Dit hoofdstuk geeft een overzicht in welke toepassingen de producten geschikt kunnen zijn en welke de voorwaarden zijn voor een succesvolle en zoveel mogelijk nuttige toepassing. Op basis hiervan worden de toepassingstesten geselecteerd die van belang zijn en/of de meeste kans van slagen hebben.

Omdat de producten alle afkomstig zijn uit een afvalstof, en daarmee in principe ook een afvalstof zijn, is, als dat op basis van geborgde kwaliteiten mogelijk is, een formele statusverhoging gewenst (einde afvalstof, product). Dit aspect is een volgende stap in de verkenning van de toepassingen.

2.2 WITTE FOSFOR

Witte fosfor is een grondstof voor de chemische industrie. Op dit moment importeren de bedrijven in de EU het voor 70% uit Kazakstan en voor 30% uit Vietnam. Het gaat dan om fosfor uit fosfaaterts. De productie van witte fosfor uit uitsluitend secundaire grondstoffen is nog niet gerealiseerd. Er is bij de gebruikers van witte fosfor een brede belangstelling voor circulaire fosfor uit Europa:

- om minder afhankelijkheid te worden van de enige twee producentlanden,
- om onderscheidend te zijn ten opzichte van andere producenten.

De Spodofos-route is extra interessant omdat de CO₂-footprint van de fosfor laag is. Hierdoor draagt dit ook bij aan de duurzaamheidsdoelstellingen en het imago van het bedrijf dat de fosfor inkoopt.

Voor secundaire witte fosfor is het daarom niet nodig toepassingen te vinden. De fosfor kan als vervanger van geïmporteerde fosfor worden afgezet. Het enige wat van belang is, is de zuiverheid. Bepaalde onzuiverheden kunnen bepaalde toepassingen minder gemakkelijk mogelijk maken dan wel uitsluiten.

De primaire witte fosfor (ca. 99,6% zuiver) heeft verontreinigingen uit het fosfaaterts, de toeslagstoffen (o.a. kwarts) en uit de productiemethode. Typische maximale onzuiverheden zijn als in tabel 1 gegeven:

TABEL 1

TYPISCHE ONZUIVERHEDEN PRIMAIRE WITTE FOSFOR (ULLMANN 1979)

Component	Arseen	Organisch	Lood	IJzer	Zwavel	Water
Gehalte ppm	150	500 als C	5	50	500	0,3%

Organische stof komt bij de primaire fosforproductie uit de koolstofelektroden, veelal als aromatische componenten uit het teer van de elektroden. Deze verontreiniging beperkt het aantal toepassingen.

Verder worden metalen steeds belangrijker voor de productie van 'electronic grade' fosforzuur voor toepassing in de halfgeleiderindustrie. Het kan dan gaan om gehalten op het niveau van ppb's.

Bij de fosfor uit Spodofos zijn de slibas en het gebruikte aluminium schroot de bron van de verontreinigingen.

Slibas, vluchtige componenten en/of aluminium kunnen met de fosforstroom uit de reactor worden meegenomen. Een adequate stofverwijdering vóór de fosforcondensor is noodzakelijk, maar is ook normaal bij fosforovens. Bij deze studie is dit nog niet aanwezig. Verder kunnen vluchtige componenten de condensor en dus het product fosfor bereiken. Hier is met name arseen te verwachten. Overige potentieel vluchtige componenten zoals cadmium, chloriden, zink, lood en zwavel zouden in de relatief koude verbindingbuis tussen reactor en condensor zich aan wanden moeten afzetten. Het meedragen van dit stof door het fosforgas tot in de condensor is op voorhand niet uitgesloten.

Alkalimetalen (natrium, kalium) zijn in altijd in de as aanwezig en kunnen op het temperatuurniveau in de reactor ook als vluchtig worden beschouwd. Als deze componenten de condensor bereiken dan zullen zij naar verwachting preferent in het circulatiewater opgelost worden.

De eindbestemming van de zwavel in de slibas (meest als sulfaat) na de Spodofos-reacties is nu nog niet bekend. Met een extra hoeveelheid aluminium kan het van elementair zwavel naar sulfide worden gereduceerd. Zowel elementair als gereduceerd zwavel heeft interactie met de slak, de ferrofosfor en de gasfase. De werkelijke situatie moet nog worden vastgesteld en eventueel geoptimaliseerd.

Arseen is de meest karakteristieke onzuiverheid van witte fosfor. Het kan beperkend zijn, of de fosfor moet worden gezuiverd voor de productie van 'food-grade' fosforzuur.

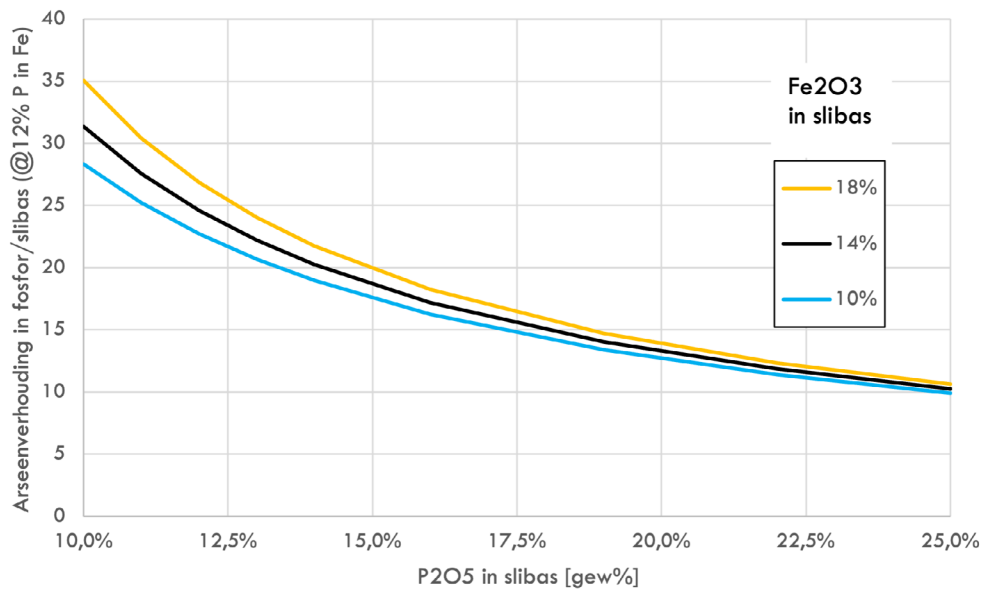
Voor arseen is een worst-case berekening uit te voeren met twee realistische en een worst-case aanname:

- Fosfaat naar fosfor omzetting is 100%; het is al eerder gemeten dat meer dan 99% van het fosfaat uit de minerale fractie verdwijnt,
- Ferrofosfor bevat in deze studie ca. 12% P op ijzer. Dit gehalte is lager dan verwacht. Optimalisatie van de procesvoering is nog niet aan de orde geweest waardoor een nog lager P-gehalte haalbaar lijkt,
- Alle arseen eindigt in de fosfor. Dit is worst-case maar een hoog percentage is te verwachten.

Het worst-case, c.q. maximale gehalte arseen in het fosforproduct is dan te berekenen uit het ijzer-, fosfaat- en arseengehalte in de as. Dit is in grafiek 1 weergegeven.

Bij een bepaald fosfaat- en ijzergehalte in de slibas ligt de vermenigvuldigingsfactor voor het arseen gehalte van as naar fosfor vast. Bij hoge fosfaatgehalten wordt deze factor minder gevoelig voor het Fe_2O_3 -gehalte en ligt op het niveau van 10 (dus arseen in fosfor is 10x arseen in as).

GRAFIEK 1 **RELATIE TUSSEN ARSEEN IN FOSFOR EN ARSEEN IN SLIBAS, WORST-CASE**



Deze grafiek geldt in principe voor elke onzuiverheid in de slibas. Voor andere componenten dan arseen zal de uitkomst zwaar overschat zijn. De in dit rapport onderzochte slibas bevat 12,7% Fe_2O_3 , 21,8% P_2O_5 en 17 ppm Arseen waarmee het maximaal te verwachten arseengehalte in de witte fosfor $12 \cdot 17 = 204$ ppm bedraagt.

Voor onzuiverheden in het aluminium (schroot) die in de fosfor terecht komen is er een extra factor van 0,25 (met als enige aanname dat het aluminium + magnesiumgehalte samen hoog zijn (>90%). Een verontreiniging in het aluminium van 1 ppm die volledig in de fosfor belandt leidt dan tot een gehalte in de fosfor van $0,25 \cdot 12,2 \cdot 1$ ppm = 3 ppm. Welke verontreinigingen hier van toepassing zijn is sterk afhankelijk van de herkomst van het aluminium.

Het is met bovenstaande te verwachten dat Spodofos-fosfor ten opzichte van primaire fosfor mogelijk iets minder scoort op arseen. Organische componenten zijn niet te verwachten. Van de andere mogelijk vluchtige bestanddelen is op voorhand nog niets te zeggen.

2.2.1 TESTEN OP SPODOFOS-FOSFOR

Uit bovenstaande beschouwing blijkt voor de toepassingen van fosfor uitsluitend de chemische kwaliteit van belang te zijn. De bronnen van mogelijke onzuiverheden zijn sterk verschillend van die van primaire fosfor. Een (eerste) kwaliteitsbepaling zal richtinggevend zijn voor de te behalen zuiverheid, voor benodigde procesvoorzieningen in Spodofos (zoals filters en getrapte koeling) en voor eventuele nabewerkingen van de ruwe fosfor.

De opstelling voor de aanmaak van fosfor in TRL 5 is nog eenvoudig waardoor er nog geen voorzieningen zijn om verontreinigingen uit de fosfor gasstroom af te scheiden. Het heeft nog weinig zin de sporenelementen op ppm-niveau te bepalen. Daarom zal eerst de ‘vinger-afdruk’ van de chemische kwaliteit (ICP-OES) worden bepaald van de ruwe witte fosfor. Afhankelijk van de resultaten kan eventueel een nadere analyse worden voorgesteld.

2.3 SLAK

De slak is de grootste productstroom uit het proces. Het is in massa vrijwel gelijk aan de verwerkte slibas.

Aangezien opbrengsten van slak en ferrofosfor in de basistoepassingen de exploitatie van Spodofos al financieel voldoende positief maken, kan een nuttiger toepassing van de slak waarbij ook waarde wordt gegenereerd, het Spodofos-concept economisch aantrekkelijk maken. Bij een dergelijke toepassing is het te verwachten dat de duurzaamheid van de Spodofos-route ook beter wordt. Als dit het geval is kan het ook de verdere ontwikkeling van Spodofos versnellen.

Een nuttige toepassing, onafhankelijk van de revenuen, is een voorlopige eis in het Landelijk Afvalbeheerplan, sectorplan 22. De voorlopige eis is dat, wanneer fosfaat wordt teruggewonnen, er geen reststoffen mogen worden gestort. Er wordt hierbij opgemerkt dat vanwege de zich nog ontwikkelende technologieën voor fosfaatterugwinning, deze eis in de toekomst kan worden “genuanceerd”.

Het is vanuit meer opzichten dus van groot belang dat de toepassingsmogelijkheden van de slak breed onderzocht worden. De slak is een minerale stof die qua samenstelling nog niet op enige markt bekend is, maar die wel potentieel bijzondere eigenschappen heeft. Hier wordt onderzocht bij welke toepassingen de slak een meerwaarde kan bieden.

Slakken van aluminothermische processen worden al op specifieke plaatsen toegepast. De meeste aluminothermische processen dienen voor de productie van waardevolle metalen en zijn veelal batchgewijs en op beperkte schaal. Dit is een groot verschil met Spodofos waar de slakproductie continu en hoog zal zijn. Verder zal vanwege de variërende samenstelling van de uitgangsmaterialen, te weten de as en het aluminium schroot, de slak van Spodofos minder goed gespecificeerd zijn dan de slak van andere aluminothermische processen. Deze aspecten moeten bij later onderzoek meegenomen worden.

2.3.1 EIGENSCHAPPEN VAN DE SLAK

De samenstellingsrange van de Spodofos-slak geproduceerd uit communale zuiverings-slibben is vereenvoudigd in het onderstaande fasendiagram weergegeven. Het diagram geldt voor de bulkcomponenten calciumoxide (C), siliciumoxide (S) en aluminiumoxide (A). De vierde van belang zijnde component magnesiumoxide (M) is voor de eenvoud bij C samengevoegd. De niet genoemde componenten Na_2O , K_2O en TiO_2 (alle <2%) zijn bij deze vereenvoudiging niet aanwezig verondersteld.

Slak, geproduceerd uit de verbrandingsas van communaal zuiverings-slib heeft een genormaliseerde bulksamenstelling (Nederlandse en Duitse gemiddelde communale slibas uit 2013, zie [1]):

TABEL 2

GENORMALISEERDE GEMIDDELDE BULKSAMENSTELLING VAN DE SLAK, COMMUNALE SLIBAS

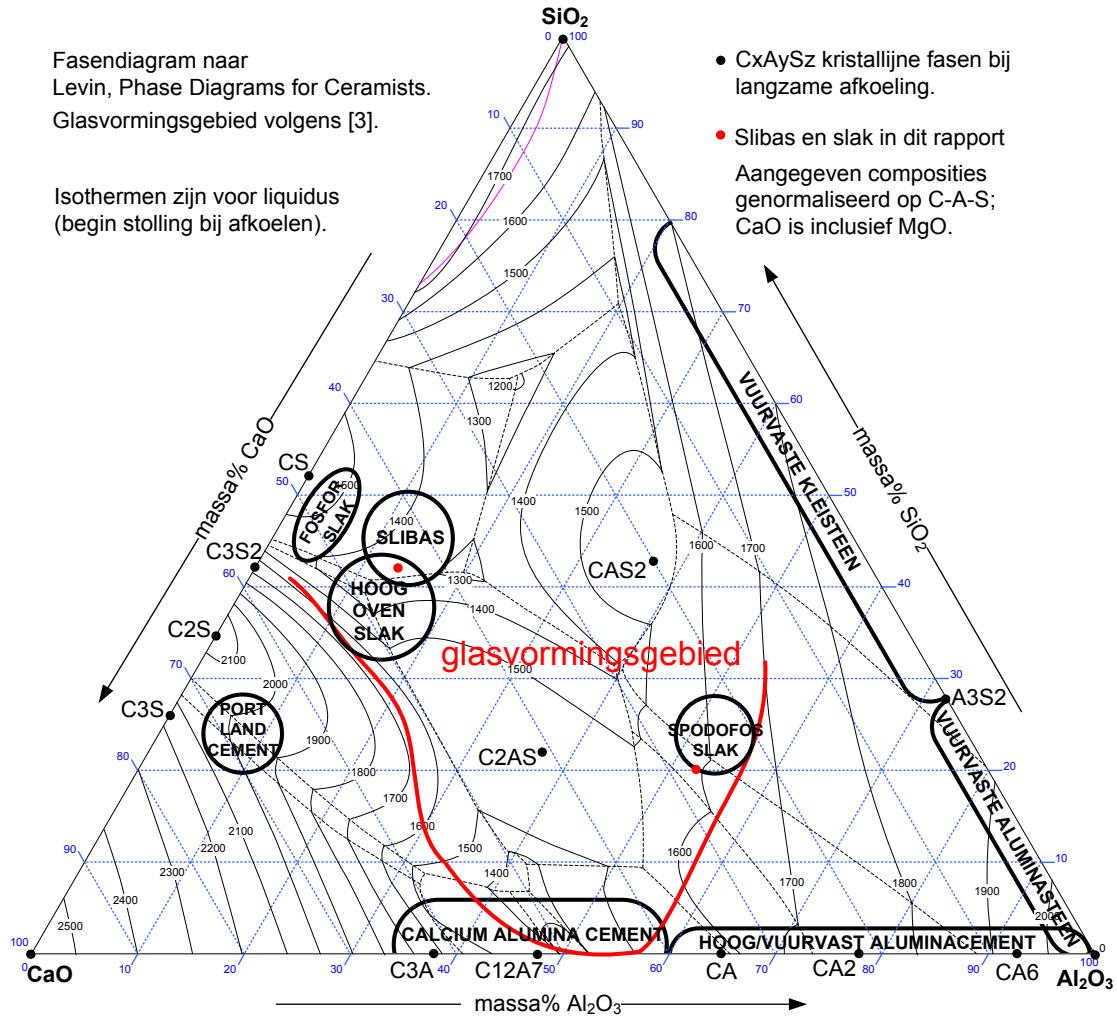
Component	CaO, C	MgO, M	Al ₂ O ₃ , A	SiO ₂ , S
Gehalte massa%	17±5	4±2	54±3	25±5
Gehalte, mol%	23±7	7±2	39±5	31±5
Molverhouding	0,78±0.21		1	0,79±0.25

De slak ontstaat vanuit een homogene smelt. Volgens het glasvormingsgebied in het diagram is de slakcompositie zodanig dat de vloeibare slak kristallijn, gedeeltelijk kristallijn en gedeeltelijk glas (amorf) of geheel als glas kan stollen. De snelheid van afkoelen en stollen bepaalt in welke verschijningsvorm de slak beschikbaar komt. De drie meest belangrijke methoden:

- Langzaam afkoelen aan de lucht (bv. een slakkenbed), de slak stolt in grotere stukken, glasachtig, met kristallijne fasen,
- Granuleren en geforceerde luchtkoeling (dit vereist een technisch complexere installatie), de slak stolt glasachtig in meestal gladde afgeronde pellets,
- Zeer snel in/met water (bv. een slakkenbad), de slak stolt instantaan, volledig amorf als geëxpandeerde slak (hoge porositeit, zg. popcorn slak).

Zeer langzame afkoeling met alleen kristalvorming, is technisch weinig interessant maar is het beste in de literatuur omschreven. Kristallisatie begint bij ca. 1600°C en eindigt bij 1.460°C. Dit geldt voor het zuivere 4-componenten systeem C-M-A-S. De verwachte hoeveelheden Na₂O, K₂O en TiO₂, zullen dit traject naar verwachting ca. 50°C lager doen uitkomen, dus 1.550→1.410°C. De onderwaarde is de solidus van het geheel kristallijne materiaal.

De directe glasvormer in de slak is silica (SiO₂). Een bijdrage in de glasvorming kan hier ook aan het hoge alumina (Al₂O₃) worden toegeschreven. Alumina fungeert als 'intermediate glassformer'. Door het glaskarakter kan het verwerkingspunt (glas transitietemperatuur) van de slak lager liggen dan de bovengenoemde solidustemperatuur.

FIGUUR 2 FASENDIAGRAM $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 

Het materiaal in deze studie is door langzaam of door zeer snel afkoelen geprepareerd. Zie hiervoor figuur 9. De langzaam afgekoelde slak heeft een onregelmatige schelpvormige en scherpe breuk en een mat tot glanzend uiterlijk. De kleur is grijs tot zwart. Kleine splinters zijn kleurloos. Een enkele scherp is glashelder.

De in water gestolde en geëxpandeerde slak is uitermate poreus, voornamelijk wit van kleur en is bros met weinig sterkte.

De compacte slak wordt in [1] aangemerkt voor de basis case. De geëxpandeerde slak zou alleen wenselijk zijn te produceren als de slak voor de toepassing gemalen moet worden en als volledig amorf een voordeel is.

In het diagram zijn de compositieranges van slibas en Spodofos-slak aangegeven tussen die van primaire en secundaire minerale stoffen waarvoor een markt bestaat. Dit wordt in de navolgende paragrafen behandeld.

De Spodofos-slak uitgedrukt in C-A-S ligt in het diagram in een gebied waar kenmerkende eigenschappen van het compacte glasachtige materiaal bekend zijn [4]:

- Dichtheid 2,4 – 2,8 g/cm³,
- Vickers hardheid 6,3 – 7,3 GPa (ca 7 op schaal van Mohs; normaal glas 5,5-6 Mohs),
- Elasticiteitsmodulus 83 – 103 GPa (normaal glas: 70, gietijzer: 100),
- Breuktaaiheid 1,2 – 1,5 MPa/m^{1/2} (vergelijkbaar met sterk beton).

De aanwezigheid van andere componenten dan C, A en S in de slak zullen deze eigenschappen waarschijnlijk negatief beïnvloeden. De potentieel goede eigenschappen kunnen tot specifieke toepassingen leiden.

2.3.2 GRONDSTOF VOOR ALUMINIUMPRODUCTIE

Het in Spodofos verbruikte aluminium eindigt als oxide in de slak. Het is dan ook een eerste gedachte om het aluminium daar weer uit te winnen, temeer omdat de Europese Unie primair aluminium als strategische grondstof heeft aangemerkt. Het gehalte aluminium in de slak is hoger dan dat in bauxiet, het reguliere mineraal waaruit aluminium wordt gewonnen. Het aluminium in bauxiet wordt via uitloging met natriumhydroxide (Bayerproces) vrijgemaakt. In tegenstelling tot bauxiet is Spodofos-slak glasachtig en uitloging met NaOH zal mogelijk moeizamer zijn.

Een andere optie is de inzet als grondstof in het zg. AlSiCal-proces [5]. Hier wordt het aluminiumoxide bevattend mineraal ontsloten met zoutzuur (basis is het Pedersen proces). Na enkele processtappen zijn de producten zuiver aluminiumoxide, kwarts en calcië. Deze route heeft ten opzichte van het Bayer proces een negatieve CO₂-footprint. Hoewel de ontwikkeling van AlSiCal goed verloopt, is het ontwikkelingsstadium nog wat laag: TRL4.

Het ingangsm mineraal voor AlSiCal is anorthosiet (bestaat voornamelijk uit CAS₂), waarvan de reserves in de EU groot zijn. Op dit moment wordt dit mineraal voornamelijk gebruikt voor wegfunderingen. Wanneer compacte Spodofos-slak in het proces kan worden meeverwerkt, zal de prijs niet veel van die van anorthosiet afwijken. Het is de vraag of het transport en de lage prijs dan nog economisch verdedigbaar zijn. De geëxpandeerde slak zal in deze route een voordeel in verwerkingskosten geven (minder maalenergie, gemakkelijker oplosbaar).

2.3.3 TOEPASSING ALS FUNDATIEMATERIAAL

Mits de milieuhygiënische kwaliteit voldoet aan Regeling Bodemkwaliteit, kunnen secundaire minerale stoffen, waaronder reststoffen uit de industrie en gerecycled materiaal zoals puin, een nuttige toepassing vinden als fundatiemateriaal, bv. onder wegen. Afhankelijk van de kwaliteitsklasse zijn er vervolgens eisen aan de wijze van het aanbrengen van het materiaal in de bodem en de monitoring van de toepassing. Een en ander is vastgelegd in het Besluit Bodemkwaliteit.

Als criterium voor de kwaliteitsklasse is de chemische samenstelling en het uitlooggedrag bepalend. Daarnaast is de civiele kwaliteit als fundatiemateriaal van belang. Hier zijn twee aspecten te noemen:

- verdichtbaarheid: een funderingsbed dat zich door aantrillen laat verdichten is stabiel en daardoor wenselijker dan een bed dat geen samenhang vertoont. Verdichtbaarheid heeft te maken met korrelvorm en korrelgrootteverdeling.
- plaatwerking: sommige fundatiematerialen, zoals gebroken puin, hebben de eigenschap dat het nog enige hydraulische werking heeft of weer verkrijgt door het breken van de

korrels. Een bed van een dergelijk materiaal vormt na verloop van tijd, onder invloed van water, één plaat. Dit is voor de funderingsapplicatie zeer gunstig. Plaatwerking is ook te realiseren door toevoeging van cement aan het basismateriaal. Dit laatste is wel sterk kostenverhogend.

Metallurgische slakken worden als fundatiemateriaal ingezet. De zg. fosforslak van Thermphos (zie figuur 2) voldeed in de regel aan de uitloognormen. Aandachtspunten waren met name de uitloging van radioactiviteit en van fluoride. De slak werd onder wegen toegepast.

Voor Spodofos is een nuttige bestemming van de slak, waar de vraag constant en hoog is, een voorwaarde voor grootschalige productie. De toepassing van Spodofos-slak als fundatiemateriaal wordt daarom in STOWA 2021-57 aangemerkt als de basistoepassing. Het wordt verwacht dat de milieuhygiënische kwaliteit voldoende is om het materiaal zonder extra bodembeschermende voorzieningen te kunnen toepassen. Dit moet met testen worden geverifieerd.

2.3.4 TOEPASSINGEN IN DE CEMENTINDUSTRIE

Voor minerale stoffen uit andere thermische processen wordt vaak een toepassing in de cementindustrie gevonden. Het vervangt in gemalen vorm een deel van het Portlandcement waardoor een groot duurzaamheidsvoordeel wordt verkregen, met behoud van de kwaliteitnormen die aan beton worden gesteld.

Stoffen die een vergelijkbare compositie hebben als Portlandcement (OPC), zoals hoogovenslak, kunnen na maling van de slak hiervoor direct geschikt zijn. Met deze toevoeging (tot wel 65%) wordt dan gebruik gemaakt van het feit dat het slakmateriaal al een hittebehandeling (calcinatie) heeft ondergaan in het proces waar het vrijgekomen is. Hierdoor wordt de CO₂-footprint van het cement sterk verlaagd. De verlaging van de footprint is een belangrijke doelstelling in de cementindustrie.

Bij het vervangen van een deel Portlandcement door gemalen slak moet de hydraulische werking intact blijven. De hydraulische werking van een cement is het vermogen van de bestanddelen, om onder invloed van water bepaalde mineralogische fasen te ontwikkelen die een cementerende en uithardende werking geven tussen de aggregaten (zand en grind). Hierbij hardt het natte beton- of cementmengsel uit in de vorm waarin het is aangebracht en ontwikkelt het een hoge sterkte. Hoogovenslak heeft op zichzelf geen hydraulische werking, maar de cementtoepassing berust op de katalyserende werking van het aanwezig portlandcement op de hydraulische eigenschappen van de slak.

Bij de toevoeging van hoogovenslakken aan OPC is aluminiumoxide in de slak een van de beperkende factoren. Aangezien Spodofos-slak een aanzienlijk hoger gehalte aluminiumoxide bevat dan hoogovenslak is meeverwerking via deze route al om deze reden uitgesloten [6]. Spodofos-slak zou, bij aanwezigheid van hydraulische activiteit wel een aanvulling op hoogovenslak en/of vliegaskunnen zijn. Vliegaskunnt steeds minder beschikbaar door het afnemende aantal kolencentrales.

Naast het meest gangbare cement en beton, bestaat er ook calcium aluminaat cement (CAC). Het gehalte aluminiumoxide ligt tussen 35 en 58%. Dit cement hardt zeer snel uit, ook bij plaatsingstemperaturen onder het vriespunt en is goed bestendig tegen zeewater, sulfaten en

hitte. Door de kritische verwerkbaarheid wordt het vrijwel alleen toegepast in civiele werken waar de specifieke eigenschappen belangrijk zijn. CAC kenmerkt zich door een beperkt SiO_2 -gehalte (<6%) en de norm EN 14647 vereist alkaligehalten (Na_2O en K_2O) die 10x lager liggen dan de verwachte gehalten in de Spodofos-slak. Slakken van bepaalde aluminothermische processen vinden hun weg naar dit cement. Spodofos-slak is echter ook hier afwijkend in siliciumoxide en alkali-oxiden.

Door de compositie neemt Spodofos-slak een plaats in het fasendiagram (fig. 2) in waar cementtoepassingen niet van bekend zijn. De gemalen slak kan, vanwege de glasachtige structuur, echter wel (latente) hydraulische werking hebben. Zou de slak kristallijn zijn, dan is dat minder waarschijnlijk (het meer kristallijne Gehleniet C_2AS en Anorthiet CAS_2 liggen qua samenstelling beide dicht bij die van Spodofos-slak en vertonen te weinig of geen hydraulische werking [7,8]).

De hydraulische werking van een minerale stof is eenvoudig vast te stellen. Omdat een cementtoepassing een grote duurzaamheidswinst en veel waarde voortbrengt (zonder enige uitspraak over de haalbaarheid en certificeringstrajecten) is deze test op zijn plaats. De resultaten kunnen een vervolg- of een eindpunt betekenen voor deze toepassing.

De recycling van beton heeft nu veel aandacht. Urban Mine BV Zaandam legt zich toe op de terugwinning van de separate componenten uit einde-levensduur-beton. Met het teruggevoerde zand, grind en de resterende cementbestanddelen wordt met een minimale toevoeging van nieuw cement nieuw beton geproduceerd. De binder in beton bij einde levensduur heeft nog ca. 25% van de oorspronkelijke hydraulische capaciteit. Dit kan aangevuld worden met primair cement. In dit opgewerkte cement is het voor de vroege sterkteontwikkeling noodzakelijk om het alumina op ca 10% te brengen. Spodofos-slak is hiervoor een aantrekkelijke kandidaat, temeer omdat de CO_2 -beprijzing van de slak uitermate laag is (en in de toekomst blijft). Voorwaarde is dat een bijmenging van gemalen slak de gewenste hydraulische reactiviteit oplevert. Deze kans is het grootst wanneer de slak volkomen amorf is, dus gestold in water. Gezien het potentieel is een test met geëxpandeerde, amorfe en gemalen Spodofos-slak hier op zijn plaats.

Een tweede toepassing in de cement/beton is het gebruik van slak als aggregaat en vulstof. De voornaamste eisen hierbij zijn dat het geen betonvreemde componenten bevat en dat het aggregaat geen alkali-afgifte heeft, vanwege de zeer ongewenste alkali-silicareactie [7]. Omdat aggregaat, nu veelal zand en grind, minder dan 10% bijdraagt aan de CO_2 -footprint van het toegepaste beton en het meemengen van andere aggregaten extra logistieke en kwaliteitsaandacht vraagt, geeft dit in de praktijk aanzienlijk minder aanleiding 'secundair' aggregaat te gebruiken. Een belangrijk criterium bij gebruik van secundaire aggregaten is ook de 'herkenbaarheid' bij einde levensduur. Wanneer secundaire aggregaten bij einde levensduur niet separaat behandeld kunnen worden, eindigt de traceerbaarheid van het secundaire materiaal met mogelijke verspreiding en schadelijke effecten op het milieu.

De lage waarde van aggregaten geeft ook geen aanleiding om deze route voor Spodofos-slak nader te onderzoeken.

Spodofos-slakgranulaat in CAC zou mogelijk een optie zijn wanneer hittebestendigheid (>500°C) is vereist. Dan worden geen aggregaten als zand en grind gebruikt. Spodofos-slak met het hoge aluminiumoxide gehalte zou hieraan kunnen voldoen. Deze toepassing is

ook mogelijk in vuurvaste materialen, waar cementtypen worden gebruikt die nog hoger in aluminiumoxide zijn (60%-90%) dan CAC. De aggregaat toepassing in vuurvast zal worden getest (zie volgende paragraaf) waarbij de resultaten richtinggevend zijn voor toepassing in CAC.

2.3.5 TOEPASSINGEN IN DE VUURVAST INDUSTRIE

De vuurvast industrie levert materialen voor toepassing in met name industriële thermische processen bijvoorbeeld bij metaalproductie, in de petrochemie en afvalverbranding. De taak van deze *zg. refractory materials* is dat zij een bestendige schil voor het thermische proces vormen waarbij vaak ook de warmteverliezen geminimaliseerd moeten worden. Er worden aan deze materialen hoge eisen gesteld voor wat betreft sterkte, slijtvastheid, chemische en fysische aantasting en isolatiewaarde. Er worden klant/processspecifieke materialen en constructies toegepast, waardoor dit een kennis- en ervaringsintensieve industrie is.

Er zijn verschillende mineralen waarop de vuurvaste materialen zijn gebaseerd. De meest toegepaste materialen zijn op basis van aluminiumoxide. Omdat aluminium een onedel metaal is, is het oxide zeer stabiel. Daarnaast heeft het een hoog smeltpunt en werkt het smeltpuntverhogend in mengsels. Met kalk kan een hoog-aluminacement (HAC) worden samengesteld; met kwarts (siliciumoxide) kan een vuurvaste 'baksteen' worden gemaakt. In deze twee toepassingsrichtingen (HAC en 'fire brick') wordt met aluminiumoxide een bindende werking verkregen door respectievelijk hydraulische werking (cement) en keramische binding (bakken).

In beide gevallen bestaat het bindende materiaal uit een fijn gemalen mengsel met een nauw gespecificeerde samenstelling. Spodofos-slak zal in deze binders geen rol kunnen spelen omdat de slaksamenstelling in feite een 1:1 mengsel is van deze twee typen binders (fig.3). De hydraulische werking zal, zoals in 2.3.3 beschreven, worden gemeten als karakterisering van de slak en niet voor beoogde toepassingen.

Vuurvaste materialen zijn vaak opgebouwd uit een binder en een aggregaat. Om een thermisch inert materiaal te realiseren, dient het aggregaat zelf en de binding tussen het bindmiddel en het aggregaat thermisch stabiel te zijn. Vanuit deze optiek is het vereist om een aggregaat toe te passen dat van vergelijkbare kwaliteit als de binder is. Aggregaten zijn dan ook van specifieke mineralen afkomstig en hebben een vergelijkbare thermische behandeling als de binder ondergaan (1.550-1.600°C). Hierdoor draagt, in tegenstelling tot normale beton/cement mengsels, de CO₂-footprint van vuurvaste aggregaten sterk bij aan de footprint van het eindproduct. Dit is ook de reden waarom vuurvaste aggregaten zoveel mogelijk uit end-of-life materialen worden gerecycled. Duurzaamheid is ook in de vuurvast industrie een onderscheidend aspect.

Vanwege het hoge gehalte aluminiumoxide lijkt de toepassing van Spodofos-slakaggregaat in de vuurvast toepassing een mogelijkheid. Spodofos-slak bevat echter een significant gehalte calciumoxide en siliciumoxide, terwijl voor de twee typen vuurvaste materialen slechts één van deze twee in significante mate aanwezig is. Deze 'afwijking' kan alleen worden beoordeeld na praktijktesten. Het is alleszins gewenst om een eerste richtinggevende test uit te voeren op beide typen vuurvaste materialen.

De duurzaamheidsvoordelen die met een dergelijke toepassing kunnen worden bereikt zijn tweeledig: het gebruik van secundair materiaal en het vermijden van de thermische behandeling. Zoals in [1] door CE Delft berekend, indien alle slak als zodanig wordt toegepast, een extra CO₂-equivalenten besparing van ca. 1.000 kg/ton slibas. Het is dan ook een hoogwaardige toepassing en de revenuen van de slak kunnen daardoor beter uitpakken.

2.3.6 SMELTGEGOTEN VORMGEGEVEN TOEPASSINGEN

Er zijn verschillende minerale producten op de markt die geproduceerd worden door het materiaal in gesmolten toestand in vormen te gieten, te laten stollen en eventueel na te bewerken. Voorbeelden zijn basalttegels (Eutit.com, 1.280°C) en *fused-cast refractory materials* (Monofrax.com, >2.000°C), bijv. voor constructie-elementen voor de glasindustrie. Deze zijn, uit de aard van het productieproces, energie-intensieve producten, maar de producteigenschappen zoals slijtvastheid en geen porositeit, zijn in deze specifieke toepassingen vereist.

De Spodofos-slak komt in gesmolten vorm uit de reactor en kan direct in een vorm worden gegoten waardoor een vormgegeven bouwstof (civiel of refractory) zou kunnen worden geproduceerd. Bij de verwerking van as van communaal zuiveringsslib is een kosteneffectieve schaalgrootte ca. 75.000 ton/jaar. De stroom slak uit de reactor is dan ca. 10 ton/h ofwel 3,5 m³/h. Dit lijkt een handelbare hoeveelheid om smeltgegoten producten te produceren.

Het stollingsgedrag van de slak is in deze toepassingsrichting van groot belang. Het moet met eenvoudige voorzieningen mogelijk zijn om afkoelingsbreuk of zwakke plekken in het materiaal te voorkomen. Ook is het volumegedrag van belang. Bij bepaalde fused-cast refractories ontstaat er aan de bovenzijde van het gegoten blok een centrale en diepe put in het materiaal. Dit vereist intensieve, c.q. ongewenste, nabewerking. Het stollen van een glasachtig product geeft echter minder volumeverkleining dan van een kristallijn product.

Als de stolling van de vloeibare slak en verdere afkoeling goed verlopen, is in eerste instantie te denken aan het produceren van een massaproduct met een wat groter volume, bv. stapelblokken. Dit is een grote uitbreiding van de basisactiviteiten van het Spodofos-proces, maar in een dergelijke eindbewerking wordt veel economische waarde gerealiseerd. Het uitlooggedrag van de slak is ook hier van belang.

Ter bepaling van de moeilijkheidsgraad van dit proces, zal in het testprogramma het smeltgieten en stollen van de slak worden opgenomen.

2.3.7 GESELECTEERDE TOEPASSINGSTESTEN VOOR DE SLAK

Op basis van bovenstaande onderbouwingen zal de slak worden getest op:

1. Uitlooggedrag; met een milieutechnische beoordeling,
2. Hydraulische reactiviteit van gemalen slak,
3. Hydraulische reactiviteit van gemalen geëxpandeerde slak,
4. Toepassing als granulaat in vuurvaste producten, te weten in hoog-alumina cement resp. vuurvaste steen; hier worden volgens standaarden basiseigenschappen getest (porositeit, koude en warme sterkte), met een eerste expertbeoordeling,
5. Stollingsgedrag na smeltgieten; bij succesvolle gietproeven zal ook de sterkte worden gemeten.

2.4 FERROFOSFOR

In traditionele fosforovens ontstaat ca. 100 - 200 kg ferrofosfor per ton witte fosfor, met een gehalte van ca. 25% P. Via dit bijproduct gaat ca 2,5 - 5% van de gereduceerde fosfor verloren.

In as van zuiveringsslib is de verhouding ijzer/fosfor aanzienlijk hoger dan in fosfaaterts en het terugwinnings-rendement wordt hierdoor sterk onder druk gezet. Afhankelijk van de verhouding ijzer-fosfaat in de as, kan in een traditionele oven het fosfor terugwinnings-rendement van slibas dalen tot 60% of minder. Bij Spodofos zal de omzettingstemperatuur hoger zijn waardoor een lager fosforgehalte in de ferrofosfor wordt verwacht (<15%). Dan nog heeft dit grote invloed op het terugwinningsrendement en daarmee op de business case. In de pilotfase van de ontwikkeling is een doel om het P-gehalte zo laag mogelijk te maken. Hiertoe zijn enkele methoden beschikbaar.

Een tweede aanpak is om het ferrofosfor na te bewerken waardoor een ijzerarm fosfaatproduct weer als input kan dienen voor het primaire Spodofos-proces. Ferrofosfor is in volume een zeer kleine stroom waardoor slechts een kleine installatie nodig is. Het is echter in eerste instantie wenselijk een zo laag mogelijk fosforgehalte te bereiken waardoor een nabewerking geen toegevoegde waarde meer levert en achterwege kan blijven.

Deze opties moeten nog in de praktijk worden ontwikkeld. In dit STOWA-onderzoek is de nuttige toepassing van ferrofosfor het onderwerp, met of zonder nabewerking.

Bij de productie van de ferrofosfor voor deze studie zijn de reactieomstandigheden niet geoptimaliseerd. De verwachting is dat het P-gehalte in de ferrofosfor dat in het kader van dit onderzoek wordt geproduceerd, hoger is dan uiteindelijk haalbaar.

2.4.1 EIGENSCHAPPEN VAN FERROFOSFOR

Vloeibare ferrofosfor, zoals het in fosforovens en in Spodofos aanwezig is, kan worden opgevat als een oplossing van fosfor in ijzer. Bij stolling kristalliseert het uit in kristallen ijzerfosfiden met specifieke molverhoudingen FeP , Fe_2P en Fe_3P . Hierdoor ontstaat een zeer bros materiaal.

Het Spodofos-materiaal dat in deze studie is geprepareerd, bevat meer silicium dan fosfor (zie 3.5.1). De molekuulverhouding is $\text{Fe}_{4,6}\text{PSi}_{1,2}$. Het vaste materiaal bestaat ook hier uit kristallen maar nu bestaande uit fasen met drie componenten: ijzer, fosfor en silicium. Het smelttraject van deze legering strekt zich uit van ca 1.060 tot ca. 1.150°C [9].

Hoewel het silicium en fosfor bij dergelijke concentraties vergelijkbaar werken in de chemische bestendigheid, hardheid en de brosheid van het ijzer, zal de aanwezigheid van silicium de chemische eigenschappen van ferrofosfor beïnvloeden. Ijzersilicide is bestendig in zuur dan ijzerfosfide; in alkalisch milieu is het andersom. Hier is echter niet meer over bekend.

De ferrofosfor uit slibas laat op het breukvlak de kristalstructuur zien. Het materiaal laat zich met handgereedschap vrij eenvoudig breken en malen tot kleiner dan 50µm.

Ferrosfosfor van Spodofos heeft een dichtheid van ca. 6,1 kg/dm³ (gegoten vorm) tot 6,4 kg/dm³ (gemalen), dit is in de range van ferrosfosfor uit traditionele fosforovens. De porositeit van gegoten ferrosfosfor is op basis hiervan ca. 2%. In beide vormen wordt het materiaal door een magneet aangetrokken.

Vast ferrosfosfor, dat dus vaak een mengsel is van verschillende ijzerfosfiden, is een zeer inert materiaal. De stof corrodeert vrijwel niet aan de lucht en heeft een glans die het daardoor zeer lang behoudt. Vanwege zijn chemische stabiliteit kan het alleen onder extreme condities chemisch worden omgezet. De bekende reacties uit de literatuur zijn in tabel 3 weergegeven.

TABEL 3 OPTIES UIT LITERatuur OM FERROFOSFOR CHEMISCH OM TE ZETTEN

Behandeling [referentie]	reactieproducten	opmerkingen
Roosten met mangaanoxide MnO ₂ [10]	Zuuroplosbaar Fe, P, Mn	Scheiding en zuivering noodzakelijk
Oleum [10]	Metafosforzuur (HPO ₃)	Hydratie tot fosforzuur
Verhitten met chloorgas [10]	IJzerchloride en fosfor pentachloride (PCl ₅) 670°C, in twee stappen	
Verhitten met zwavel [11]	IJzersulfide en fosforsulfide (P ₂ S ₅)	350°C
Elektrisch verhitten met Fe ₂ O ₃ .SiO ₂ en gebrande kalk [12]	IJzer en calciumfosfaat-silicaat slak	1.600°C
Roosten met natriumcarbonaat	IJzeroxide en natriumfosfaat	Zie 2.4.4
Oplossen mineraal zuur	IJzerzout-coagulant, fosfaat	Zie 2.4.4

De vijf eerstgenoemde behandelingen zijn hier uitsluitend genoemd ter illustratie van de zware condities die nodig zijn om ferrosfosfor chemisch om te zetten. Het Spodofos-ferrosfosfor omzetten met chloorgas, zwavel, mangaanoxide, oleum, of met behulp van een elektrische vlamboog en ijzermineraal levert weliswaar een waardevol fosforderivaat, maar de opbrengst per ton as is zeer beperkt en de installatie om dit te realiseren is complex en dus kostbaar.

In deze studie worden relatief eenvoudige verwerkingen en directe toepassingen onderzocht.

Bij elke conversie is het ijzerproduct mogelijk verontreinigd met ongewenste sporenelementen (koper, chroom, lood etc.). Dit is bij de toepassingstesten te controleren.

Het is de verwachting dat het koper in de slibas volledig in het ferrosfosfor terecht komt. De Spodofos-reactie heeft daarmee het effect dat het koper zich in de ferrosfosfor een factor 10 concentreert tot 1-3%. Dit geeft mogelijk een route om ook koper uit de slibas terug te winnen.

2.4.2 TOEPASSING IN DE STAALINDUSTRIE

De ferrosfosfor van bestaande fosforovens wordt veelal afgezet in de staalindustrie. Om het fosforgehalte in het staalproduct op gewenste waarde te brengen, wordt eerst alle fosfor in het ruwe vloeibare staal geoxideerd en wordt via ferrosfosfor de juiste hoeveelheid toegevoegd.

Voor deze toepassing gelden een aantal restricties [1,18]: beperkt koper en silicium en geen slakinclusies. Voor Spodofos-ferrosfosfor is zal >1% koper aanwezig zijn. Silicium kan laag zijn en slak lijkt geen probleem.

2.4.3 TOEPASSING IN COATINGS

Het wordt bij handelaren van ferfosfor [o.a. Huijin] aangegeven dat het materiaal succesvol kan worden toegepast als vervanger van metallisch zink in coatings voor corrosiewering, lassen, thermische en elektrische geleidbaarheid of afscherming van elektromagnetische straling. Het materiaal dient daartoe zeer fijn te worden gemalen (ca. 10-25 µm) en kan dan een significant deel, geclaimd wordt 35%, van het zink vervangen.

De werking in deze toepassing is waarschijnlijk gebaseerd op het instandhouden van de elektrische geleiding in de coating met minder zink. De resterende hoeveelheid zink is dan nog voldoende om in de functie van opofferingsmateriaal te fungeren en de vereiste corrosiewerendheid etc. te bereiken.

In dit onderzoek zal een monster van het ferfosfor aan een coating expert ter beoordeling en testen worden voorgelegd. De verwachting is dat deze toepassing een niche is en daardoor een klein afzetkanaal kan zijn.

De duurzaamheid van deze toepassing komt volledig uit het vermijden van zink. De bekende zinkvoorraden zijn voldoende voor meer dan 100 jaar, dus de beschikbaarheid ligt in de orde van die van fosfaat. Omdat ferfosfor voor slechts een klein deel uit fosfor bestaat zal de schaarste afweging in het voordeel van deze toepassing vallen. Het vermijden van de CO₂-footprint behorend bij de productie van zink komt voornamelijk voort uit het elektriciteitsgebruik in het hydrometallurgische productieproces. De *grijze* energiebehoefte in de primaire zinkproductie is 49,9 MJ/kg (conform ISO 14025-III). De CO₂-footprint is ca. 3 kg/kg.

Zink heeft een waarde van ca €2.700,- per ton. De waarde van zinkpoeder ligt beduidend hoger.

2.4.4 OMZETTING NAAR COAGULANT EN FOSFAATPRODUCT

Er zijn twee relatief eenvoudige routes om het ferfosfor in andere producten om te zetten.

2.4.4.1 OPLOSSEN IN MINERAAL ZUUR

De oplosbaarheid van ferfosfor in een niet-oxiderend mineraal zuur is in de literatuur weinig beschreven. Dit komt waarschijnlijk omdat de beschikbare ferfosfor van een kwaliteit is die in fosforovens wordt geproduceerd (25% P). Met dit P-gehalte is het materiaal niet eenvoudig oplosbaar. Bij lagere fosfiden zijn er wel mogelijkheden in de literatuur gevonden:

TABEL 4 LITERATUURVERZICHT VAN DE OPLOSBAARHEID VAN IJZERFOSFIDEN IN ZUREN

Ref	Fe ₂ P	Fe ₃ P
[13]	De meeste ijzerfosfiden zijn onoplosbaar of alleen langzaam oplosbaar in enkelvoudige zuren, maar worden afgebroken door koningswater en chloorgas	Lost op in zoutzuur: $2\text{Fe}_3\text{P} + 12\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $6\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 11\text{H}_2$ Bijproduct fosfine!
[14]	Elektrische, anodische oplossing tot een ijzer(III)-zout en fosforzuur (een afschermende FePO ₄ laag vormt zich)	-
[15]	-	>95% oplossing van P in HCl, H ₂ SO ₄ en HNO ₃ (60°C)

De ferfosfor van Spodofos bevat een laag gehalte fosfor, echter een significantie hoeveelheid silicium. De vraag is hoe dit gezamenlijk uitwerkt in de zuuroplosbaarheid.

Om ferrofosfor te kunnen oplossen moet het fijn worden gemalen. Vervolgens bepaalt het P-gehalte de mogelijke oplosbaarheid. Verschillende referenties (zie tabel 4) geven hierover kwalitatieve informatie waaruit een trend kan worden afgeleid:

- Fe_2P lost alleen op in mineraal zuur onder oxidatieve omstandigheden,
- Fe_3P (en minder P) kan in mineraal zuur alleen worden opgelost.

De aanwezigheid van silicium zal de oplosbaarheid beïnvloeden.

Het scheiden van ijzer en fosfor in afzonderlijke ijzer- en fosfaatproducten is in het algemeen een lastige opgave [20]. Bij een zeer laag P-gehalte kan het een optie zijn om de oplossing als zodanig als coagulant in te zetten. In Spodofos wordt een zo laag mogelijk P-gehalte in ferrofosfor nagestreefd omdat dit sterk positief uitwerkt op de fosforopbrengst en daarmee ook op de business case. Hierdoor komt een nabewerking door oplossen in beeld. Bij het oplossen ontstaat FeCl_2 en H_3PO_4 , in één zure oplossing, waarbij een neerslag van vivianiet niet uitgesloten is. Bij een lage Fe-P-verhouding kan enig fosfaat in het coagulant mogelijk worden geaccepteerd

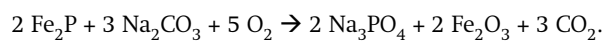
Na oplossen in zoutzuur zal koper, en mogelijk andere componenten zoals silicium, in het residu achterblijven. Dit kan een route zijn om ook koper uit slibas terug te winnen.

In dit onderzoek wordt gekozen om te bepalen hoeveel van de ferrofosfor zoals geproduceerd in zoutzuur oplost. Een eenvoudig te maken oplossing kan een startpunt zijn van verdere ontwikkeling.

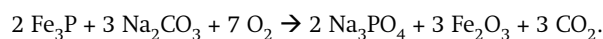
2.4.4.2 SODA-ASH PROCES

Het zg. Soda-Ash proces is een relatief simpele methode om ijzer en fosfor gescheiden terug te winnen. Het is in [16] uitgebreid getest als voorbehandeling voor de winning van vanadium uit ferrofosfor (bij P_4 -productie uit bepaalde fosfaatertsen accumuleert vanadium in het ferrofosfor; dit is hier niet van belang).

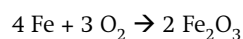
Het ferrofosfor moet worden gemalen tot 0,15 mm, gemengd met de vereiste hoeveelheid watervrij natriumcarbonaat, en worden geroosterd in een trommeloven gedurende een half uur op 750°C . Verschillende reacties kunnen plaatsvinden, afhankelijk van de hoeveelheid zuurstof en soda. In de meest simpele vorm (voor Fe_2P):



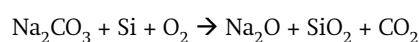
Voor Fe_3P kan een vergelijkbare reactie worden verwacht:



Bij zeer lage P-concentraties kan ook ongebonden ijzer aanwezig zijn, dat direct oxideert:



Ook silicium in het ferrofosfor wordt in aanwezigheid van soda geoxideerd [17].



Het is op voorhand niet duidelijk of het SiO_2 als natriumsilicaat of als kwarts achterblijft.

Alle aanwezige metaalcomponenten, ook koper, zullen in de oxidevorm worden gebracht.

Het natriumfosfaat kan vervolgens worden uitgeloozd met water en worden gekristalliseerd als hydraat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). De stof heeft vele hoogwaardige toepassingen.

Het ijzeroxide kan na filtratie eenvoudig worden opgelost in 30% zoutzuur waarmee een coagulant met driewaardig ijzer wordt verkregen (ca. 38% FeCl_3). Afhankelijk van de verontreinigingen kan dit weer worden toegepast op de waterzuivering.

Als alternatief op de kristallisatie van natriumfosfaat, nadat het ijzeroxide is afgefilterd, is het neerslaan en afscheiden van het fosfaat als calciumfosfaat. Het calciumfosfaat kan dan direct naar de toevoer van het Spodofos-proces en opnieuw worden gereduceerd tot witte fosfor. Omdat natriumfosfaat als tweede P-product maar in beperkte hoeveelheid vrijkomt, geniet de interne verwerking tot fosfor waarschijnlijk de voorkeur.

Het calcineren met soda, het uitloggen van het fosfaatproduct en het oplossen van het ijzeroxide zal in deze studie worden getest. Dit dient als input op de mogelijke routekeuzes die goed aansluiten op het primaire Spodofos-proces.

2.4.5 TOEPASSING IN DENSE MEDIUM SEPARATION

Zoals eerder opgemerkt, bevat de in deze studie aangemaakte ferrofosfor een significante hoeveelheid silicium (10%). Ferrosilicium met een Si-gehalte van 14-16% wordt op de markt gebracht als dichtheidsverhogend middel in scheidingstechnieken (*sink-float separation of dense medium separation*). Een suspensie in water van dit fijnverdeeld ferrosilicium (korrel dichtheid ca. 6,9) kan een dichtheid bereiken van 3,5. Dergelijke media worden ingezet in:

- de scheiding van erts en aanhangend materiaal
- de scheiding van metalen uit bodemassen en andere bronnen.

Het is een belangrijke techniek voor het recyclen van rest/afvalstoffen en het opwerken van erts. Voor ferrosilicium is de toepassing gebaseerd op [25, 26]:

- de hoge dichtheid en de hoge slijtvastheid,
- de magnetische eigenschappen (i.v.m. het terugwinnen van de ferrosilicium uit afvalstromen van het scheidingsproces)
- het inerte karakter,
- de gunstige prijs,
- het gemakkelijk verkrijgen van kleine deeltjes.

Deze eigenschappen zijn alle direct van toepassing op het in deze studie geproduceerde ferrofosfor (beter: ferrofosforsilicium). Het totaal aan niet-ijzercomponenten is wat hoger (19%), de dichtheid is iets lager, de prijs kan aanzienlijk gunstiger zijn. De CO_2 -kosten van de ferrofosfor uit Spodofos zijn uitermate laag, hetgeen een groot voordeel kan betekenen.

Dezelfde gestandaardiseerde fijnheden (grades) van ferrosilicium voor deze toepassing en zelfs nog fijner, zullen met de ferrofosfor door maling te behalen zijn. Echter ferrosilicium kan, naast een mechanische maling dat hoekige korrels oplevert, ook via een specifieke stollingstechniek in een sferische korrelvorm worden geproduceerd. Dit geeft in deze toepassing een belangrijke verbetering van de reologische eigenschappen van het scheidingsmedium. Deze specifieke eigenschap van ferrosilicium, en de bijbehorende hoogwaardige scheidingsprocessen, lijken voor ferrofosfor niet haalbaar. Het is in de 'standaard toepassing' wellicht voldoende aantrekkelijkheid vanwege een aanzienlijk lagere prijs en de lage CO_2 -voetafdruk. Ferrosilicium 15% (sferisch) heeft een marktwaarde van €1.500/ton.

Aandachtspunten zijn:

- Het mobiliseren van zware metalen uit de ferrofosfor naar het watermedium, dit wordt echter niet verwacht,
- Het verdwijnen van ferrofosfor en de verontreinigingen daarin via de gescheiden materialen (er wordt als vuistregel gesteld dat 100 gram ferrosilicium per ton product verloren gaat),
- Mogelijk ongewenst chemisch gedrag in het schedingsmedium m.b.t. het aanwezige fosfor.

Een sink-float installatie werkt doorgaans in combinatie met een afvalwaterzuivering. Hiermee zou het mobiliseren van zware metalen, indien dit al optreedt, ondervangen kunnen worden.

Deze toepassing van ferrofosfor is niet snel op haalbaarheid te controleren. Expertise en meerdere proeven met veel materiaal zijn noodzakelijk. Voor een eerste beoordeling is contact gelegd met een service provider / handelsfirma in ferrosilicium voor mijnbouw en metallurgie.

2.4.6 INZET ALS AGGREGAAT IN HEAVY CONCRETE

Voor bijzondere toepassingen worden aan beton aggregaten met hogere dichtheden toegevoegd. Stoffen zijn o.a. magnetiet (Fe_3O_4), 'ijzershots', ferrofosfor, bariet etc. Hiermee wordt bereikt dat de dichtheid van het beton sterk wordt verhoogd, waardoor onderwaterconstructies aanzienlijk kleiner kunnen worden uitgevoerd of het beton een hoge afschermingsgraad voor nucleaire straling verkrijgt. Dit werkt dan sterk besparend (ordegrootte 50%) op het benodigde beton- en cementvolume en de bijbehorende wapening. Ook wordt geclaimd dat op deze wijze verzaard beton kan worden ingezet voor warmteopslag en vibratiedemping.

Van de mogelijke aggregaten in deze toepassing, levert ferrofosfor, naast ijzershots, de hoogst mogelijke betondichtheid. Het beton wordt dan als *high-density concrete* aangeduid. Betondichtheden van 4.000 – 5.000 kg/m^3 zijn mogelijk. Het plaatsen van dergelijk beton is (uiteraard) afwijkend van normaal beton. De productie van prefab-elementen is wat dit betreft beter beheersbaar.

De eisen die gesteld worden aan zware aggregaten zijn dat zij schoon, inert, vrij van vreemde voorwerpen en vrij van normale aggregaten zijn. Het vrijkomen van alkali (alkali-silica reactie) speelt bij deze aggregaten niet.

De toepassing van ferrofosfor is in de literatuur bekend en uitgebreid onderzocht:

- De binding tussen cement en ferrofosfor is 'buitengewoon sterk', maar het ferrofosfor zelf blijkt wat breekbaar [21]
- Uitzakking van het materiaal is geen probleem; de verwerkbaarheid is beter dan die van ijzershots,
- In een breed onderzoek naar betonsterkte en stralingsafzwakking [22], komt ferrofosfor er t.o.v. alternatieve granulaten, op beide het beste uit.

De toepassing van ferrofosfor in beton wordt wel verdacht van waterstofvorming. De bronnen hiervan [23, 24] zijn niet eenduidig, maar het is duidelijk dat dit, naast alle andere kwaliteits-effecten van de toepassing, nader onderzoek vraagt.

De prijs van zware aggregaten ligt 3 tot 5x hoger dan die van normale aggregaten [23]

Ook hier is de herkenbaarheid van het bouw materiaal bij einde levensduur belangrijk. Scheiding is in principe mogelijk op basis van magnetisme.

Bij navraag blijkt dat het aantal projecten met zware aggregaten zeer beperkt is. Deze toepassing wordt daarom hier niet verder behandeld.

2.4.7 GESELECTEERDE TOEPASSINGSTESTEN VOOR DE FERROFOSFOR

Praktijktesten voor directe toepassingen zijn lastig. Er is vrij weinig materiaal beschikbaar om een test mee te doen, bv. in sink-float processen.

Daarom worden voor deze twee directe toepassingen enkel een expertbeoordeling op de analyse en visuele verschijning van het materiaal gedaan. Praktijktesten komen pas aan de orde wanneer de ferrofosfor zijn definitieve samenstelling heeft (laagst in P). Dit zal einde pilotfase zijn.

Het testen in coatings vereist het bijbehorende officiële veiligheidsblad. Deze is voor de Spodofos-ferrofosfor aangemaakt en deze toepassing zal worden onderzocht.

De ferrofosfor zal verder worden getest op oplosbaarheid in zoutzuur. Vanwege de gezamenlijke aanwezigheid van ijzer en fosfaat in de oplossing komen praktische toepassingen hierbij naar verwachting niet in beeld. Deze eenvoudige proef levert hiervoor wellicht nuttige informatie.

De ferrofosfor zal ook worden getest op oxidatie volgens het soda-ash-leaching proces. Dit levert gescheiden ijzer- en fosfaatproducten. De resultaten hiervan kunnen nadere input geven op haalbare routing van ijzer en fosfaat.

2.5 STOF

Het in de Spodofos-reactor geproduceerde fosforgas zal stof en vluchtige componenten meenemen richting fosforcondensor. Het stof zal naar verwachting bestaan uit de kleinste asdeeltjes. Dit zal in een elektrostatisch filter afgevangen moeten worden en teruggevoerd naar het hoofdproces.

Als vluchtige componenten kunnen worden verwacht: chloriden, vluchtige metalen (zink, cadmium, lood, natrium, kalium) en arseen.

In de pilotfase zal aan de gasreiniging veel aandacht gegeven worden. De vervuiling zal in grote mate samenhangen met de wijze van bedrijven van de reactor. De werkwijze waarop de producten in deze studie worden aangemaakt zal sterk afwijken van de werkwijze in de pilot. Het is in dit stadium, ook zonder enige vorm van gasreiniging, wel gewenst om waar te nemen om welke vluchtige stoffen het gaat.

Om hier inzicht in te krijgen wordt ook het waswater van de scrubber geanalyseerd op de verwachte componenten.

2.6 WARMTE-INHOUD SLAK

De slak komt uit de reactor in gesmolten vorm vrij. De energie-inhoud bedraagt ca. 2.300 MJ/ton. Deze stroom vertegenwoordigt met 85% van het totaal de grootste warmtestroom uit de reactor. Ferrofosfor en fosforgas dragen ca 5 % resp. 10% van de warmte.

Bij een verwerkingscapaciteit van 50.000 ton as per jaar komt de warmte in de slakstroom overeen met 4,4 MW.

Deze hoogwaardige warmtestroom is in principe te beschouwen als een product uit de reactor. Het is echter uitermate lastig om de warmte uit de vloeibare en stollende slak te onttrekken. Er zijn ontwikkelingen [19] om de warmte in hete lucht van ca 550°C om te zetten. Dit vraagt veel techniek en de nabijheid van een afnemer van (veel) hete lucht.

Het meest eenvoudig is om de slak vanuit de reactor naar een slakkenbad af te voeren. Hieraan kan warmte worden onttrokken op ca 95°C. Dit is een goed niveau voor verwarmingsdoeleinden. Afnemers van deze warmte zullen, in verband met de locatie van een Spodofos-verwerking op een chemiepark, echter alleen te vinden zijn bij kantoren en dergelijke.

Het hangt dus o.a. van de locatie af of warmteterugwinning haalbaar is. Ook de vorm van de gestolde slak hangt direct samen met de wijze van afkoelen. Er zijn op dit moment te veel onzekerheden en daarom wordt warmtewinning hier niet verder onderzocht.

Een direct warmtegebruik vindt overigens plaats wanneer de slak als smeltgegoten vormgegeven bouwstof haar toepassingen kan vinden (zie par. 2.3.6).

3

HET PREPAREREN VAN DE PRODUCTEN

3.1 INLEIDING

Voor de aanmaak van producten is het uitvoeren van de Spodofos-reactie op kilogrammen-schaal nodig. De wijze waarop representatieve omstandigheden worden bereikt is onderdeel van TRL5, het bedienen van de reactor. Het eerste aandachtspunt is het veilig uitvoeren van de reactie. Doordat fosforgas ontstaat zijn er verschillende veiligheidsaspecten: giftigheid, brandbaarheid, drukverhoging. Ook de emissie naar de omgeving moet worden voorkomen. De ontwikkelingen tot een werkbare en representatieve situatie worden hier niet uiteengezet, alleen de praktische uitvoering van de gekozen werkwijze. De werkzaamheden vinden plaats op de locatie van GMB BioEnergie in Zutphen.

Nadat voldoende producten in batches zijn aangemaakt, worden deze samengevoegd en bewerkt tot homogene producten. Voor de afzonderlijke tests worden de producten eventueel nog nabewerkt (gebroken, gezeefd etc.).

De chemische analyses van de producten zijn in dit hoofdstuk opgenomen om ook de massa-balansen en de verdeling van de zware metalen te kunnen afleiden.

3.2 AANPAK

3.2.1 VEREISTE HOEVEELHEDEN VAN DE PRODUCTEN

De in hoofdstuk 2 geselecteerde tests op de producten leiden elk tot een vereiste hoeveelheid product. De totale benodigde hoeveelheden worden in onderstaande tabel berekend.

TABEL 5 AAN TE MAKEN PRODUCTEN

Product	Applicatietest	Minimaal vereist product	Aan te maken product
Witte fosfor	Analyses	2* 25 gram	Ca. 150 gram (zie par. 3.2.3)
		Totaal 50 gram	
Slak	Analyses	500 gram	10.000 gram
	Uitloogtesten	2.000 gram	
	Vuurvaste granulaten	6.000 gram	
	Hydraulische werking	300 gram	
	Smeltgieten	300 gram	
		Totaal 9.100 gram	
Ferrofosfor	Analyses	2* 100 gram	1.200 gram
	Oplossingstest	6* 20 gram	
	Soda-ash leaching test	50 gram	
		Totaal 370 gram	

De verhoudingen waarin de producten vrijkomen, liggen vast met de as die wordt verwerkt: as : fosfor : slak : ferrofosfor \approx 1,0 : 0,085 : 1,0 : 0,12. Hierdoor zal één product maatgevend zijn voor de totale hoeveelheid te verwerken as. Dit is de slak. De aan te maken hoeveelheid wordt afgerond naar 10 kg (laatste kolom). De hoeveelheden fosfor en ferrofosfor worden in verhouding hiermee aangemaakt.

Voor deze hoeveelheden is derhalve 10 kg as verwerkt.

3.2.2 AS, ALUMINIUM EN REACTIEF MENGSEL

AS

De door SNB in december 2022 geproduceerd as is gekozen voor dit onderzoek. De samenstelling van een gehomogeniseerde hoeveelheid is:

TABEL 6 BULKSAMENSTELLING AS (BOVEN DETECTIEGREN 0,02%M)

Reagerende component	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂				
Gehalte massa%	12,7	21,8	4,2	1,6				
Niet reagerende component	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cl
Gehalte massa%	22,2	3,4	7,4	22,6	0,8	1,5	0,5	0,15

ALUMINIUM

Om een reactief mengsel te prepareren wordt aluminium toegevoegd. Hier wordt zuiver aluminium in gespecificeerde deeltjesgrootte gebruikt. Elke andere keuze voor aluminium (schroot) zou willekeurig zijn. Ongelegeerd aluminium draagt ook bij aan de reproduceerbaarheid van deze studie.

Volgens de leverancier zijn de specificaties van het vloeibaar verstoven (atomized) aluminium:

- Gehalte Aluminium 99,7%
- Deeltjesgrootte 63 µm

Onder de microscoop lijkt de vorm van de deeltjes *onregelmatig langwerpig* te zijn.

REACTIEF MENGSEL

De stoichiometrische hoeveelheid aluminium kan worden berekend op basis van de reagerende componenten in de as zoals aangegeven in tabel 6. Dit is 226 gram aluminium per kg as. Omdat er nog beperkte ervaring met en metingen aan de omzetting bij de Spodofosreactie, wordt in deze studie een geringe overmaat aluminium van 2% aangehouden. Dit compenseert het niet in de berekening meenemen van de reductie van de meer edele sporenmetalen (bijvoorbeeld CuO) en niet ideale omstandigheden (bijvoorbeeld eventuele aluminiumverliezen door oxidatie aan de lucht en door vocht).

Het reactieve mengsel is derhalve aangemaakt op basis van

- 10.000 gram as SNB, geproduceerd december 2022
- 2.300 gram aluminium

Het geheel is met een betonmixer intensief gemengd.

REACTIE

Op basis van de stoichiometrische hoeveelheid aluminium en 15% fosfor in ferrofosfor en volledig aflopende reactie, zijn de berekende omzettingseigenschappen en producten:

- Adiabatische reactietemperatuur 1.820°C,
- P₄ opbrengst: 79,5 g/kg as (P-rendement 83,5%),
- Ferrofosfor opbrengst: 105 g/kg as met 15% P,
- Slak opbrengst: 1.031 g/kg as, met een verwachte compositie volgens tabel 7.

TABEL 7 BEREKENDE SLAKSAMENSTELLING, BULKCOMPONENTEN

Component	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
Gehalte massa%	22,4	3,4	50,6	21,8	0,8	1,5

Het stollingspunt (liquidus) van de slak is op basis van het goed gedocumenteerde CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-systeem berekend op 1.598°C. Met correcties voor alkali-oxiden en TiO₂ is de verwachte liquidus 1.550°C. Deze temperatuur is van belang voor de uitloop van de vloeibare slak uit de reactor. Voor vuurvaste toepassingen is het begin van het smelttraject (solidus) van belang. Dit is echter aanzienlijk minder gedocumenteerd.

Het stollingspunt van 15%P ferrofosfor is 1.152°C en is niet bepalend in de procesvoering. Zoals later zal blijken, is de compositie van ferrofosfor afwijkend van de berekende.

3.3 UITVOERING VAN DE REACTIE

3.3.1 APPARATUUR

De aangemaakte hoeveelheid reactief mengsel is verwerkt in de opstelling voor TRL5. Er wordt gebruik gemaakt van 1 liter kroezen. De binnenzijde is van grafiet teneinde de kroes inductief te kunnen verhitten. De buitenzijde is een keramiekmateriaal. Dit voorkomt dat het grafiet door de hoge temperatuur snel verbrandt.

De kroes wordt verhit door een inductiespoel die maximaal 15 kW kan leveren. De holle spoel wordt gekoeld door een waterstroom via een koelaggregaat.

Op de kroes wordt een cap van hittebestendig staal geplaatst. De binnenzijde van de cap bestaat uit een vuurvaste voering zodat het staal de hoge stralingsbelasting kan weerstaan. De cap voorziet in aansluitingen voor argonpurgering, temperatuurmetingen en dosering van reactief mengsel. Tussen de cap en kroes ligt een zacht keramisch seal.

Er is een tweede cap gebruikt waarbij ook een pijp naar een condensor leidt, om de fosfor op te vangen. Zie 3.3.5.

3.3.2 RANDVOORWAARDE WITTE FOSFOR

Een belangrijke randvoorwaarde bij het uitvoeren van de reactie is dat de productie van witte fosfor beperkt moet blijven. Bij meer dan 1 kg witte fosfor in beheer moet voldaan worden aan voorschriften (PGS 15). Om de voorraad fosfor te beperken is de opvang van producten gesplitst in twee methoden onder dezelfde condities in de reactor:

- Er is ca 3 kg reactiemengsel verwerkt waarbij de fosfor (derhalve maximaal 240 gram exclusief verliezen) in een condensor wordt opgevangen,
- Bij het overige reactiemengsel, ca 9 kg, verbrandt de fosfor bij uittrede van de reactor direct met de omgevingslucht en de verbrandingsgassen zijn afgezogen naar een waterwasser.

De ontsteking en volledige verbranding van fosfor gebeurt instantaan wanneer het fosforgas met voldoende lucht in aanraking komt. Dit maakt de uitvoering van de reactie eenvoudiger. De volledige vlam wordt in de puntafzuiging gezogen. Wanneer er toch nog een deel buiten de puntafzuiging komt, wordt dit alsnog via de afzuiging van het testcabinet naar dezelfde waterwasser geleid.

In de waterwasser reageert het verbrandingsproduct van fosfor (P_4O_{10}) tot fosforzuur. Het is bekend dat P_4O_{10} al met de waterdamp in de lucht reageert onder vorming van een fosforzure nevel. De lucht uit de waterwasser wordt op ca 7 meter hoogte in de buitenlucht geëmitteerd.

3.3.3 WERKWIJZE

De doelstelling is dat de omzetting in de reactorkroes onder representatieve omstandigheden plaatsvindt. Met representatief wordt bedoeld de omstandigheden in een full-scale reactor. Beoogd is: reacties moeten zoveel mogelijk aflopend zijn en de temperatuur in de reactiezone dient ongeveer gelijk te zijn de adiabatische reactietemperatuur. Dit laatste is gewenst om warmteverliezen te beperken en het oplossen van fosfor in het ontstane ijzer representatief te hebben.

Op het moment van de verwerking is de automatische dosering van voorverhit reactief mengsel nog niet uitontwikkeld en daarom is de dosering handmatig. Dit is een afwijking op de beoogde full-scale situatie maar het effect op representativiteit lijkt gering. Een andere afwijking is de batchgewijze werking van de reactor (stoppen met doseren tot ongeveer half vol). De reden is dat in TRL5 de continue werking, c.q. de aflat van de vloeibare producten, van de reactor nog niet ontwikkeld is.

Om tot een veilige en meest representatieve omzetting te komen zijn eerst doseerproeven uitgevoerd. Deze zijn stapsgewijs uitgevoerd in toenemende hoeveelheden en met een steeds hoger fosfaatgehalte, dus met toenemende fosforontwikkeling, teneinde niet verrast te worden door onvoorziene gevaarlijke situaties. Hierbij komt de enthalpie-inhoud van elk 'kunstmatig aangemaakte' as overeen met die van slibas zodat vrijkomende warmte en reactietemperatuur gelijk blijft. Uiteindelijk is onderstaande werkwijze gedefinieerd om de producten aan te maken.

Er wordt periodiek en pulsgewijs een hoeveelheid van ca 40 gram reactief mengsel handmatig aan de reactor gedoseerd. De reactor wordt continu inductief verhit op gelijkblijvende temperatuur, ca 1.600°C. Dit compenseert voor de warmteverliezen die anders optreden tussen twee doseerpulsen. Het mengsel is voorverhit op ca 600°C zodat ontsteking en totale warmte-inhoud vergelijkbaar zijn aan de beoogde situatie in een toekomstige reactor. Het doseren geschiedt met tussenpozen van 1-3 minuten.

Elke batch van 40 gram wordt via een metalen trechter, met brede schacht tot aan onderzijde cap, in de reactor gebracht.

Per reactorkroes wordt 1.600 gram reactiemengsel verwerkt. Indien meer wordt toegevoegd komt er een poreuze slak (onvoldoende vloeibaar) op de vloeibare slak omdat het slakniveau boven de inductiespoel komt.

Gedurende een batch wordt een argonflow van 1 liter per minuut op de reactor gehouden. Hierdoor is er een lichte overdruk waardoor geen of minder zuurstof in het systeem kan komen (waardoor grafiet, aluminium en/of fosfor kunnen oxideren).

3.3.4 VERWERKING ZONDER FOSFOROPVANG

Teneinde eenvoudig te beginnen en routinematige ervaring op te doen, is eerst de hoeveelheid verwerkt waarbij de fosfor direct verbrandt. Dit is mogelijk omdat de ontsteking niet instantaan plaatsvindt maar na een enkele seconde, wanneer het onderliggende verse mengsel

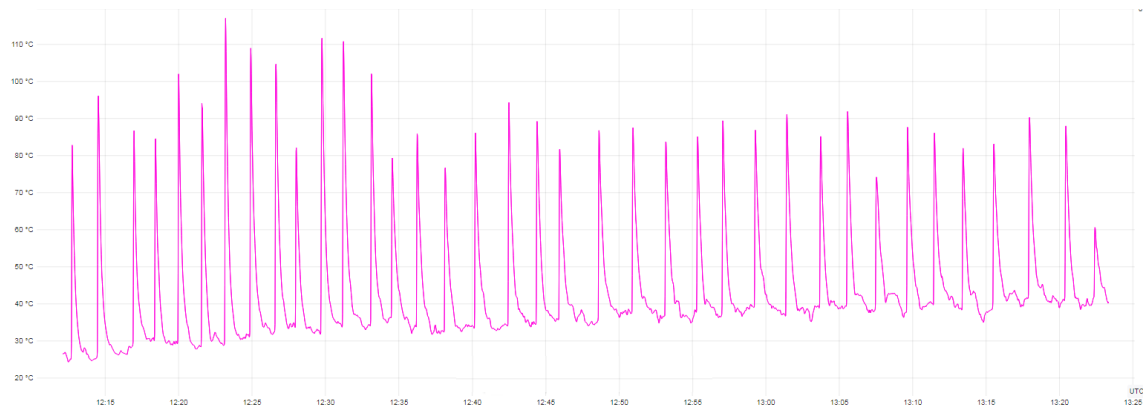
in de reactor tot ontstekingstemperatuur is opgewarmd. In die tijd kan de trechter worden weggenomen. Via de doseerschacht treedt de gevormde fosfor naar buiten. Deze ontbrandt direct aan de omgevingslucht. De karakteristieke donkergele fosforvlam wordt afgezogen naar de waterwasser. Het moment van ontsteken en het verwijderen van de trechter is op de foto weergegeven.

FIGUUR 3 MOMENT VAN ONTSTEKEN VAN EEN GEDOSEERD REACTIEF MENGSEL



Een thermokoppel in de ventilatiebuis registreert de vlam zoals weergegeven in onderstaande figuur.

FIGUUR 4 TEMPERAATUUR AFGEZOGEN LUCHT GEDURENDE DE VERWERKING VAN 1.6 KG REACTIEF MENGSEL



Het is niet te voorkomen dat het doseren soms iets langer duurt. Het fosforgas wordt dan al gevormd en neemt (meer) vallend stof uit het reactiemengsel mee. Dit komt hoofdzakelijk op de binnenzijde van het afzuigpunt terecht. Op die plek condenseert ook enig fosfor waardoor een plakkerige massa ontstaat. Ook kan door de snelle handelingen enig reactiemengsel bovenop de cap komen te liggen. Dit is bij einde batch verzameld en alsnog gedoseerd in een volgende batch.

Er zijn enkele onregelmatigheden te noemen die na meerdere doseringen optreden:

- Aan de uittrede van de schacht condenseert enig fosfor. Dit werkt plakkend en houdt stof (as) vast. Dit moet regelmatig tussen de doseringen worden weggeschraapt.
- Wanneer de trechter net niet diep genoeg in de cap gestoken is, blijkt er reactiemengsel onder in de schacht te gaan plakken waardoor de doorlaat vermindert. De onderzijde cap is zo'n 1.200°C. Het is bekend dat het smelttraject van slibas dan al is begonnen. De schacht wordt tussendoor schoon geschraapt.
- Een enkele keer raakt de schacht verstopt met reactiemengsel. Deze wordt dan doorgeprikt en weer voorzichtig schoon geschraapt omdat er gelijktijdig enig fosfor ontstaat.

Nadat alle reactiemengsel van een batch is gedoseerd wordt de inductieoven uitgezet en kan de reactor natuurlijk afkoelen. Per dag kunnen maximaal twee batches worden gemaakt.

3.3.5 VERWERKING MET FOSFOROPVANG

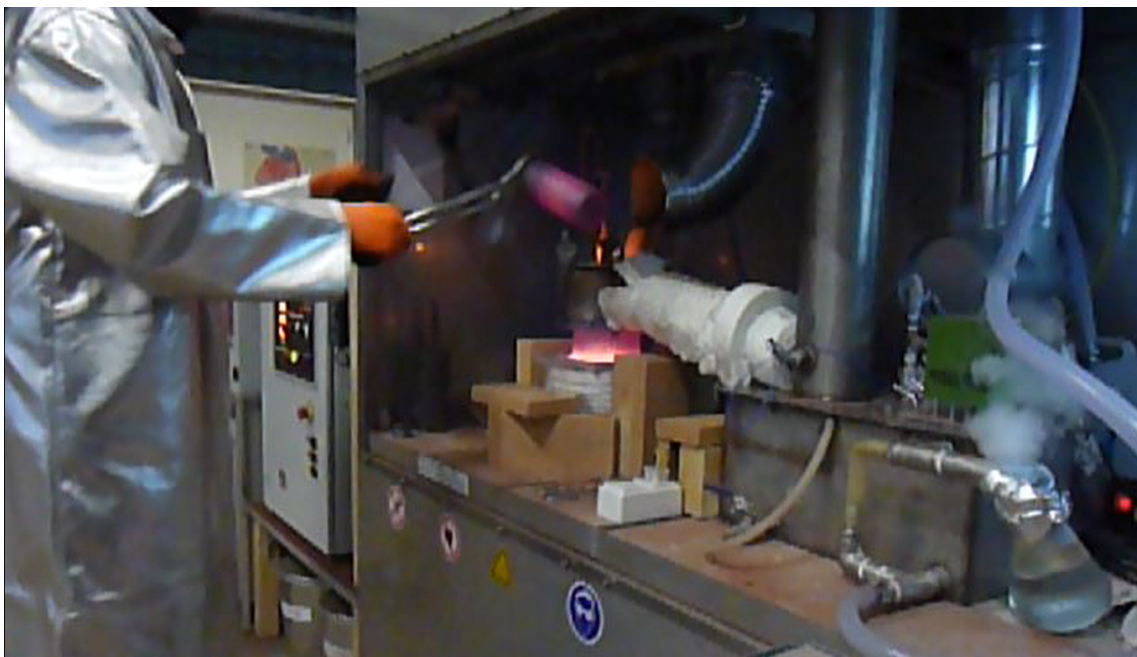
Voor de fosforopvang is gebruik gemaakt van een tweede cap. Deze cap is voorzien van een buis naar de fosforcondensor. De buis wordt verwarmd met een omwonden verwarmingslint op gemiddeld 400°C.

De fosforcondensor bestaat uit luchtdicht compartiment waar een circulerende waterstroom, thermostatisch geregeld op 55°C, over een waskolom de gassen uit de reactor afkoelt/condenseert. De niet condenseerbare gassen, ca 1 liter per minuut, verzadigd met fosfor (theoretisch ca 50 ppm) treden uit aan de bovenzijde van de wasser en worden afgezogen.

Vanwege de relatief koude wasser, zal aan het einde van de buis vanaf de reactor, fosfor aan de binnenzijde condenseren.

Na elke dosering dient de doseerschacht te worden afgesloten teneinde het fosfor niet naar buiten maar naar de condensor te leiden. Dit is uitgevoerd met een gewichtbelaste klep die op het doseerpunt valt nadat de trechter is weggenomen. Het moment direct na doseren is te zien op onderstaande foto.

FIGUUR 5 MOMENT VAN START REACTIE MET FOSFOROPVANG

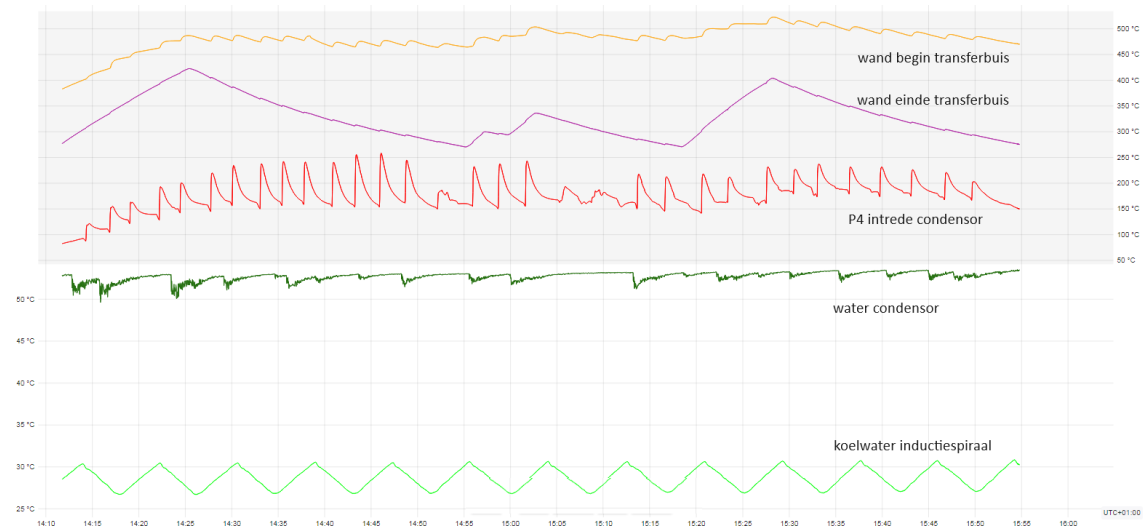


De overdruk door de argon purgering wordt regelmatig gecontroleerd om verstoppingen in de fosforaflaat op te merken. De puls fosforgas geeft uiteindelijk een *puf* aan de ontluchting van de waskolom (op foto rechts).

Er zijn op deze wijze twee batches verwerkt van in totaal 3.000 gram mengsel.

De “fosforpuls” wordt hier geregistreerd door een temperatuurmeting net voor intrede condensor, zie onderstaande registratie.

FIGUUR 6 TEMPERATUURMETINGEN BIJ VERWERKING REACTIEF MENGSEL (1500 GRAM) MET FOSFOROPVANG

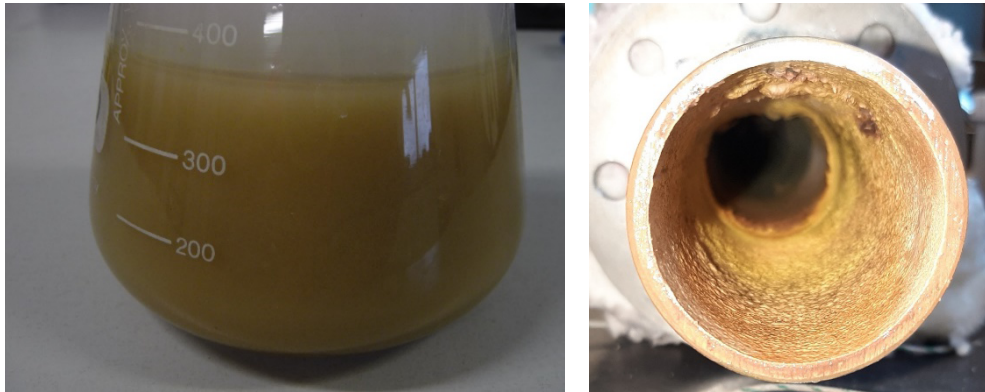


Tot op het moment van de verwerking van deze batches is de fosforcondensor niet eerder gebruikt. Er blijkt een belangrijke afwijking op de verwachtingen op te treden: het fosfor condenseert niet als (grote) vloeistofdruppels maar in een zeer fijne nevel die in het als zodanig door het water wordt opgenomen. Er ontstaat een suspensie waarbij de deeltjes niet samenklonteren en deze worden dan ook met het circulatiewater rondgepompt. De fosfor moet dan na afkoeling en bezinking verzameld worden van de bodem van de sump in plaats van het aftappunt onder de waskolom. In het beoogde fosfor-verzamelpunt is door het fosforgas meege dragen fijne as aangetroffen. Op deze wijze is toevalligerwijze een scheiding van vuile en schonere fosfor tot stand gekomen.

Verder is, zoals voorzien, aan het einde van de fosforbuis tussen reactor en condensor is een aanslag van fosfor met as aangetroffen. Dikte na twee batches is ca 1-2 mm. De buis is verder grotendeels schoon.

FIGUUR 7

LINKS: VERZAMELDE GESUSPENDEERDE FOSFOR IN WATER; RECHTS: FOSFORCONDENSATIE AAN BINNENZIJD EIND TRANSFERBUIJS



3.4 PREPAREREN VAN DE PRODUCTEN

3.4.1 SLAK

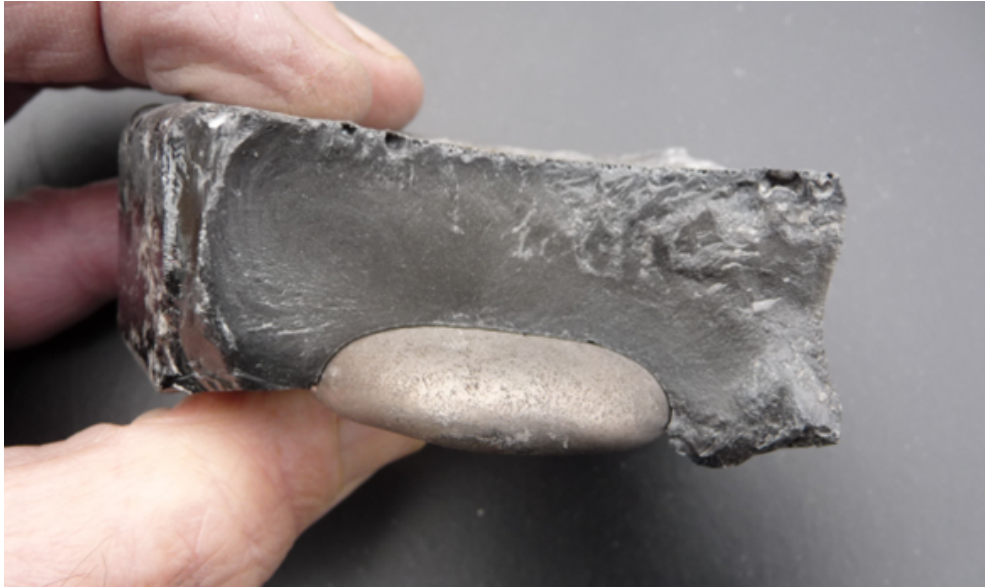
Na afkoeling van de reactorkroes kan de inhoud worden bekeken. Hier zijn duidelijke overeenkomsten tussen alle batches, waardoor kan worden gesteld dat de werkwijze reproduceerbare resultaten levert.

Ter hoogte van de inductiespoel bevindt zich een compacte massa slak (en niet zichtbaar: ferrofosfor). Op de slak ligt vaak een hard vlies slak die gemakkelijk kan worden gebroken. De compacte massa zit vast in de kroes.

Alle acht reactorkroezen zijn nogmaals verhit op 1.650-1.700°C waarbij de slak dunvloeibaar is. Deze zijn vervolgens uitgegoten in een gietmal van grafiet. Met deze snelle afkoeling is er geen hechting tussen slak en grafiet en kan de gestolde slak eenvoudig worden verzameld. Grafiet zelf is zeer bestendig tegen thermische schokken.

Het eerdergenoemde vlies op de slak blijkt een aanzienlijk hoger smeltpunt te hebben dan de onderliggende bulk. Bij het omsmelten is dit waargenomen. Het ontstaat kennelijk door de verschillende kristallisatietrajecten van de slak: omdat bij stollen van de slak (van de meeste slibassen), zich eerst aluminiumoxide vormt kan aluminiumoxide zich ook afscheiden door migratie van aluminiumoxide naar een plaats waar de slak zich langdurig onder de stollings-temperatuur bevindt. Het vlies is steeds kapotgemaakt voordat is omgesmolten.

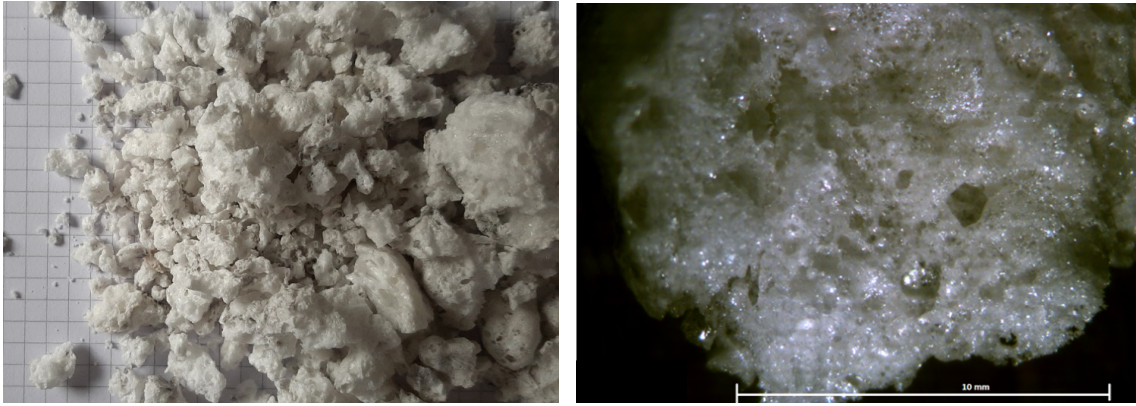
De 'broodjes' die op deze wijze zijn gegoten zijn zonder isolatie snel afgekoeld. Bij het stollen breekt de massa op veel plaatsen. Het blijkt dat de ferrofosfor zeer goed agglomereert tot één grote, hooguit enkele druppels onder de slak. Slak en ferrofosfor hechten niet aan elkaar.

FIGUUR 8 OMGESMOLTEN SLAK MET GROTE DRUPPEL FERROFOSFOR

Alle slakbrokken zijn vervolgens gemengd en in een kaakbreker verkleind. Voor de verschillende toepassingstesten zijn verschillende afmetingen ingesteld. Voor elke hoeveelheid voor een test is de deeltjesgrootteverdeling vastgesteld. Omdat bij gebruik van een kaakbreker slechts één van de drie dimensies de ingestelde afmeting heeft kunnen de twee andere dimensies aanzienlijk groter zijn. Dit maakt een representatieve deeltjesgrootteverdeling lastig.

Een kleine hoeveelheid slak (ca 200 gram) is in water “gequenched” (zie figuur 9 onder) dat daardoor een uitermate poreuze verschijningsvorm aanneemt. Visueel ziet deze geëxpandeerde slak er homogeen uit: geen fasen zichtbaar en geheel wit. Alleen het buitenoppervlak van de slak laat een grijze tot zwarte zweem zien.

FIGUUR 9 BOVEN, GEBROKEN SLAK (LANGZAAM GEKOELD); ONDER: GEËXPANDEERDE SLAK



3.4.2 FERROFOSFOR

De ferrofosfor is eenvoudig uit de gietvormen te verzamelen na afkoeling van de slak. De vorm is steeds een gestolde plas of grote druppels.

FIGUUR 10 FERROFOSFOR ZOALS VERZAMELD NA HET OMSMELTEN VAN DE SLAK



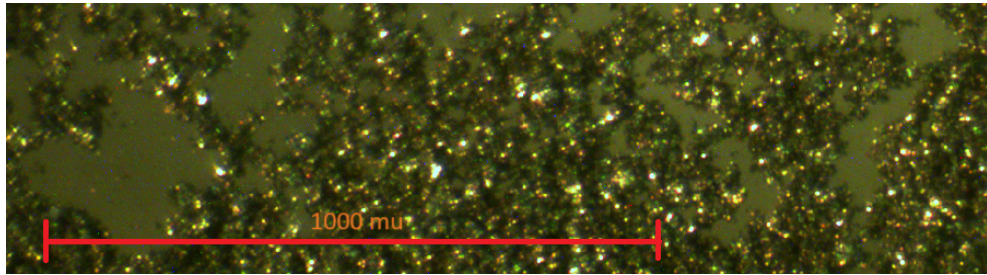
Alle verzamelde ferrofosfor (totaal ca. 1.000 gram) is nogmaals in een batch bij ca. 1.200°C omgesmolten tot drie staven (105 x 35 x 20 mm). Hierbij wordt verwacht dat de samenstelling homogeen is.

FIGUUR 11 OMGESMOLTEN FERROFOSFOR



Voor de analyse van de zware metalen en voor de beoordeling van verschillende toepassingen is de ferrofosfor gemalen.

FIGUUR 12 HANDMATIG GEMALEN FERROFOSFOR <50µM



3.4.3 WITTE FOSFOR

Zoals eerder vermeld is de fosfor als een suspensie in het circulatiewater van de condensor aangetroffen. Het schone fosfor op de bodem van de sump is eerst onder water verzameld en opgeschept/opgezogen. Het bleek overigens dat ook de op het oog schone fosfor wel enig as bevat. Het is aannemelijk dat de aanwezigheid van stof de suspensie in de hand werkt.

Alle fosfor is in een erlenmeyer met een magneetroerder in een waterbad van tot 75°C behandeld met het doel de gesuspendeerde en ook bezonken fosfordeeltjes tot één vloeistof te laten agglomereren. Dit is niet gelukt. Het is bekend dat een fosfordeeltje voorzien van een schil (half) geoxideerd fosfor, ook in een zuurstofhoudende omgeving, zeer lang kan blijven bestaan en dus een grote mate van stabiliteit bezit. Een tweede poging om de deeltjes te met een spatel te pletten (onder water 55°C) zodat de fosfor vrij kan komen levert ook geen resultaat.

Door fosforhoudend water, ook de meest vervuilde, met water te destilleren, wordt witte bijna doorschijnende fosfor in het destillaat opgevangen. Dit geeft aan dat de zuiverheid hoog is. Deze klontert wel tot een grotere vloeibare massa.

FIGUUR 13 WITTE FOSFOR, GEDESTILLEERD UIT SUSPENSIE EN FOSFORSLIB



Vervolgens is als laatste getracht of deze witte fosfor in vloeibare vorm als ‘mengmedium’ gebruikt kan worden voor de ingedikte suspensie. Ook dit is niet gelukt.

Derhalve is de gesuspenderde fosfor voor de chemische analyse gebruikt.

3.5 ANALYSES, MASSABALANSEN EN ZWARE METALEN

3.5.1 CHEMISCHE ANALYSES VAN DE PRODUCTEN EN WASWATER

AS EN PRODUCTEN

De resultaten van de chemische analyses van as, slak en ferrofosfor zijn in tabel 8 geclusterd. Voor as en slak is dezelfde ontsluitingsmethode (met waterstoffluoride) toegepast. Het blijkt dat de gehalten van de hoofdcomponenten gemeten via XRF, hoger zijn dan de natchemisch gemeten gehalten met ICP, naarmate het gehalte hoger is. Dit verschil is voor Al_2O_3 in de slak zelfs meer dan 10%gew. Het laboratorium bevestigt dat de XRF-metingen voor hoofdcomponenten beter te gebruiken zijn. In onderstaande tabel zijn de XRF-waarden voor de hoofdcomponenten gebruikt.

TABEL 8 OVERZICHT ANALYSES REACTANTEN EN PRODUCTEN. (* XRF WAS 0.0)

Component massa%	As	Slak	Ferrofosfor	Fosforsuspensie
Droge stof	99,9	99,9		
Component %gew.				
Al_2O_3	7,4	53,1	-	
CaO	22,2	22,4	-	
Fe_2O_3	12,7	0,0**	-	
MgO	3,4	2,4	-	
SiO_2	22,6	19,9	-	
P_2O_5	21,8	0,0**	-	
Na_2O	0,7	0,3*	-	1.700 mg Na/kg
K_2O	1,5	0,3	-	6.300 mg K/kg
TiO_2	0,5	0,2	-	
CO_2	1,6	0,0	-	
Fe	-	0,2**	76,1	
P	-	0,1**	9,2	5,7%
Si	-	-	10,4	
Mn	-	-	0,6	
Ti	-	-	1,8	
Component mg/kg				
Totaal S	14.300	8.530	<100	5.200
As	16,9	<1	<10	43
Cd	2,5	<0,1	<20	11
Cr	145	38,5	1.700	64
Cu	981	17,5	10.000	120
Hg	<0,1	<0,1	-	-
Pb	181	2,0	500	1.200
Ni	73,6	6,6	800	34
Zn	2.430	<10	100	10.000

*met XRF is geen Na_2O gemeten. Met TCP-ICP kan Na_2O worden berekend op 0,3%

**met XRF is 0,3% Fe_2O_3 en 0,2% P_2O_5 bepaald. Fe en P zijn zeer waarschijnlijk als sporen ferrofosfor in de slak aanwezig (zie 3.5.2)

Het gehalte elementair aluminium in het toegevoegde poeder is volgens specificatie 99,7%.

WASWATER

De conditie van het waswater waarmee het afgezogen verbrande fosfor is behandeld is gecontroleerd op de vluchtige componenten:

TABEL 9

WASWATER AFGEZOGEN GASSEN

component	waswater
hoeveelheid	82 liter
pH	4,4
geleidbaarheid	2,5 mS/cm
Orp (ref.Ag/AgCl)	275 mV
Componenten mg/liter	
PO ₄	580
Cl	249
As	0,17
S	99
Pb	0,014
Zn	34

3.5.2 OPMERKINGEN M.B.T. DE ANALYSES

Het ijzer in de slak blijkt metallisch ijzer(fosfide) te zijn omdat, na fijn malen van de slak, met een magneet nog ca 7 gram/kg slak kan worden verzameld. Het XRF-gemeten Fe₂O₃ gehalte in de slak (0,3%) is dan geen oxide maar 0,2% Fe. Waarschijnlijk is ook het fosfor in de slak (XRF: 0,2% P₂O₅) als ferrosfosfor aanwezig. De scheiding van slak en ferrosfosfor verloopt gemakkelijk maar is nog niet volledig (aandachtspunt in pilotfase).

In de slak is dus geen ijzeroxide en fosfaat meer aanwezig. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de Spodofos-reactie volledig aflopend is.

Nadat ijzer en fosfor gereduceerd zijn, lost een significant deel van de fosfor in het vloeibare ijzer op. Het gevormde ferrosfosfor heeft de molverhouding Fe_{4,6}P (10,8% P) hetgeen duidelijk beter is dan de beoogde Fe₃P (15,6% P). Het bereikte fosforrendement is hiermee verhoogd van 83,2% naar 88,7%.

Het blijkt dat Na₂O en K₂O voor een groot deel niet in de slak blijven. De verdwenen hoeveelheden zullen gezien hun resp. sublimatie- en ontledingstemperatuur zeer waarschijnlijk via de gasfase afgevoerd worden.

De lagere concentraties SiO₂ en TiO₂ in de slak t.o.v. de as moeten het gevolg zijn van de overmaat aluminium. Deze oxiden worden nl. als eerstvolgende en bijna even gemakkelijk gereduceerd nadat alle fosfaat is gereduceerd.

In het ferrosfosfor is dan ook een significante hoeveelheid silicium en ook titanium aanwezig. Dit is ook te zien in het fasendiagram (fig. 2), waar de slakcompositie onder de lijn as-aluminium ligt. De verwachte reductieprocessen komen niet geheel overeen met de werkelijke reductie. Er zijn twee mogelijke oorzaken:

- Verschillende te reduceren oxiden in de as zijn als lager oxide aanwezig dan gedacht. Hierdoor is er een overmaat aluminium,
- De grafieten wand van de reactor werkt reducerend op silicaat (theoretisch begint dit >1.625°C),
- Er wordt preferent fijn slibas met de fosfor uit de reactor meegevoerd waardoor het achterblijvende mengsel te rijk aan aluminium wordt.

De laatste twee mogelijkheden zullen het gevolg zijn van het nog jonge stadium van de ontwikkeling. Deze effecten zullen in een later ontwikkelingsstadium niet of veel minder mogen optreden.

Het koper heeft zich inderdaad met een factor 10 geconcentreerd in de ferrofosfor.

Het blijkt uit de analyseresultaten van het waswater dat de verbrande fosfor (P_2O_5) zeer weinig geabsorbeerd wordt, slechts ca. 2% van de P in de as wordt in het waswater teruggevonden. Dit komt overeen met de nevel die uit de emissiepunt te zien is. Ook blijkt bij nadere studie dat voor een goede absorptie van P_2O_5 in water twee venturi scrubbers vereist zijn. De nevel laat zich niet gemakkelijk uitwassen.

3.5.3 MASSABALANS

Bij de omzetting van de uitgangsstoffen as en aluminium zijn de producten niet volledig opgevangen:

- Het ontstane fosfor is voor 90% verbrand en via een wasser afgevoerd,
- Met de fosforgas meegedragen fijne asdeeltjes hebben niet aan de reactie deelgenomen,
- Spetters aan de binnen/bovenzijde van de reactor zijn niet bij de slak gevoegd vanwege een mogelijke afwijkende samenstelling.

Weging van de producten is daarom geen basis voor de massabalans.

De producthoeveelheden kunnen worden uitgerekend met de componentenbalans van aluminium, ijzer en fosfor. In elk van de drie producten is één van deze componenten het meest aanwezig. Hierdoor levert de terugrekening van de producthoeveelheden de grootste nauwkeurigheid.

Achtereenvolgens kunnen de hoeveelheden slak, ferrofosfor en fosfor worden berekend uit de balansen van resp. aluminium, ijzer en fosfor. Voor fosfor wordt een P_4 -gehalte van 100% aangenomen. Dit is echter niet gemeten!

Na deze vereenvoudigde berekening blijkt de totale hoeveelheid producten significant lager dan de afgewogen hoeveelheid reactanten (per kg as). Mogelijke verklaringen hiervoor zijn:

- Door het meenemen van met name fijn as door fosforgas (dus niet aluminium, hierdoor wellicht ook een te aluminiumrijk mengsel achterlatend),
- Componenten verlaten de reagerende massa via de gasfase (bv koolzuur uit calcië, Na_2O etc.)

Om de massabalans te corrigeren wordt een as-verlies meegenomen: een fractie van de as wordt beschouwd als niet gedoseerd aan de reactor. Voor elk van de vier componenten ($x = Fe, P, Al$) is de balans:

$$(1-\Delta) * C_{x,as} + 0,230 * C_{x,al} = M_{slak} * C_{x,slak} + M_{ff} * C_{x,ff} + M_{p4} * C_{x,p4},$$

Waarbij M de massa's producten zijn per kg as, C_x de massafractie van de component x en Δ het massaverlies (niet deelgenomen aan de reactie) per kg as. M_{slak} wordt vóór de oplossing van het stelsel vergelijkingen vervangen door $(1.230 - \Delta) - M_{ff} - M_{p4}$.

Voor de samenstellingen zoals in de vorige paragraaf genoemd volgen de hoeveelheden:

- Slak: $M_{\text{slak}} = 0,939 \text{ kg/kg as}$
- Ferrofosfor: $M_{\text{ff}} = 0,101 \text{ kg/kg as}$
- Fosfor: $M_{\text{p4}} = 0,074 \text{ kg/kg as}$
- Verlies: $\Delta = 0,116 \text{ kg/kg as}$
- Totaal: $1,230 \text{ kg/kg as}$

Volgens deze berekeningsaanpak heeft een massa van maximaal 116 gram as, niet aan de reactie deelgenomen. Dit komt redelijk overeen met het 2.5% hoger dan verwachte Al_2O_3 -gehalte in de slak (vergelijk tabel 7 en 8). Ook het hoge siliciumgehalte in de ferrofosfor duidt op een overmaat aluminium (c.q. ondermaat as).

3.5.4 PARTITIONERING ZWARE METALEN

De berekende uitkomsten voor de hoeveelheden producten worden aangehouden in de balans van de zware metalen. Voor de niet teruggevonden hoeveelheid (Δ) wordt as aangehouden.

TABEL 10 PARTITIONERING VAN DE ZWARE METALEN (AFGEROND)

Zwaar metaal	Smelt/kookpunt Element °C	Naar slak	Naar ferrofosfor	Gas	Theoretisch* naar P_4 (na koelstap op 400°C)
As	613 (subl)	0%	0%	100%	10%
Cd	321 / 765	0%	25%	75%	75%
Cr	1.860 / 2.672	30%	70%	0%	0%
Cu	1.084 / 2.757	2%	98%	0%	0%
Hg	-39 / 357	-	-	-	-
Pb	328 / 1.740	1%	32%	67%	0%
Ni	1.455 / 2.730	10%	90%	0%	0%
Zn	420 / 907	0%	0%	100%	0,2%

*op basis van de partiële dampdrukken van het zware metaal in het ongekoelde en tot 400°C gekoelde fosforgas (90 kg/ton as).

De afgeronde percentages zijn berekend met:

$$\text{Naar slak: } (M_{\text{slak}} * C_{\text{x,slak}}) / ((1-\Delta) * C_{\text{x,as}})$$

$$\text{Naar ferrofosfor: } (M_{\text{ff}} * C_{\text{x,ff}}) / ((1-\Delta) * C_{\text{x,as}})$$

$$\text{Restant: } 100\% - (\text{naar slak}) - (\text{naar ferrofosfor})$$

Omdat de balansen niet sluitend zijn (in ferrofosfor zijn de analyses als indicatief te beschouwen, vluchtige metalen kunnen in de afzuigleiding condenseren), is de partitionering afgerond mede op basis van de verwachte staat (alle: metallisch, behalve indien achterblijvend in de slak) en de ligging van het bijbehorende smelt/kook/sublimatiepunt.

De hoeveelheid die uiteindelijk in de witte fosfor terecht komt is afhankelijk van de vluchtigheden en de vorm (oxide/element) van het zware metaal. In de laatste kolom is de theoretische samenstelling van het fosforgas berekend. Het arseen zou bij 400°C voor 90% moeten condenseren. Dit lijkt te optimistisch. Omdat cadmium in geringe mate aanwezig is komt deze bij 400°C niet onder de condensatietemperatuur. Zink is in ruime mate aanwezig in het fosforgas maar zal vrijwel volledig condenseren. In de pilotfase zal de fosforkwaliteit in combinatie met een specifieke gasbehandeling onderzocht moeten worden.

Als laatste kan nog worden opgemerkt dat de zware metalen in de slak, net als ijzer in de slak, als element aanwezig kunnen zijn. Voor ferrofosfor is dat evident.

4

TOEPASSINGSTESTEN EN -BEOORDELINGEN

4.1 SLAK

In 2.3.7 zijn de testen geselecteerd die hier worden uitgevoerd.

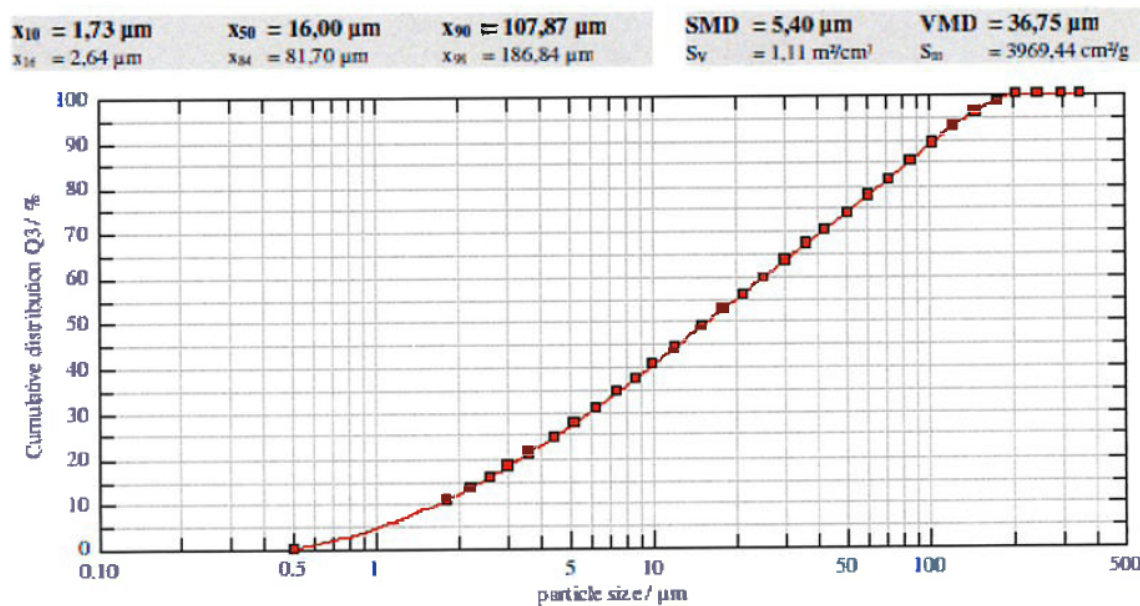
4.1.1 HYDRAULISCHE ACTIVITEIT

De test is uitgevoerd op langzaam gekoelde (dichte) slak door Concrefy BV te Venlo, en gerapporteerd onder rapportnummer 2024-0297-001.

De hydraulische activiteit wordt gemeten door middel van isotherme geleidingscalorimetrie (EN 196-11).

Vóór de test is de Spodofos-slak gemalen en de fijnheid is met laserdiffractie gemeten:

FIGUUR 14 KORRELGROOTTEVERDELING SPODOFOS-SLAK VÓÓR METING HYDRAULISCHE ACTIVITEIT



De calorimeter heeft 6 monsterposities. Er zijn drie verschillende monsters in duplo ingezet:

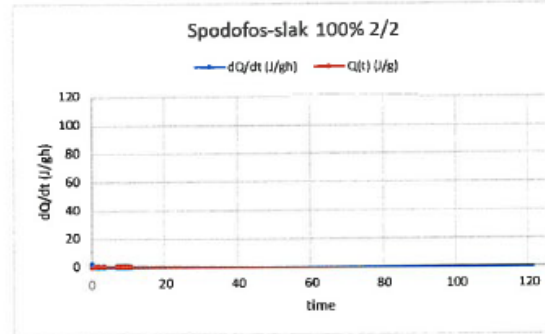
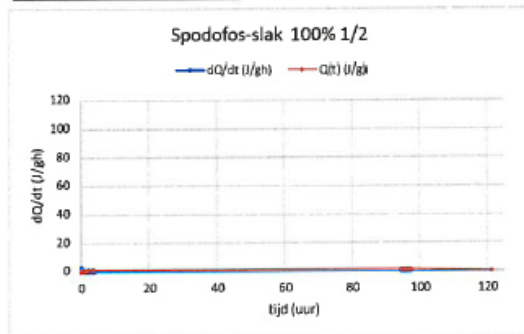
- Monster 1: 100% Spodofos-slak + 0,4 delen water
- Monster 2: 75% Spodofos-slak + 25% CEM I + 0,4 delen water
- Monster 3: 75% kalksteenmeel + 25% CEM I + 0,4 delen water

Monster 2 dient om een eventueel latent aanwezige hydraulische activiteit te katalyseren. Monster 3 is de referentie waarbij het kalksteenmeel wordt aangemerkt als een inert materiaal, geheel zonder hydraulische activiteit. De meettijd is 125 uur. De resultaten zijn in onderstaande grafieken weergegeven.

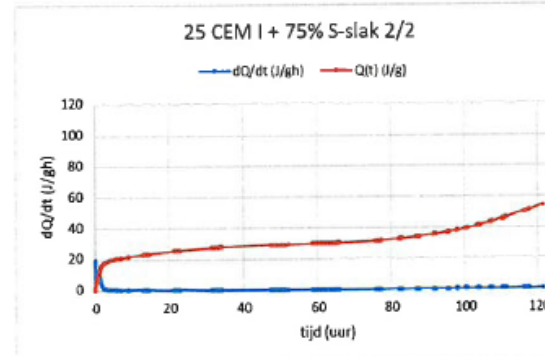
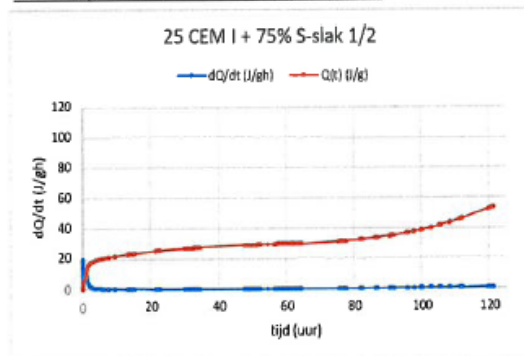
De grafieken in figuur 15 geven de warmteontwikkeling per gram materiaal als functie van de tijd. Als er hydraulische activiteit aanwezig is gaat dit altijd gepaard met warmteontwikkeling.

FIGUUR 15 RESULTATEN VAN DE METING VAN HYDRAULISCHE ACTIVITEIT (BLAUW: MOMENTANE WARMTEONTWIKKELING, ROOD: TOTALE WARMTE ONTWIKKELD)

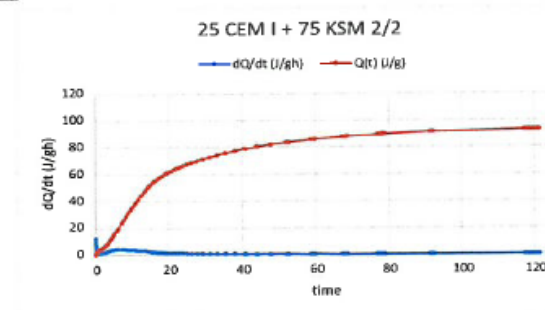
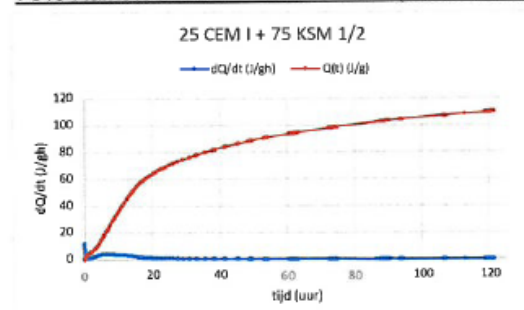
Spodofos-slak 100%



75% Spodofos-slak + 25% CEM I



75% Kalksteenmeel + 25% CEM I (referentiemonster)



Alle ingezette monsters, behalve 100% Spodofos-slak, waren na de test verhard.

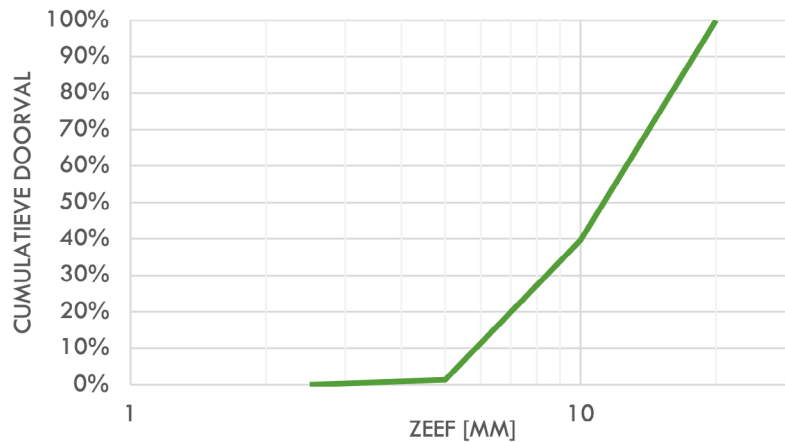
Op basis van de resultaten kan worden geconcludeerd:

- Dat 100% Spodofos-slak geen hydraulische eigenschappen bezit,
- Kalksteen wordt gezien als een inert materiaal en daarom is de vrijkomende energie in mengmonster 3 enkel afkomstig van het toegevoegde cement,
- Het mengmonster Spodofos-slak-cement levert een andere reactie dan de referentie kalksteen-cement. Het lijkt er op dat Spodofos-slak de hydratatie van cement lijkt tegen te houden, tot ca 80 uur. Daarna komt er, weliswaar beperkt, nog energie vrij.

4.1.2 CIVIELE TOEPASSING VAN DE SLAK

Er is 1,0 kg slak voor de uitloogtest gebroken. De zeefkromme van de gehele batch is in figuur 16 gegeven. Het fijnste materiaal is niet aan de uitloogproef onderworpen.

FIGUUR 16 KORRELGROOTTEVERDELING SLAK VOOR UITLOOGTEST



Het uitloogonderzoek is door Eurofins uitgevoerd volgens NEN-EN 12457-2: gedurende 24 uur met $L/S = 10$. Het analysecertificaat heeft nummer 2024055001/1.

De toetsing op emissiewaarden laat zien dat alle parameters voldoen (toetsing BoToVa T16).

Dit geldt eveneens voor de toetsing aan samenstellingswaarden (toetsing BoToVa T17).

Het afgegeven algemene oordeel is (Diseo BV):

Het materiaal is indicatief beoordeeld als “toepasbaar” als niet-vormgegeven bouwstof. De toetsing heeft plaatsgevonden op basis van de normen zoals vastgelegd in de “Regeling Bodemkwaliteit”. Deze indicatieve keuring betreft geen officieel bewijs voor toepassing van het materiaal.

BESCHOUWING VAN DE TEST

Als fundatiemateriaal is het derhalve een grindvervanger zonder additionele gunstige eigenschappen: er is geen hydraulische activiteit gemeten van de compacte slak waardoor plaatvorming niet zal optreden. De vorm en grootte van de slak kan wel bij het breken worden gestuurd waardoor een pakket slak mogelijk beter verdichtbaar wordt dan grind.

4.1.3 CEMENTVERVANGER

Teneinde de toegevoegde cement te verduurzamen is een toeslagstof met hydraulische activiteit een bekende route. Hiervoor wordt veelal vliegas of hoogovenslak gebruikt (zie figuur 2). Deze stoffen worden hydraulisch actief wanneer zij zeer fijn gemalen zijn en in contact komen met kalk. De beschikbaarheid van de actieve componenten in de slak speelt ook een grote rol. Door de slak volledig amorf (niet-kristallijn) te maken is de beschikbaarheid groter.

Voor de tests bij Urban Mine is een resthoeveelheid slak geëxpandeerd: de slak wordt in vloeibare vorm in water gegoten waardoor een zeer volumineus en glasachtig materiaal ontstaat (zie fig. 9). De samenstelling van deze slak is afwijkend van de bulk die voor de overige tests is aangemaakt. Het aluminagehalte is lager, mogelijk door preferente afscheiding bij eerdere behandelingen. De overige componenten zijn hierdoor hoger.

TABEL 11 CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN DE GETESTE GEËXPANDEERDE SPODOFOS-SLAK

Al ₂ O ₃ (gew %)	37,5
SiO ₂ (gew %)	27,5
Fe ₂ O ₃ (gew %)	0,6
TiO ₂ (gew %)	0,3
CaO (gew %)	27,3
MgO (gew %)	2,8
K ₂ O (gew %)	1,3
Na ₂ O (gew %)	0,0
P ₂ O ₅ (gew %)	1,4
SO ₃ (gew %)	2,1

Opgemerkt moet worden dat zwavel (S) niet als sulfaat (SO₃) in de slak aanwezig is, maar in sulfidevorm (S⁼). Sulfide kan oxideren naar sulfaat en is daarom een aandachtspunt voor de langetermijneffecten van het gebruik van Spodofos-slak in beton.

Dit materiaal is tot de juiste fijnheid gemalen en als toeslagstof op Heidelberg cement getest. Deze sterktebepaling (EN 197) gaat uit van het gegoten prisma's met normzand, die vanwege de geringe afmetingen zonder granulaat worden aangemaakt. Na bepaalde uithardingstijden wordt de compressiesterkte van een blokje gemeten. De resultaten van de compressiesterkte zijn door de afwezigheid van granulaat ca 80% van de sterkte van beton met granulaat. Naast het te onderzoeken mengsel wordt een referentiemengsel ingezet.

Er zijn twee recepturen gemaakt waarvan de druksterkte na 7 en 28 dagen is gemeten. In de recepturen is de verhouding cement: toeslagstof steeds 70% : 30%.

TABEL 12 DRUKSTERKTEN TESTBLOKJES MPA

	Na 7 dagen	Na 28 dagen
70% Heidelberg 30% Spodofos	40,84	60,7
70% Heidelberg 30% Ecocem (referentie)	43,05	67,4

Op basis van deze resultaten is het vrijwel zeker dat de hydraulische activiteit van geëxpandeerde en gemalen Spodofos-slak voldoet om als toeslagstof aan cement in aanmerking te komen. Nogmaals moet opgemerkt worden dat de geteste slak laag in alumina was.

Een secundair of nieuw materiaal, zoals Spodofos-slak is, toegelaten te krijgen als gedeeltelijke cementvervanger dient een intensief ontwikkel-, test- en certificatie-traject doorlopen te worden. Openstaande vragen zijn de langetermijneffecten van de toepassing, zoals het gedrag van sulfide of alkaliën. Omdat ook de samenstelling van de slak varieert met de verwerkte slibas, is kwaliteitsturing aan de productiezijde van de slak ook punt van aandacht. De testresultaten geven meer dan voldoende aanleiding om deze weg in te zetten wanneer meer slak beschikbaar komt. Het potentiële afzetvolume in deze toepassing beslaat meerdere 100 ktonnen.

4.1.4 AGGREGAAT IN VUURVASTE MATERIALEN

Spodofos-slak kan in twee verschijningsvormen worden geproduceerd:

- Langzame afkoeling en stolling aan de lucht levert een compacte slak met hoge dichtheid,
- Snelle afkoeling en stolling in het waterbad levert een poreuze geëxpandeerde slak met zeer lage dichtheid.

Beide vormen hebben potentie om als granulaat in vuurvaste materialen te kunnen worden toegepast. De geëxpandeerde slak is dan specifiek voor isolerende vuurvaste producten. Beide toepassingen zijn nader onderzocht.

COMPACTE SLAK

Ongeveer 6 kg slak is gebroken en vervolgens gescheiden in twee fracties: < 10 mm en > 10 mm. Deze zijn ter beschikking gesteld aan Gouda Refractories voor richtinggevende tests als granulaat in vuurvaste toepassingen, zoals beschreven in 2.3.5. Van het mengsel van de slakfracties is de chemische analyse bepaald, het resultaat is vermeld in tabel 13.

TABEL 13 CHEMISCHE SAMENSTELLING SLAK

Al ₂ O ₃ (gew %)	53,14
SiO ₂ (gew %)	19,88
Fe ₂ O ₃ (gew %)	0,27
TiO ₂ (gew %)	0,17
CaO (gew %)	22,35
MgO (gew %)	2,37
K ₂ O (gew %)	0,31
Na ₂ O (gew %)	0,00
P ₂ O ₅ (gew %)	0,21
SO ₃ (gew %)	1,19

Op basis van de slaksamenstelling is gekozen om de aangeleverde slak als eerste in een normaal-cement vuurvast beton te testen. Dit geeft een indicatie van de toepasbaarheid van het granulaat in de een generiek toepasbare betonsoort. Dit beton wordt met name toegepast om de binnenste processpecifieke vuurvast-schil.

Dit type beton bevat 10-20% cement en wordt zonder additieven (superplastificeerders¹) aangemaakt.

De verwachte chemische samenstelling van het huidige recept en het recept op basis van de aangeleverde slak en staat vermeld in tabel 14.

TABEL 14 CHEMISCHE SAMENSTELLING NORMAAL-CEMENT BETON

	O.b.v. reguliere grondstoffen	O.b.v. Spodofos-slak
Al ₂ O ₃ (gew %)	43,23	47,29
SiO ₂ (gew %)	47,81	21,87
Fe ₂ O ₃ (gew %)	2,68	3,53
TiO ₂ (gew %)	1,35	0,49
CaO (gew %)	3,62	24,15
MgO (gew %)	0,28	2,00
K ₂ O (gew %)	0,60	0,31
Na ₂ O (gew %)	0,19	0,05
P ₂ O ₅ (gew %)	0,14	0,22

Tijdens het mengen blijkt het normaal-cement beton met Spodofos-slakgranulaat vrij snel uit te harden waardoor geen goede proefstukken gestort kunnen worden; er ontstaat een open structuur, zie figuur 17.

¹ Superplastificeerders worden gebruikt om het watergehalte in beton te minimaliseren.

FIGUUR 17

NORMAAL-CEMENT BETON, NA BRANDEN OP 1.000 °C



Op basis van de ervaringen met een normaal-cement beton is het recept aangepast in de richting van een medium-cement beton. Dit type beton bevat 7,5-10 cement en wordt met additieven (superplastificeerders) aangemaakt.

De aangepaste chemische samenstelling van het medium-cement beton staat vermeld in tabel 15.

TABEL 15

CHEMISCHE SAMENSTELLING MEDIUM-CEMENT BETON

	O.b.v. fosfaatslak
Al ₂ O ₃ (gew %)	54,73
SiO ₂ (gew %)	23,96
Fe ₂ O ₃ (gew %)	0,21
TiO ₂ (gew %)	0,12
CaO (gew %)	18,69
MgO (gew %)	1,74
K ₂ O (gew %)	0,32
Na ₂ O (gew %)	0,06
P ₂ O ₅ (gew %)	0,16

Dit beton was goed te mengen en langer te verwerken dan het normaal-cement beton en leverde goede proefstukken (figuur 18).

TABEL 16

MATERIAALEIGENSCHAPPEN MEDIUM-CEMENT BETON

	Met Spodofos-granulaat	Met standaard granulaat (0-7 mm)
Dichtheid (g/cm ³)	2,38	2,38
Porositeit (%)	17,8	18
Koude drukvastheid (MPa)	34	>100

Van het medium-cement beton zijn enkele materiaaleigenschappen bepaald. Deze zijn weergegeven in tabel 16.

De koude drukvastheid met Spodofos-slak is nog sterk afwijkend van het geoptimaliseerde referentiemateriaal. Door in een later stadium ook de samenstelling met Spodofos-slak te optimaliseren, wordt het zeer aannemelijk geacht dat deze gaat voldoen.

FIGUUR 18 MEDIUM-CEMENT BETON, NA BRANDEN OP 1000°C, AANZICHTEN EN DOORSNEDE



Standaard granulaat is een materiaal dat bestaat uit Chamotte (gebrande klei). Bij succesvolle toepassing bedraagt het afzetvolume naar Gouda Refractories 250 -1.500 ton. Met overige vuurvast producenten wordt dit een veelvoud.

Vanwege de problemen met de eerste test is er te weinig materiaal overgebleven om ook een test met vuurvaste steen uit te voeren. Deze test is met het resterende materiaal niet uitgevoerd, ten gunste van bovenstaande test, omdat calciumoxide, dat zich in het granulaat bevindt, in vuurvaste steen niet gebruikelijk is. Deze test zou daarom een twijfelachtige uitkomst bieden.

GEËXPANDEERDE SLAK

Voor de toepassing als isolerend granulaat zijn twee eigenschappen van de geëxpandeerde slak van belang: de maximale toepassingstemperatuur en de korrel dichtheid. Om deze te bepalen is een kleine hoeveelheid slak nodig. Er is ca. 200 gram van deze volumineuze slak voor de tests ter beschikking gesteld aan Gouda Refractories.

Ook van dit monster is de chemische analyse bepaald, het resultaat is vermeld in tabel 17.

TABEL 17 CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN DE GEËXPANDEERDE SLAK

Al_2O_3 (gew %)	50,44
SiO_2 (gew %)	23,00
Fe_2O_3 (gew %)	0,09
TiO_2 (gew %)	0,23
CaO (gew %)	21,34
MgO (gew %)	3,15
K_2O (gew %)	0,48
Na_2O (gew %)	0,33
P_2O_5 (gew %)	0,07
SO_3 (gew %)	0,72

Om de maximale toepassingstemperatuur te bepalen wordt het materiaal visueel beoordeeld na blootstelling aan een bepaalde temperatuur gedurende minstens één dag. Bij 1480°C is de slak gesmolten, bij 1200°C is de slak volledig onveranderd, bij 1350°C vertoont de slak een begin van een smelten. Zie figuur 19. De slak gaat bij 1480°C niet geheel in vloeibare vorm. Als dat wel het geval zou zijn dan zou de slak, door de langzame afkoeling, meer in kristallijne ondoorzichtige vorm uit de test komen. Een slak met de bepaalde samenstelling is volledig vloeibaar (liquidus) vanaf ca. 1560°C.

FIGUUR 19 GEËXPANDEERDE SLAK NA BLOOTSTELLING AAN 1480°C (LINKS) EN 1350°C (RECHTS, IN DUPLO)



De korrel dichtheid van de geëxpandeerde slak is bepaald op 0,35 g/cm³.

BESCHOUWING VAN DE TESTS

Het compacte Spodofos-slakgranulaat kan tot een andere verwerkbaarheid van het betonmengsel leiden. Door aanpassing van de receptuur kan dit worden hersteld. Mogelijk dat het aantal toepassingen in vuurvast hierdoor wel vermindert. De test met medium-cement beton verliep goed. De betoneigenschappen bieden voldoende perspectief voor het ontwikkelen van een recept met Spodofos-slakgranulaat.

Voor goede proefnemingen is aanzienlijk meer materiaal nodig dan in deze eerste indicatieve tests ter beschikking was. Vanwege een slechte verwerkbaarheid tijdens de eerste test is de test in vuurvaste steen komen te vervallen. Wanneer in de pilotfase meer materiaal beschikbaar komt is het zullen, vanwege het goede en waardevolle perspectief op deze toepassing, de tests worden voortgezet.

De geëxpandeerde slak heeft als isolerend granulaat een maximale toepassingstemperatuur van ongeveer 1350°C. Hiermee is de slak vergelijkbaar met perliet, dat minder in hoogwaardige vuurvast-toepassingen te vinden is. Als, na optimalisatie of bij verwerking van bepaalde slibaskwaliteiten de toepassingstemperatuur op 1400°C kan worden gebracht dan zijn de eigenschappen vergelijkbaar met die van lightweight chamotte. De eerste resultaten geven voldoende aanleiding om deze toepassing verder te onderzoeken.

4.1.5 SMELTGIETEN VAN SLAK

De doelstelling is hier het vaststellen van de moeilijkheidsgraad van het smeltgieten en het verkrijgen van scheurvrije gietblokjes.

Het realiseren van een dunvloeibare en gietbare slak blijkt eenvoudig. Het verwekingspunt van de slak in de kroes is met een grafietstaaf te voelen. Wanneer de slak geen weerstand meer biedt aan de staaf wordt nog ca 5 minuten op 1.700°C verhit. Visueel heeft de slak een vloeibaarheid vergelijkbaar met water. Het uitgieten verloopt eenvoudig. Gegoten zijn proefkubussen van 5 cm.

De gevoeligheid van de afkoelingsnelheid op breukvrij stollen is vastgesteld door het gietstuk onder verschillende omstandigheden te behandelen:

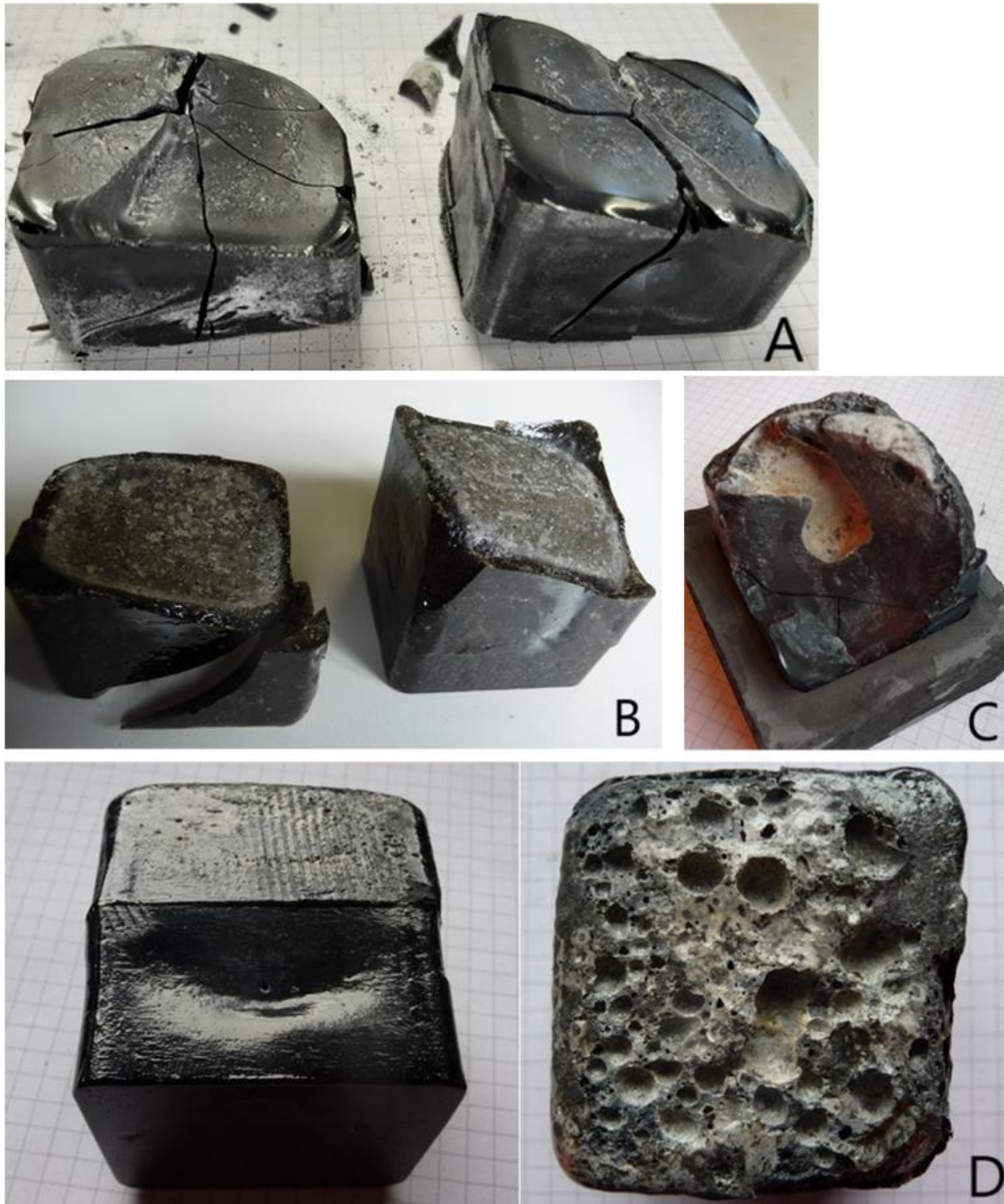
- A. Koude mal, ongeïsoleerde afkoeling aan de lucht,
- B. Koude mal, geïsoleerde afkoeling aan de lucht (ca 4 cm isolatiewol rondom),
- C. Voorverhitte mal 800°C, geïsoleerde afkoeling aan de lucht,
- D. Voorverhitte mal 800°C, afkoeling in oven.

Na 'ontkisting' is in test A de kubus in vele delen gebroken; in test B zijn twee stukken aangetroffen (bovenzijde los); in test C blijkt in het gietstuk een diep gat te zitten en in test D is een kleine barst langs de gehele bovenrand zichtbaar. De bovenranden laten gemakkelijk los.

De breukvlakken (niet test D) laten de effecten van de afkoelingsnelheid zien (figuur 20): in A is het geheel glasachtig, in B is een glasachtige schil met (meer) kristallijn in kern; in C wordt het geheel homogeen, niet glasachtig.

Het is dus duidelijk dat de voorverhitting van de mal en een lage afkoelingsnelheid noodzakelijk zijn om stollingsspanningen, barsten en scheuren te voorkomen. Daarnaast blijkt (test D) onder het oppervlak bellen te zitten, afgedekt door een dunnen schil slak. De hoogte is ook wat minder dan direct na gieten. Verder is de kubus glasachtig en glad aan de omtrek en bodem van de gietmal, op een lichte contractie (deuk 3 mm) na aan drie zijvlakken. Het is dus ook noodzakelijk om iets (0,5 -1 cm) hoger te gieten en het overtollige materiaal later te verwijderen. Het gietstuk wordt dan echter te hoog voor de gebruikte oven.

FIGUUR 20 SMELTGEGOTEN SLAKBLOKJES NA VERSCHILLENDE AFKOELMETHODEN VOLGENS LIJST A-D



De sterkte van gegoten slak kan op het resultaat van test D worden gemeten. De standaardafmetingen van een proefstuk bij een compressie sterktest is een kubus van 50 mm. Dit wijkt hier af met $h \times b \times d = 48 \times 47 \times 50$ mm.

FIGUUR 21 SMELTGEGOTEN TESTBLOK NA BEZWIJKEN IN COMPRESSIETEST



De compressietest is door Gouda Refractories uitgevoerd. Het blokje is op de zijkanten belast vanwege de pokdalige bovenzijde. Op de twee drukvlakken is een karton geplaatst zodat oneffenheden gelijkmatig aangedrukt worden. De (indicatieve) sterkte is 100 MPa (inzet: schaal in kN, delen door 2,5 is MPa). Dit is vergelijkbaar met de sterkste betonklasse.

Hoewel tijdens de druktest de barstgeluiden duiden op inhomogeniteiten, zien de lange restanten er wel homogeen uit. Tussen de restanten is nog een bolletje ferrofosfor ($D = 4$ mm) aangetroffen.

BESCHOUWING VAN DE TEST

Bij het smeltgieten van slak tot vormgegeven (bouw)materialen, wordt ook de warmte-inhoud van de vloeibare slak nuttig gebruikt. Met de test is vastgesteld dat het afkoelen/stollen van de slak kritisch is, maar met eenvoudige middelen wel haalbaar. De contractie bij stollen is beperkt en de bovenzijde van het gegoten stuk is onregelmatig. De sterkte van het materiaal is hoog. Deze toepassing heeft een dermate hoge 'moeilijkheidsgraad' dat de eerste ervaringen alleen als input voor eventuele latere ontwikkelingen gezien moet worden.

4.2 FERROFOSFOR

De hier beschreven tests zijn in 2.4.7 geselecteerd.

4.2.1 FOSFORBRON VOOR DE STAALBEREIDING

Voor de beoordeling van de toepassing van Spodofos-ferrofosfor in de staalindustrie is contact opgenomen met de afdeling Procesbeheer van Tata Steel.

Van het geprepareerde ferrofosfor liggen twee componenten (P en Si) ver buiten de specificaties die door Tata Steel voor het huidige ingekochte ferrofosfor worden gehanteerd. Een lager fosforgehalte is in principe wel mogelijk en silicium zou in Spodofos op/onder vereist niveau kunnen worden gebracht. Mangaan en titaan voldoen aan de specificatie. Voor restcomponenten (evt. As, Cd) gelden geen klantrestricties.

Er ontbreekt een specificatie voor Cu (koper). Cu wordt op zeer lage waarde in het staalproduct gestuurd. Het Cu-gehalte van 1% in Spodofos-ferrofosfor is bij lagere P-doseringen aan het staal nog op te vangen. Wanneer koper kritiek wordt zou het nog kunnen worden gecompenseerd met een hoger P-gehalte in de ferrofosfor.

De belangrijkste doelstelling van het Spodofos-proces is om de operationele kosten en productopbrengsten te optimaliseren. De voor de hand liggende methode is om het P-gehalte in ferrofosfor zo laag mogelijk te maken, teneinde de P4-opbrengst te verhogen, waarbij de resterende ijzerlegering nuttig gebruikt kan worden. De verhouding van de kritieke componenten ten opzichte van fosfor in de ijzerlegering wordt dan ongunstiger voor toepassing in de staalindustrie.

De huidige inkooprij van ferrofosfor door Tata Steel kan vertaald worden naar ca €2,30/kg P. De significant hogere waarde van witte fosfor en de mogelijke waarde van de resterende ijzerlegering in andere toepassingen bevestigen dat een grootschalige afzet als fosforbron aan de staalindustrie niet aannemelijk is. Dit moet in een later stadium van de ontwikkeling geverifieerd worden.

4.2.2 ZINKVERVANGER IN CORROSIEBESCHERMENDE COATINGS

Voor deze beoordeling is medewerking van een coatingsexpert van een Nederlandse verfabrikant gekregen.

Voorafgaand aan de tests is beoordeeld dat het ferrofosfor interessant genoeg is om als gedeeltelijke zinkvervanger ingezet te worden. Als grenswaarde is gesteld een loodgehalte in de gehele coating <100 ppm. Dit lijkt mogelijk.

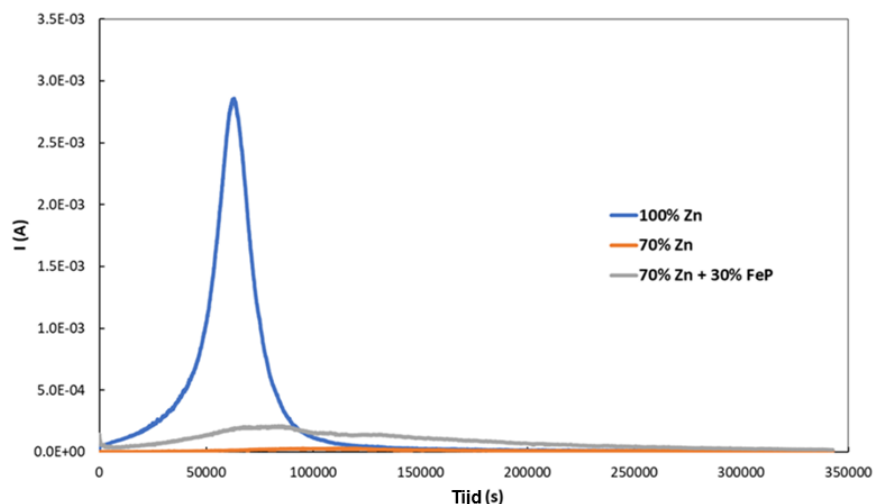
De ferrofosfor verwerkt in een commerciële Zink-primer. De volgende samples zijn getest:

- Zink primer als zodanig (100% vol),
- Zink primer verlaagd zink (70% vol),
- Zink primer met ferrofosfor (70% vol zink + 30% vol ferrofosfor).

Allereerst is de elektrochemische respons van de verschillende systemen gemeten. Figuur 22 toont de stroom die door de zink primer kan worden gegenereerd als functie van de tijd. Door deze grafiek te integreren, zien we dat ongeveer 14,4% van het zink oxideert ten behoeve van kathodische bescherming.

FIGUUR 22

STROOMSTERKTE DOOR COATING



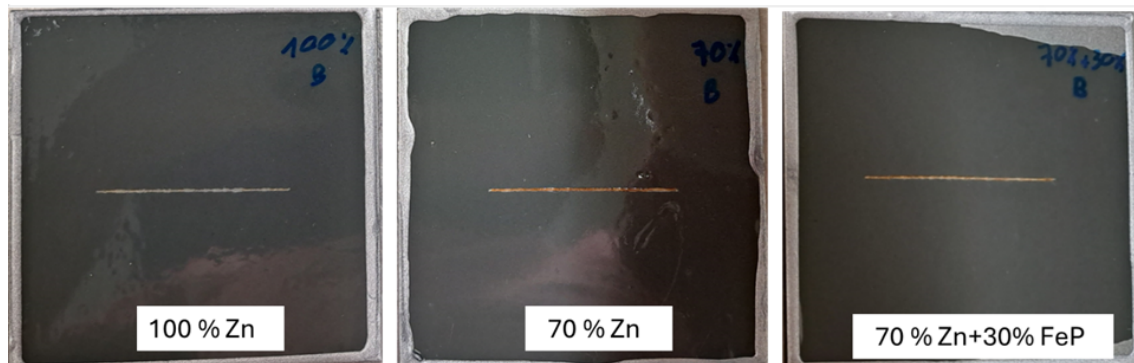
In de testcoupon waar het volume zink verlaagd is tot 70%, gaat de connectiviteit verloren en verandert de elektrochemische respons. Door deze verlaging kan nog maar 1,2% van het zink oxideren (genormaliseerd naar 100% hoeveelheid).

Het toevoegen van 30% volume ferfosfor zou de connectiviteit moeten verbeteren. De elektrochemische respons toont inderdaad een verhoogde stroom, waarbij 6,3% van het zink oxideert.

Hoewel er enig effect is, blijft de stroom voor kathodische bescherming van het monster met ferfosfor ver achter bij het referentiemonster.

Vervolgens zijn de coatings gedurende 72 uur onderworpen aan een versnelde corrosietest (Prohesion, ASTM G85 annex A5 – verdunde elektrolytische cyclische mist/droogtest). Na 72 uur ontstaat al de eerste rode roest in de krassen van de coatings met 70% zink en 70% zink + 30% ferfosfor. Dit geeft aan dat de elektrochemische respons van deze coatings niet voldoende is voor de bescherming van het substraat.

FIGUUR 23 VISUELE BEOORDELING CORROSIETEST



Er is wel een gering positief effect te zien, aangezien het monster met ferfosfor minder rode corrosieproducten vertoont dan het 70% zink monster.

Concluderend, ferfosfor heeft een kleine positieve invloed, maar kan niet worden gezien als een directe vervanging voor zink. Het lijkt erop dat aanzienlijke herformulatie-inspanningen nodig zijn om ferfosfor echt als zinkvervanger te zien. De tests laten zien dat de geleidende eigenschappen niet voldoende zijn.

Deze resultaten, gecombineerd met de ervaring met andere technologieën voor zinkreductie, geven geen aanleiding om verdere tests met dit materiaal uit te voeren.

4.2.3 VERVANGER VAN FERROSILICIUM IN DENSE MEDIUM SEPARATION

De beoordeling van de haalbaarheid om Spodofos-ferfosfor in te zetten als dense medium agent in sink-float processen in plaats van ferrosilicon (15%), zie 2.4.5, is gevraagd aan een adviseur op dit vlak, tevens internationale grondstofhandelaar in de metallurgie en mijnbouw. Het proces wordt wereldwijd toegepast bij de scheiding van lichtmetalen en ertsen uit gemengde stromen. Het betreft scheidingsprocessen met enorme doorzetvolumes waardoor één procent rendementsverlies of -winst een groot bedrag vertegenwoordigt.

Om deze reden worden dergelijke processen nauwkeurig afgesteld en worden nauwkeurig gespecificeerde materialen gebruikt. De specificaties van gemalen ferrosilicon (15%) vanuit de producent betreffen de eigenschappen die de sink-float toepassing mogelijk maken, met name: korrelgrootteverdeling (grade), 14-16% Si en dichtheid), maar ook de chemische samenstelling (C, P, S). De samenstelling heeft echter geen directe betekenis voor het proces en zou dus afwijkend kunnen zijn.

De toepassing van Spodofos-ferrofosfor als 100% vervanger van ferrosilicon wordt in eerste instantie voor twee grades als goed mogelijk, misschien wel wenselijk, gezien. Er zijn vier voorwaarden:

- Het scheidingsproces mag geen rendementsverlies oplopen; hiervoor is een proefprogramma nodig,
- De ferrofosfor dient binnen specificaties te worden geproduceerd (nader te omschrijven),
- Geen merkbare uitloging van ferrofosfor in water (zie onder),
- Het netto financieel effect van veranderingen van het scheidingsrendement en het verlies van de legering mag niet slechter zijn dan bij gebruik van regulier ferrosilicon.

Een lagere prijs en de uitermate lage CO₂-footprint van Spodofos-ferrofosfor zullen de toepassing ondersteunen.

Het wereldwijde handelsvolume van ferrosilicon(15%) voor DMS wordt geschat op 50.000 ton. Geconcludeerd wordt dat Spodofos-ferrofosfor, zeker kansen heeft om hier een deel van te bedienen.

In dit onderzoek is ferrofosfor beschikbaar met 9,2% P en 10,4% Si, bij een laag ijzergehalte. In de verdere ontwikkeling van Spodofos zal een lager P-gehalte in de legering worden nagestreefd (5% of minder). Het siliciumgehalte in ferrofosfor is echter wel beïnvloedbaar waarmee de vereiste eigenschappen van het materiaal behouden kunnen blijven. Voor deze toepassing zijn daarom pas proeven aan de orde wanneer de overall procesoptimalisatie enigszins gevorderd is; dus gedurende de pilotfase.

UITLOGING IN WATER

Voor de toepassing in dense medium separation kan de uitloging van zware metalen een bezwaar zijn. Dit is gemeten na een langdurig (14 weken) contact van de ferrofosfor (<50µm) in water bij kamertemperatuur, met een L/S verhouding van 10.

TABEL 18

UITLOGING VAN FERROFOSFOR IN WATER

SGS ICP bepaling, report SR-6320974.01.A01 (Juli 2024)	Eluaat (ferrofosfor – water)
pH	7,65
Fe	<1 mg/kg
P	1 mg/kg
Pb	<1 mg/kg
Zn	<1 mg/kg

De cijfers geven aan dat uitloging niet aan de orde is en dat het materiaal inert is. Uitloging zal waarschijnlijk geen bezwaar zijn voor de toepassing van Spodofos-ferrofosfor in dense medium separation.

BESCHOUWING VAN DE TOETSING:

De materiaaleigenschappen en het inerte gedrag van Spodofos-ferrofosfor leiden tot een positieve expertbeoordeling. Het materiaal dient in grotere hoeveelheden uitgebreid getest te worden voor toepassing in dense medium separation.

Bij een succesvolle toepassing is de afzet van Spodofos-ferrofosfor vrijwel verzekerd. De waarde van te vervangen materiaal (ferrosilicon) is hoog. De toepassing vindt ook nog eens plaats in processen waarbij duurzaamheid wordt gegenereerd (metaal- en plasticrecycling, opwerking van ertsen).

4.2.4 OMZETTING NAAR COAGULANT**4.2.4.1 OPLOSBAARHEID IN ZOUTZUUR**

Het geproduceerde ferrofosfor bevat een laag fosforgehalte, waardoor het oplosbaar zou moeten zijn in zoutzuur. Het bevat echter ook een gelijke hoeveelheid silicium. Dit heeft evenals fosfor een stabiliserende werking op het ijzer. De oplosbaarheid van het ferrofosfor is bepaald onder de volgende omstandigheden:

- ferrofosfor <100µm,
- zoutzuur 30%,
- hoeveelheid zoutzuur (mol) gelijk aan 2x hoeveelheid ijzer (mol) + 10% overmaat,
- 60°C (waterbad), tot einde waterstofproductie.

Er wordt 25 gram ferrofosfor ingezet. Per gram ferrofosfor wordt 3,7 gram zoutzuur 30% toegevoegd.

Na de behandeling wordt de oplossing gefiltreerd. Het residu wordt gespoeld met water en gedroogd. Het filtraat en het zuurvrije residu worden geanalyseerd.

Gemeten is een gasproductie van in totaal 3504 Nml (na 20 uur bij 60°C). Verondersteld wordt dat dit waterstof is. Gecorrigeerd voor barometerstand, temperatuur, waterdampdruk en de waterkolom in de maatcilinder en komt dit volume overeen met 156 mmol waterstofgas. Na afloop van de reactie is de suspensie onder vacuüm gefiltreerd.

TABEL 19**GEMETEN HOEVEELHEDEN ZIJN:**

	Vóór reactie	Na reactie
droge stof	25,0 gram ferrofosfor	23,9 gram filterresidu
vloeistof	92,5 gram HCl 30%	91,5 gram filtraat
gas	-	0,3 gram waterstof (berekend)
totaal	117,5 gram	115,7 gram

Met enig verlies van vloeistof is de balans redelijk sluitend.

Het filterresidu wordt nog steeds door een magneet aangetrokken.

TABEL 20

DE ANALYSES VAN HET FILTRAAT EN HET RESIDU ZIJN:

(Juli 2024)	Oplossing (ferrofosfor – 30% HCl) SGS report SR-6320974.01.A01	Ferrofosfor residu MME Group report 2746/1
Fe	23.100 mg/kg	75,1%
P	930 mg/kg	5,3%
Si	nb	15,1%
Pb	1 mg/kg	<0,1%
Zn	3 mg/kg	<0,1%
Cu	72 mg/kg	1,3%
Cr / Ni / Mn / Ti	nb	0,2% / 0,1% / 0,8% / 1,5%

Het metaalresidu heeft de formule $Fe_{7,9}PSi_{3,2}$.

In de vloeistof is de molverhouding Fe : P = 14 : 1

Van de zware metalen in ferrofosfor zijn minder dan 3%, 1% en 10% van respectievelijk Cu, Pb en Zn opgelost.

TABEL 21

DE VOLGENDE CONTROLEBALANSEN ZIJN MOGELIJK:

Balans	Aanname	Resultaat
IJzer		Ingezet 19,0 gram \leftrightarrow in residu + in opl. $17,9 + 2,2 = 20,1$ gr
Silicium	Si lost niet op	Ingezet 2,6 gram \leftrightarrow 3,6 gram in residu
Fosfor		Ingezet 2,3 gram \leftrightarrow in residu + in opl. $1,3 + 0,09 = 1,4$ gram
Waterstofontwikkeling	1 mol H_2 /mol Fe 2,5 mol H_2 /mol P	45 mmol H_2 berekend \leftrightarrow 156 mmol H_2 gemeten

Behalve voor ijzer, zijn de balansen verre van sluitend. Het lijkt er op dat alle omgesmolten ferrofosfor niet homogeen is wat samenstelling betreft.

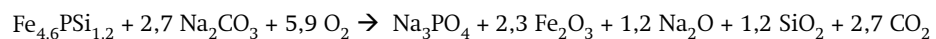
BESCHOUWING VAN DE TEST:

De legeringselementen P en Si vertonen een sterke inertiserende werking op ijzer. De mate van aanwezigheid van beide elementen in de ferrofosfor leiden tot een geringe oplosbaarheid in 30% zoutzuur: minder dan 10% van het ferrofosfor gaat in oplossing. Door de inerte matrix komt ook zink slechts voor 10% in oplossing. Het in oplossing gaan is een oxidatiereactie van ijzer en fosfor maar de veronderstelde reactievergelijking wordt niet ondersteund door de gemeten gasontwikkeling. De reactie is daardoor (nog) niet begrepen. Ook de elementbalansen zijn met deze eerste proef zeker niet sluitend.

De test bevestigt het vermoeden dat deze methode om ferrofosfor om te zetten naar een coagulant, niet effectief is; ondanks dat er een hogere Fe/P molverhouding in de vloeistof is t.o.v. het ferrofosfor, kan worden gesteld dat het de verwerkingsroute een laag rendement heeft en nog onbegrepen is. Het enige resultaat dat aan deze bewerking kan worden toegekend is dat het residu in nog grotere mate geïnertiseerd is.

4.2.4.2 SODA-ASH LEACHING

Voor het roosten van de ferrofosfor (76,1% Fe, 9,2% P, 10,4% Si, overige componenten buiten beschouwing) worden in de literatuur reactievergelijkingen *verondersteld* die passen bij experimenten. Op basis van de beschikbare informatie is hier de van toepassing zijnde reactie:



De soda wordt verbruikt door de zuurrestvormende componenten; de metalen worden door luchtzuurstof geoxideerd. Per gram ferrofosfor (96% $\text{Fe}_{4,6}\text{PSi}_{1,2}$) is 0,85 gram watervrije soda nodig. Omdat bovenstaande reactievergelijking voor wat betreft sodaverbruik aan de veilige kant is, wordt hier geen overmaat aangehouden.

Het gehele proces bestaat uit vier delen waarvan er drie zijn uitgevoerd:

- Roosten met watervrije soda,
- Uitloging van de wateroplosbare zouten, gevolgd door filtratie en wassen van het residu,
- Kristallisatie van het eluaat,
- Oplossen van filterresidu in zoutzuur.

De kristallisatie is niet uitgevoerd omdat de oplossing waarschijnlijk meerdere kristalliserende componenten in grotere hoeveelheden bevat (bv. natriumsilicaat, restant soda) waardoor de compositie nog niet de gewenste is. Het extract wordt op de bulkcomponenten geanalyseerd.

ROOSTEN

Het roosten van het ferrofosfor is uitgevoerd onder de volgende omstandigheden:

- ferrofosfor $<100\mu\text{m}$, ingezet 30 gram,
- watervrije soda 25,5 gram, gemalen door de ferrofosfor,
- $750\text{-}775^\circ\text{C}$, gedurende 3 uur; luchtverblazing 2 l/min, en elk kwartier wordt de inhoud geroerd.

Na inzetten van het reactiemengsel is duidelijk een reactie te zien omdat een (rustige) vlam uit het mengsel komt. De massa sintert tot een klont en deze is na een uur roosten in een vijzel fijn gemaakt, zie figuur 24. Bij verder roosten is de massa korrelig gebleven.

FIGUUR 24 ROOSTEN VAN DE FERROFOSFOR; INHOUD NA 1 UUR



De hoeveelheid geroosterd product wordt na de behandeling gemeten.

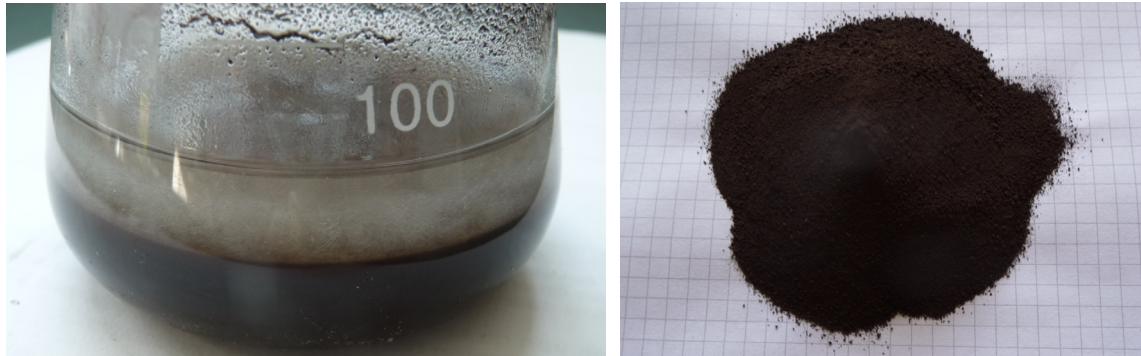
Voor en na de reactie is een totale massa in de kroes gemeten van 55,45 gram en 59,64 gram, een toename van 7,5%. De gewichtstoename volgens de verwachte reactie is 6,5 gram (+11,7%). Dit verschil is mogelijk gedeeltelijk te verklaren doordat ijzer niet in Fe_2O_3 (rood van kleur) is omgezet, maar in Fe_3O_4 en FeO en ijzersilicaten

Het materiaal heeft daarna duidelijk een reactie ondergaan: het bestaat uit zwart-grijs-bruin geklonterd poeder.

UITLOGING EN FILTRATIE

Het gehele reactiemengsel is na roosten met 100 ml water van 90°C geschud gedurende 15 min. Na afkoeling vormt zich een laag kristallen op het ijzerresidu. Het kristal lost op in eigen kristalwater tussen 30 en 35°C wat mogelijk duidt op $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Na aanvulling met nogmaals 100 ml water treedt geen kristalvorming meer op bij afkoeling. De pH van het extract is 11,0.

FIGUUR 25 FOSFAATEXTRACT EN IJZEROXIDERESIDU



De suspensie is vervolgens gefiltreerd waarna het residu nagespoeld is met in totaal 1,5 liter water. Dit water is lichtbruin troebel.

De samenstelling van het fosfaatextract en van het residu is in tabel 22 opgenomen.

OPLOSSEN VAN HET RESIDU

Na droging aan de lucht van het residu ziet het er onder de microscoop korrelig bruin-zwart uit. Er zijn geen deeltjes meer met metaalglans, hooguit enkele reflecterende puntjes. Het is gemakkelijk te malen en het wordt aangetrokken door een magneet. Vanwege de kleur kan verondersteld worden dat het ijzer niet als Fe_2O_3 (rood) aanwezig is, maar als Fe_3O_4 en/of FeO .

Er is 38,4 gram luchtdroog residu verzameld (met enig ijzerverlies in het spoelwater). Na droging op 105°C is het vochtgehalte bepaald op 3%. Het residu is vervolgens verhit op 400°C gedurende 1 uur, om eventueel aanwezige hydraten te ontleden. De massa-afname was slechts 1,4%. De uiteindelijke 'oogst' is 36,7 gram, zie figuur 25.

Teneinde zoveel mogelijk materiaal in oplossing te krijgen is een ruime overmaat zoutzuur 30% aangehouden.

Het filterresidu van 36,7 gram bevat 22,8 gram ijzer (afkomstig uit 30 gram ferrofosfor 76,1% Fe). Ingezet voor het oplossen zijn:

- 30 gram watervrij filterresidu
- 200 gram zoutzuur 30%

Het blijkt dat het residu maar gedeeltelijk in het zoutzuur oplost: er ontstaat na schudden en bezinken een donkerbruine vloeistof boven een volumineuze bezinklaag. Ook na langdurig verwarmen tot 60°C blijft de bezinklaag bestaan.

De bezinklaag is enkele malen gespoeld en gedecanteerd, gefiltreerd en gedroogd. De opbrengst is 11,81 gram. Gecorrigeerd voor de totaal ingezette hoeveelheid ferrofosfor is dit $11,81 \cdot 36,7/30,0 = 14,4$ gram.

TABEL 22 SAMENSTELLINGEN

SGS report SR-6320974.01.A01	Fosfaatextract 230 gram	Oplossing residu (in 30% HCl) 260 gram (berekend o.b.v. 36.7 gram residu)	Niet of slecht oplosbaar residu 14.4 gram XRF
Fe	6 mg/kg	63.000 mg/kg	65,3% Fe ₂ O ₃
P	17.300 mg/kg	135 mg/kg	4,7% P ₂ O ₅
Pb	<1 mg/kg	3 mg/kg	<0,1%
Zn	<1 mg/kg	8 mg/kg	<0,1%
Cu	nb	860 mg/kg	0,3% CuO
Si	530 mg/kg	nb	23,1% SiO ₂
Na	47.100 mg/kg	nb	<0,1%
CO ₂ (eigen analyse)	6.200 mg/kg	-	-
Ti	-	-	5,9% TiO ₂
Cr + Ni + Mn oxiden	-	-	0,8%

De metalenbalansen (Fe, Cu, Ti) zijn hier goed sluitend. Si wordt in de producten voor de helft teruggevonden en P het dubbele. Het ijzer is voor 72% opgelost. Het poeder is nog steeds magnetisch gevoelig.

BESCHOUWING VAN DE TEST:

Deze eerste soda-leach test levert veel informatie:

De natriumbalans bij uitloging is goed kloppend. De fosforbalans is niet sluitend, er wordt de dubbele hoeveelheid P in het extract gemeten dan vóór de reactie aanwezig, maar gesteld kan worden dat alle fosfor in oplossing gaat. Het extract bevat zeer weinig ijzer. Lood, zink en waarschijnlijk ook koper, lossen niet of nauwelijks op. Opvallend is dat silicium maar weinig mobiel wordt, slechts 3% van het Si in ferrofosfor.

De teruggerekende molverhoudingen in het extract zijn Na : PO₄ : CO₃ = 2,0 : 0,6 : 0,14 waarmee de samenstelling van het extract bij pH 11,0 kan worden gesteld op Na₃PO₄ en Na₂CO₃ in de molverhouding van ca. 4:1. Er kan ook worden gesteld dat het toegevoegde watervrije soda in een beperkte overmaat was. Via de carbonaatbalans blijkt 86% gereageerd.

Van het na het uitloggen achterblijvende ijzeroxide residu blijkt het oplossen ervan in geconcentreerd zoutzuur uitermate problematisch. Dit lijkt te maken te hebben met de omzettingen tijdens roosten. Het silicium is niet mobiel geworden en blijft achter in het residu. Onder de microscoop ziet het luchtgedroogde residu er uitermate amorf en 'gekit' uit, met witte, lichtbruine en grijs/zwarte fasen. Hier en daar wordt licht dat op een klein korreltje valt, zilver- en goudkleurig gereflecteerd. Er is een verwijzing gevonden dat deze oxidatiemethode kan leiden tot een kwartslaagje op ander materiaal waardoor dit afgeschermd is voor de inwerking van zuur.

Om dit nader te onderzoeken is het residu geanalyseerd met behulp van LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), SGS rapport SR-6326145.01.A01. De op het oog (microscoop) verschillende fasen (wit, lichtbruin en grijs/zwart) zijn hierbij apart te analyseren, zie figuur 26.

Er kan na deze analyse geen sprake meer zijn van 'fasen'. Silicium is als silicaat en kwarts overal aanwezig en is gekleurd door andere elementen in lage concentraties. Op specifieke plaatsen wordt titaan (oxide) gezien. Dit leidt tot de conclusie dat het moeilijk oplosbare

residu bestaat uit ijzersilicaten en mogelijk -titanaten, verder ingebed in en gekit door kwarts. Berekende volumina van ijzeroxide en kwarts + titaniumoxide zijn in de gevonden compositie ongeveer gelijk. Het is dan ook met alle informatie aannemelijk dat het ijzer door silicium- en titaniumoxide wordt geïmmobiliseerd en/of afgeschermd voor de inwerking van zuur.

GEPRODUCEERDE $FeCl_3$

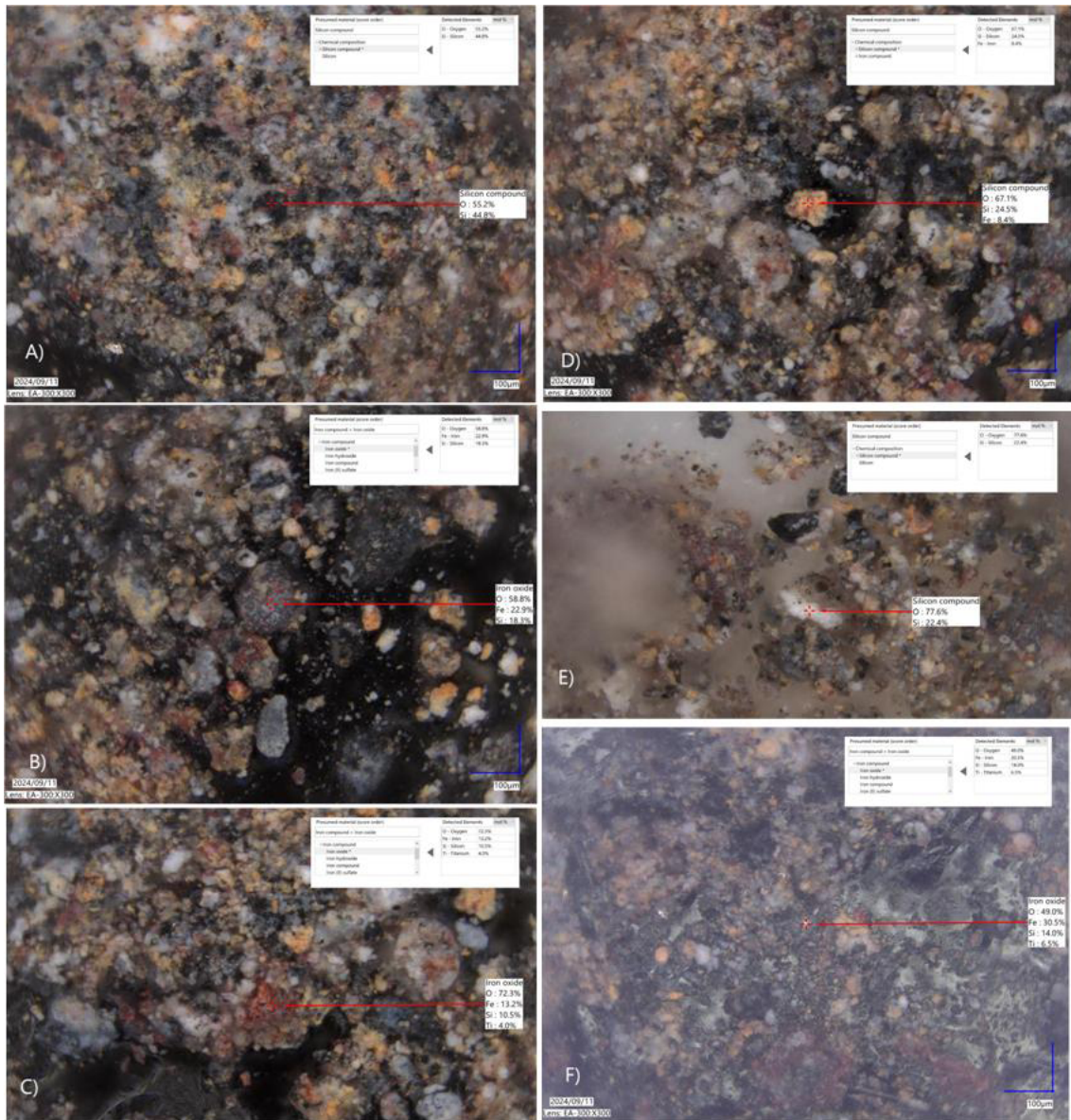
Het is de verwachting, ook vanuit de literatuur dat alle ijzeroxide in het uitgeloopte residu oplost in geconcentreerd zoutzuur. Dit is hier echter in beperkte mate gemeten. De ijzerchloride oplossing bevat 72% van de oorspronkelijk aanwezige Fe. Het overige ijzeroxide, en vrijwel alle silicium, bevinden zich in het niet oplosbare residu. Zink lost voor 70% op, lood voor 5%, koper lost voor 75% op.

SAMENGEVAT:

Het vrijmaken van fosfor uit ferfosfor verloopt met de soda-ash leach methode als verwacht. Het is een effectieve methode om ijzer en fosfor in ferfosfor van elkaar te scheiden. Het fosfor-product (natriumfosfaat) kan eventueel eenvoudig worden omgezet in calciumfosfaat dat weer als voeding van Spodofos kan dienen. Het P-rendement (naar witte fosfor) kan op deze wijze zeer hoog worden. Echter, als vervolgens het ijzerresidu moet worden opgelost in zoutzuur, wordt het negatieve effect van silicium in ferfosfor merkbaar: een significant deel van het ijzer wordt niet opgelost doordat het door kwarts en silicaten gedeeltelijk immobiel is gemaakt.

Met de toegevoegde hoeveelheid zoutzuur is een ijzerchloride verkregen met 6,3% Fe. Commercieel ijzerchloride bevat 40% $FeCl_3$, ofwel 13,8% Fe. Wanneer geen of aanzienlijk minder silicium in de ferfosfor aanwezig is, zal de gewenste concentratie ijzerchloride kunnen worden bereikt. De verontreinigingen die verwacht kunnen worden zijn: resterend $P-PO_4$, Pb, Zn en met name Cu op het niveau van 0,3%.

FIGUUR 26 LOKALE SAMENSTELLINGEN VAN ONOPLOSBAAR RESIDU; RESPECTIEVELIJK.EEN A) ZWART, B) BRUIN, C) BRUIN/ROOD, D) WIT, E) LICHTBRUIN EN F) REFLECTEREND DEELTJE (COMPOSITIES IN MOL%)



5

EVALUATIE VAN DE RESULTATEN

5.1 WITTE FOSFOR

De witte fosfor is het hoofdproduct en behoeft geen toepassingstesten. De te bereiken kwaliteit is wel punt van aandacht. In de TRL5 testopstelling is nog geen voorziening opgenomen om het fosforgas vóór condensatie te reinigen van stof en vluchtige bestanddelen uit de as. Hierdoor is de geproduceerde fosfor in zeer onzuivere vorm afgevangen. Witte fosfor van hoge kwaliteit is hieruit door destillatie gewonnen; de hoge kwaliteit kenmerkt zich door een vrijwel kleurloos voorkomen.

Wanneer stof- en vluchtige bestanddelen adequaat worden afgevangen, zoals in de volgende ontwikkelingsfasen beoogd, moet direct een witte fosfor afgetapt kunnen worden die na filtratie een goede kwaliteit bezit. De kwaliteit zal bepaald worden door het arseen in het slibas. Deze parameter zal vergelijkbaar zijn met conventionele witte fosfor met hogere arseenwaarden. Overige kwaliteitsparameters van conventionele witte fosfor zullen in het Spodofos-procedé niet of veel minder aan de orde zijn.

5.2 SLAK

De uitgevoerde tests en expertbeoordelingen bevestigen de bijzondere toepassingsmogelijkheden van de Spodofos-slak. De basistoepassing van de slak in de haalbaarheidsstudie [1], als fundatiegranulaat onder wegen, is achterhaald vanwege positieve resultaten en de grote afzetmogelijkheden van de slak in vuurvaste materialen en/of als gedeeltelijke cementvervanger.

Vanuit de testresultaten en de zeer positieve beoordelingen en verwachtingen van experts, heeft geëxpandeerde slak de beste vooruitzichten. Geëxpandeerde slak wordt gevormd bij zeer snel afkoelen waardoor deze geheel amorf en zeer volumineus is. Dit materiaal kan met hoge mate van waarschijnlijkheid worden toegepast als gedeeltelijke cementvervanger (zoals vlieg-as dat ook is) en het heeft goede mogelijkheden als isolatiegranulaat in de vuurvaste industrie.

Het afzetvolume naar cement is dermate groot, dat er wat slibas betreft, een veelvoud van de Nederlandse asproductie kan worden verwerkt. De lage CO₂-footprint van de materialen zijn dé driver voor de verwerkende industrieën om dergelijke materialen in hun producten te gebruiken. De slak is, ten opzichte van de slibas, tevens sterk gereduceerd in de zware metalen: alleen chroom blijft voor een kleiner deel achter. In de genoemde toepassingen is chroomoxide niet als vervuiling aan te merken vanwege de immobiliteit en ook de natuurlijke aanwezigheid ervan.

De andere route is het langzamer afkoelen van de slak waardoor een glasachtige en harde steen ontstaat. Deze vorm is in de vorige studie [1] als uitgangssituatie genomen, met als toepassingen fundatiemateriaal en granulaat voor vuurvaste materialen.

In de toepassing als fundatiegranulaat is de milieutechnische kwaliteit goed, maar er zijn geen additionele positieve civieltechnische eigenschappen: het vervangt grind en vertoont geen plaatwerking. De toepassing is evenwel altijd mogelijk.

In de toepassing als vuurvast granulaat zijn de testresultaten hoopvol. De slak vervangt dan materiaal dat gemijnd en op hoge temperatuur gebrand moet worden waardoor er een grote duurzaamheidswinst bereikt wordt. Dit geldt zowel voor de langzaam gestolde compacte slak als voor de snel gestolde geëxpandeerde slak. Omdat de geëxpandeerde slak in grote volumes in cement kan worden toegepast, ligt de productie in deze vorm voor de hand. Indien de slak in compacte vorm een duidelijk afzetkanaal in de vuurvast-industrie kan verwerven, is het daarom voor de volgende ontwikkelingsfasen een aandachtspunt, hoe de slak gedeeltelijk in de compacte vorm kan worden geproduceerd. Ook is in een later stadium de aggregaattoepassing in CAC te onderzoeken (zie 2.3.4).

Er zijn experimenten uitgevoerd met het smeltgieten van de slak zodat er enig inzicht verkregen wordt omtrent de haalbaarheid (moeilijkheidsgraad) van deze verwerking. De productie van vormgegeven bouwstoffen of vuurvast elementen is in principe mogelijk en het gevormde materiaal is zeer sterk. Er zal echter veel additionele handling vereist zijn. Het is voor een later stadium in de ontwikkeling van Spodofos of dit een vervolg krijgt.

5.3 FERROFOSFOR

Bij de aanmaak van het testmateriaal is, vanwege de nog niet optimale voorzieningen, een ferrofosfor verkregen met een lager fosfor- en een wat hoger siliciumgehalte dan verwacht. De fysische eigenschappen van dit materiaal blijken alle te voldoen aan de vereiste eigenschappen van 'dense medium agents', de in water gesuspendeerde stof voor scheiding/raffinage van metalen en ertsen op basis van dichtheid. De beoordeling van het gemalen ferrofosfor door een serviceprovider en grondstofleverancier op dit vlak is zeer positief. Mede gezien van de vervangingswaarde van het reguliere materiaal wordt een voldoende grote en wereldwijde markt voor deze toepassing voorzien, om ook hier, een meervoud van de Nederlandse slibas te kunnen verwerken. Als verontreinigingen bevat de ferrolegering lood, koper en nikkel. De legering is echter dermate inert dat deze niet merkbaar uitlogen.

Deze toepassing vereist nog veel testmateriaal en een intensieve praktijktesten.

Om hergebruik van grondstoffen uit de waterketen te realiseren, is de omzetting van ferrofosfor naar coagulant (ijzerchloride voor gebruik op de waterzuivering) een zeer wenselijke doelstelling. Er bestaat een route om dit te realiseren, waarbij tevens het fosfor in de ferrofosfor uiteindelijk een meeropbrengst van witte fosfor wordt.

Dit zg. soda-ash leach proces is bekend in de verwerking van ferrofosfor en is in dit onderzoek uitgevoerd. De omzetting van ijzer en fosfor naar ijzeroxiden en een fosfaat is eenvoudig. Het fosfaat is na uitloging en precipitatie terug te voeren naar de ingang van het Spodofosproces en wordt dan alsnog omgezet in witte fosfor. Vanwege een hoger siliciumgehalte in de ferrofosfor in deze studie zijn problemen ontstaan in het oplossen van de ijzeroxiden in geconcentreerd zoutzuur. Een significant deel van de ijzeroxiden lost niet op omdat siliciumoxiden of silicaten het ijzer immobiel maken.

Met deze kennis is met grote zekerheid een procesvoering te ontwikkelen die wel de gewenste resultaten oplevert. Dit gaat echter ten koste van de eenvoud van de Spodofos-procesvoering. Er komen meerdere nabewerkingsstappen bij en een aanzienlijke inkoop en verwerking van chemicaliën. De voornaamste onzekerheid is de aanwezigheid van met name koper in het ijzerchloride (0,33% Cu). Hoe hiermee omgegaan moet worden (toelaten, verwijderen, terugwinnen) valt buiten de scope van dit onderzoek.

In tabellen 34 en 35 is de massabalans opgenomen voor deze 'FeCl₃-route'.

In de toepassing van ferrofosfor in corrosiewerende coatings wordt een deel van zink vervangen. De testresultaten geven aan dat bij de beoogde vervanging van 30% vol zink door een gelijk volume ferrofosfor, de corrosiewerende eigenschappen te weinig instand worden gehouden. De verfproducent ziet daarom geen aanleiding om deze toepassing verder uit te werken.

De 'standaardtoepassing' van ferrofosfor in de staalindustrie is met Spodofos-ferrofosfor niet mogelijk, vanwege een laag P en een hoog Cu en Si gehalte.

5.4 ZWARE METALEN

De partitionering van de zware metalen in de slibas naar de drie productstromen is in dit onderzoek zeer duidelijk en ook redelijk volgens verwachting (zie ook tabel 10):

- In de slak blijft alleen enig van het chroom achter; overige zware metalen zijn sterk teruggebracht,
- In de ferrofosfor accumuleert koper, nikkel en restant chroom. Lood en cadmium gaan beide voor ca. 1/3 naar dit product,
- De overige zware metalen arseen, zink, cadmium, restant lood vervliegen en worden door de fosforgasstroom meegevoerd.

Wanneer de fosforgasstroom vóór condensatie adequaat wordt ontdaan van de meegevoerde zware metalen (arseen zal in geringe mate kunnen worden verwijderd), blijven er aanzienlijk schonere producten over dan de uitgangsstof slibas:

- De slak is uitermate laag in zware metalen, voldoet aan uitlogingsnormen,
- De ferrofosfor is een uitermate inerte (stabiele) legering; uitloging is niet vastgesteld,
- De fosfor zal vrijwel alleen arseen bevatten, op een niveau dat voor fosfor niet ongebruikelijk is.

Samen met de waardevolle toepassingen van deze producten zou voor elk de status 'einde afvalstof' haalbaar moeten zijn.

De afvang van de zware metalen uit de fosfor gasstroom zal een lood- en zinkrijk bijproduct opleveren. De basis van hiervan zal bestaan uit natrium en kalium. Deze stroom zal ca 3% van de slibas zijn (ca 30 kg/ton). Wanneer in de verdere ontwikkeling deze stroom daadwerkelijk afgevangen wordt kan de bestemming ervan worden onderzocht.

6

NIEUW BASISONTWERP EN BUSINESS CASE

6.1 BASISONTWERP

In STOWA 2021-57 [1] is het basisontwerp van de Spodofos-installatie uitgewerkt op basis van de berekende productsamenstellingen en de verwachtingen voor de markkans.

Met de resultaten van dit onderzoek en de marktvolumes en -prijzen die met de Spodofos-producten met grotere zekerheid te verwachten zijn, kan het ontwerp van de Spodofos-installatie beter worden vastgesteld.

Het gaat dan met name om de slak- en ferrofosfor toepassingen. Deze kunnen aanzienlijk hoogwaardiger worden ingezet dan in [1] voorzichtig werd aangenomen. Daarnaast kan worden verwacht dat de zware metalen in de producten geen rol meer spelen waardoor de status 'einde afvalstof' mogelijk in zicht kan komen waarbij de afvalstof slibas in (unieke) producten wordt omgezet.

De slak kan met hoge waarschijnlijkheid volledig worden ingezet als cementvervanger. Het marktvolume hiervoor is groter dan meerdere honderduizenden tonnen. Aangezien vliegas in steeds mindere mate beschikbaar komt en de CO₂-prijs van Spodofos-slak zeer laag is, zijn er geen problemen in de afzet te verwachten. De vervangingswaarde kan voorzichtig op die van vliegas worden gezet, met het voordeel van de duurzaamheid voorlopig bij de afnemer. De slagingskans voor deze toepassing wordt door een belangrijke marktpartij (Urban Mine) hoog ingeschat.

De ferrofosfor kan voor de eerst gebouwde Spodofos-installaties volledig worden ingezet als vervanger van ferrosilicium (15%) dat in scheidingstechnieken wordt ingezet. De toepasbaarheid wordt, vanwege de gelijkende eigenschappen en lagere prijs, hoog ingeschat door een internationale marktpeler.

Voor beide toepassingen is verder onderzoek noodzakelijk. De twee marktpartijen zijn enthousiast en hoopvol over de slagingskans. Aan de zijde van de ontwikkeling van Spodofos is het aandachtspunt om de kwaliteit van de twee materialen binnen te stellen marges te sturen.

In onderstaande tabel zijn de verschillen in producttoepassingen ten opzichte van het vorige ontwerp naast elkaar gezet.

TABEL 23 WIJZIGINGEN IN HET BASISONTWERP N.A.V. DEZE STUDIE

	Basisontwerp STOWA 2021-57	Geactualiseerd basisontwerp
Slak	Als grindvervanger voor fundatietoepassingen; waarde €10. Deeltoepassing: vuurvast granulaat; waarde €130.	Cementvervanger; waarde €40.
Ferrofosfor	Geen toepassing en waarde toegekend (€0)	Vervanger van ferrosilicium in dense medium separation; waarde 500.

Met deze twee producten kan de Spodofos-installatie simpel en compact blijven. Er is slechts een beperkte nabewerking van de producten nodig voordat zij kunnen worden afgezet. De deeltoepassing als isolerend granulaat in vuurvaste materialen wordt hier niet meegenomen. De revenuen blijven daarmee behoudend.

Het geproduceerde fosfor blijft dezelfde afzetkanalen houden: naar de chemische industrie.

De zware metalen zullen met enig stof en alkalimetalen uit de fosforstroom moeten worden afgevangen. Er zijn mogelijk kansen voor terugwinning van zink maar de toepassing blijft voorzichtigheidshalve: storten.

Gedurende de afgelopen ontwikkelingsfase is de keuze voor de aluminiumbron ook duidelijk geworden: er is voldoende aluminium beschikbaar dat wordt teruggewonnen uit de metaalfractie van de bodemassen van huisvuilverbranding. Hoewel dit nog moet worden aangetoond, is de verwachting dat dit aluminium efficiënter wordt gebruikt in Spodofos dan bij smelters.

6.2 BUSINESS CASE

Op basis van het aangepaste ontwerp is de business case scherper te prognostiseren. Dit wordt hier voor een verwerkingscapaciteit van 50 kton as uitgewerkt.

Uitgegaan wordt van dezelfde assamenstelling als in STOWA 2021-57 is gebruikt: het gewogen gemiddelde van SNB en HVC van bepaalde jaren. De bulksamenstelling is:

TABEL 24 STANDAARDSAMENSTELLING AS VOOR BUSINESS CASE

	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	overig
Gew%	22,9	13,9	2,8	6,8	16,4	4,2	21,9	11,1

Verschillen met de business case in rapport STOWA 2021-57 zijn:

- Het te gebruiken aluminium is uit nu uit de bodemas van huisvuilverbranding (was secundair aluminium van hogere kwaliteit). Het aluminiumgehalte is bijgesteld naar 88% (was 100%),
- De voorverhitting van as en aluminium wordt nu worst-case op 700°C gezet (was 600°C),
- Na droging met restwarmte is de eindverhitting van aluminium nu op inductieve wijze (was aardgas),
- Door optimalisatie en een overmaat van aluminium wordt verwacht (op basis van de uitgevoerde testen) dat de ferrofosforkwaliteit tot 5% P en een hoog siliciumgehalte kan worden geproduceerd (was 15% P),
- Het fosfor terugwinningsrendement wordt hierdoor bijna 10% hoger (94,1%),

- In verband met de productie van geëxpandeerde slak: geen slakkenbed maar een slakkenbad; dit geeft tevens de mogelijkheid om de warmte in de slak bij ca. 90°C te hergebruiken,
- Het te storten stofresidu blijkt een significant deel van de alkalimetalen uit de as te bevatten en wordt verhoogd van 10 naar 30 kg/ton as.

De in- en uitgaande materialen van deze beoogde situatie zijn, per ton vliegias:

- Aluminium 269 kg (€1.000/ton, 88% Al),
- Fosfor 94 kg (€3.650/ton),
- Slak 1026 kg (€40/ton),
- Ferrofosfor 119 kg (€500/ton),
- Stof (vnl. alkaliën), te storten 30 kg (€300/ton).

Het poorttarief van vliegias wordt hier gelijk gehouden aan die van 2021: €90.

De benodigde jaarlijkse hoeveelheden energie en hulpstoffen voor de procesvoering bedragen:

- Aardgas 1.200.000 m³ (gelijk door hogere temperatuur van alleen de as),
- Elektriciteit 6,8 GWh (meer dan verdubbeling door de inductieve aluminiumverhitting),
- Dieselolie 70.000 liter,
- Chemicaliën 75 ton.

De bijgestelde business case is een extrapolatie van de business case uit 2021. Voor de investeringskosten van de nieuwe configuratie zijn geen nieuwe (budget)offertes van de installatie opgevraagd, maar wordt een factor t.o.v. 2021 gehanteerd, evenals voor de kosten van verbruiksmiddelen etc.:

- De energie- en chemicaliënkosten worden hier 180% hoger aangehouden,
- Voor de investeringskosten wordt 130% van de investering 2021 gebruikt en verder verhoogd met de kosten voor de inductieve aluminiumverhitting (budgetopgave fabrikant 2023) en een raming voor het slakkenbad en de nabehandeling van ferrofosfor.

Op basis van de bovenstaande massabalans, materiaalprijzen, aanpassingen in de procesvoering, investerings- en exploitatiekosten wordt voor een installatie met een capaciteit van 50 kton vliegias (ca. 26M€ capex) de simpele terugverdiëntijd en het rendement op de investering:

TABEL 25

INDICATOREN BUSINESS CASE, 1^E ONTWERP EN GEACTUALISEERD (PRIJSPEIL MEDIO 2024).

	Basisontwerp STOWA 2021-57	Geactualiseerd basisontwerp
Terugverdiëntijd (jaren)	5,1	3,1
Interne rentabiliteit (10 jaar)	13%	30%

De business case wordt vanwege de hoogwaardige producttoepassingen aanzienlijk gunstiger. Hoewel nog niet in detail berekend, laat de uitermate lage terugverdiëntijd zien dat de gevoeligheid voor schaal- en investeringsgrootte een ondergeschikte rol speelt. De goede business case komt volledig tot stand door de unieke en hoogwaardige toepassingen van de producten fosfor, slak en ferrofosfor en de compacte procesvoering.

6.2.1 STABILITEIT VAN DE BUSINESS CASE

In de bedrijfsvoering is het ingekochte aluminium verreweg de hoogste kostenpost, ca €270 per ton slibas (prijsspeil medio 2024). Daartegenover staat dat de revenuen van fosfor hoger zijn, ca. €345 per ton slibas verwerkt. De gevoeligheid van de business case is daardoor het grootst voor deze beide prijzen. Dit behoeft een toelichting omdat beide markten niet algemeen bekend zijn.

Er zijn drie aspecten te benoemen die van invloed zijn op beide prijzen:

BESCHIKBAARHEID EN DUURZAAMHEID

Het marktvolume van secundair aluminium is in Europa ca. 6,0 Mton, waarvan 1 Mton wordt geëxporteerd naar de regio India [27]. Als alle Nederlandse slibas (per 2027 drie slibmonoverbranders, ca 85.000 ton) via Spodofos verwerkt zou gaan worden is de aluminiuminkoop ca. 20 kton ofwel 0,3% van de Europese markt. Spodofos zal daardoor de aluminiummarkt niet verstoren en de prijs zal blijven worden bepaald door de smelters.

Secundaire witte fosfor is nog niet op de markt beschikbaar maar is voor de fosforverwerkende industrie een belangrijke weg om te verduurzamen. Ook de afhankelijkheid van de enkele bestaande producenten speelt een rol. De fosfor uit Spodofos heeft als extra een aanzienlijk lagere CO₂-footprint dan de primaire witte fosfor (zie hoofdstuk 7). Dit is zeker ook een koopargument. Door de reguliere prijs van fosfor in de business case te hanteren, kan worden uitgegaan van een probleemloze afzet. De kwaliteit van de fosfor is nog punt van aandacht (par. 3.4.3).

ELEKTRICITEITSPRIJS

Zowel aluminium als witte fosfor zijn grondstoffen waarbij de elektriciteitskosten bij productie bepalend zijn voor de marktprijs. De energie-input is voor beide hoog en vergelijkbaar. Beide prijzen zullen daardoor met de energieprijzen meebewegen.

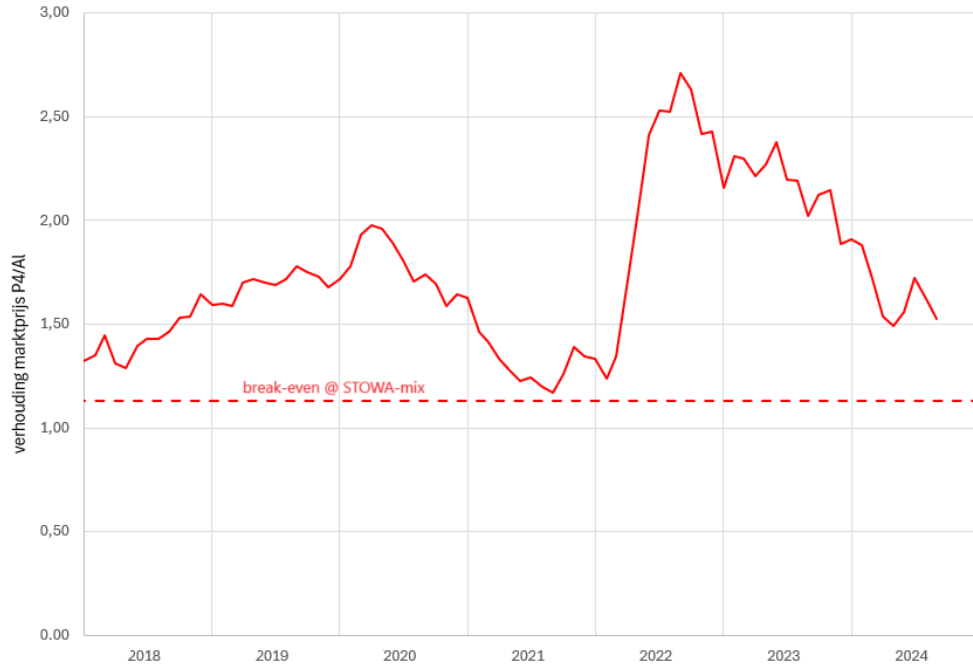
ECONOMISCHE STABILITEIT

Door de globale incidenten in 2020-2022 zijn grondstoffenprijzen in 2022 zeer volatiel geworden [28]. Na een aanvankelijke grote en snelle stijging, zijn de prijzen weer langzaam op een tussenliggend peil enigszins gestabiliseerd. Het effect van bewegingen van de grondstoffenprijzen op de Spodofos business case kan worden weergegeven met de verhouding van de fosforprijs tot de aluminiumprijs. Dit is voor de laatste 6 jaar in figuur 27 uitgewerkt. Weergegeven is de prijs van witte fosfor, in verhouding tot de prijs van primair aluminium op de London Metal Exchange (LME).

De prijzen van de verschillende kwaliteiten secundair aluminium volgen de LME-prijs als een percentage daarvan. Met de voor de Stowa-mix slibas benodigde hoeveelheid aluminium (uit huisvuilverbranding), het daarbij gehanteerde percentage van de LME en de hoeveelheid geproduceerde fosfor, worden de fosforopbrengsten gelijk aan de aluminiumkosten (break-even) bij een verhouding van 113%. Het historische niveau van de P4/Al-verhouding ligt op ca. 120%.

FIGUUR 27

PRIJSVERHOUDING WITTE FOSFOR / PRIMAIR ALUMINIUM (LME) RONDOM DE GRONDSTOFFENSCHAARSTE IN 2022



De terugverdiertijd op het laagste punt deze periode (2021), op het investerings- en grondstof prijsniveau van 2021, is 4,0 jaar en de interne rentabiliteit (10 jaar) bedraagt 21%.

De hoeveelheid benodigde grondstoffen fosfaaterts en bauxiet per ton eindproduct en ook het aandeel hiervan in de prijs van het eindproduct, is vergelijkbaar. De bauxietprijs is echter aanzienlijk stabiel (+30% in de afgelopen 10 jaar) dan de prijs van fosfaaterts (piekbeweging tot 300%). Hiermee kan verwacht worden, en dat laat de grafiek voor 2022 zien, dat dit oprijvend werkt in de P4/Al-prijsverhouding. Dit mechanisme is 'veilig' (voordelig) voor de business case van Spodofos.

Als laatste zijn er opties om de aluminiumkosten nog significant te verlagen door ook aluminiumstromen toe te passen, die bij smelters een zeer laag rendement hebben. Deze optimalisatie is niet in de business case meegenomen en is evenmin verwerkt in de break-even verhouding.

Er zal geen garantie mogelijk zijn dat de fosfor-aluminium prijsverhouding op een bepaald moment voor Spodofos negatief uitpakt. De bovenstaande overwegingen, historie en optimalisatiemogelijkheden geven aan dat dit niet waarschijnlijk is. Het omgekeerde effect, dat de business case positief uitpakt, is waarschijnlijker.

7

LCA

Dit hoofdstuk bevat het integrale CE Delft rapport *Klimaatimpact Spodofos, Update 2024*, publicatienummer 24.240402.

SAMENVATTING

Spodofos is een nieuwe technologie waarmee witte fosfor kan worden teruggewonnen uit de assen van rioolwaterzuiveringsslib met behulp van aluminium. Naast witte fosfor worden ook slakken en ferrofosfor geproduceerd. Deze bijproducten kunnen (na eventuele opwerking) ook nuttig toegepast worden. Spodofos wordt ontwikkeld door ThermusP.

CE Delft heeft de klimaatimpact bepaald van het Spodofos-proces. De analyse laat zien dat de verwerking van 1 ton slibas met Spodofos een klimaatimpact heeft van ongeveer -1,4 ton CO₂-eq. Dit komt doordat de producten uit het Spodofos-proces, met name de fosfor, conventionele producten vervangen. Daarnaast hebben alle producten uit het Spodofos-proces een lagere klimaatimpact dan de conventionele producten die ze kunnen vervangen.

METHODE

De klimaatimpact van het Spodofos-proces is bepaald met een levenscyclusanalyse (LCA). Dit is een ex ante LCA, aangezien het proces nog niet grootschalig operationeel is.

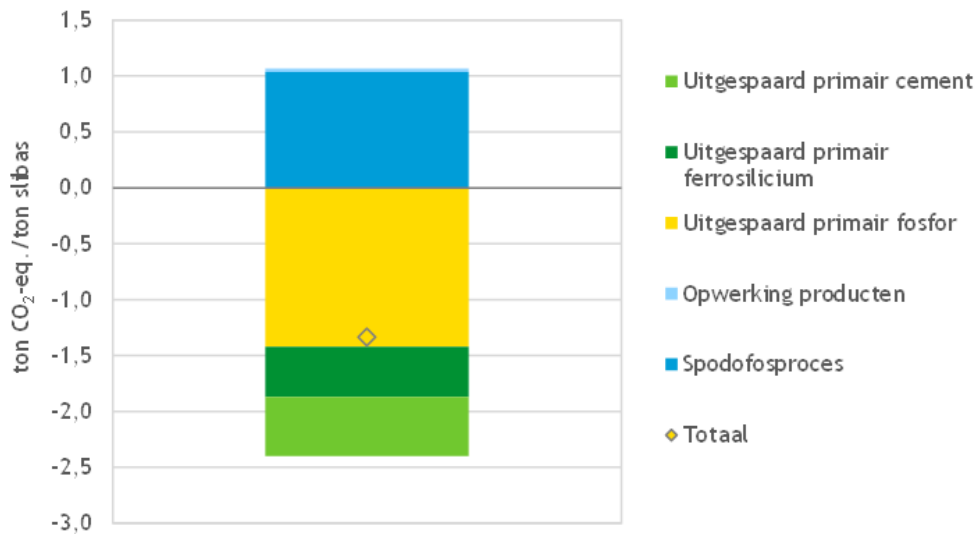
De LCA is uitgevoerd vanuit twee perspectieven, die verschillende vragen beantwoorden:

- Afvalperspectief: wat is de klimaatimpact van de verwerking van slibas met het Spodofos-proces?
- Productperspectief: wat is de klimaatimpact van de producten (fosfor, ferrofosfor en slak) die met het Spodofos-proces geproduceerd worden?

De LCA is gebaseerd op Spodofos-procesdata aangeleverd door ThermusP. Deze is afkomstig van metingen en berekeningen op basis van proefnemingen en representatief voor het proces met een verwerkingscapaciteit van 50 kton slibas per jaar.

RESULTATEN EN CONCLUSIES

FIGUUR 28 KLIMAATIMPACT VAN HET VERWERKEN VAN 1 TON SLIBAS MET HET SPODOFOS-PROCES, TON CO₂-EQ./TON SLIBAS



AFVALPERSPECTIEF

Figuur 28 geeft de klimaatimpact weer van de verwerking van 1 ton slibas met het Spodofos-proces. De netto klimaatimpact van het Spodofos-proces komt uit op ongeveer -1,4 ton CO₂-eq. per ton slibas. De negatieve klimaatimpact betekent dat er door het Spodofos-proces netto uitstoot van broeikasgassen vermeden wordt. Dit komt doordat het credit voor vermeden primaire productie groter is dan de klimaatimpact van het Spodofos-proces zelf. De klimaatimpact van het Spodofos-proces zelf is ongeveer 1,0 ton CO₂-eq./ton slibas (donkerblauwe balk). Dit komt met name door het gebruik van (secundair) aluminium.

PRODUCTPERSPECTIEF

Tabel 26 geeft de klimaatimpact weer van de drie producten uit Spodofos bij verschillende toepassingen en van de referentieproducten die vervangen worden. De klimaatimpact van de producten is bepaald door de klimaatimpact van het Spodofos-proces door middel van economische allocatie over de drie producten te verdelen.

Bij vrijwel alle toepassingen van de drie producten ligt de klimaatimpact lager dan de klimaatimpact van het referentieproduct. Alleen bij slak dat wordt ingezet als vuurvast isolatiemateriaal is de klimaatimpact vergelijkbaar met de referentie.

TABEL 26 KLIMAATIMPACT VAN DE PRODUCTEN UIT HET SPODOFOS-PROCES BIJ VERSCHILLENDE TOEPASSINGEN, EN DE KLIMAATIMPACT VAN DE REFERENTIEPRODUCTEN, IN TON CO₂-EQ./TON

Product	Toepassing	Klimaatimpact product		Klimaatimpact referentieproduct
		Maximaal ^a	Minimaal ^a	
Fosfor	Vervangen primaire fosfor	8,5	4,4	15,1
Ferrofosfor	Hogedichtheidsmedium	1,2	0,7	3,8
	FeCl ₃ coagulant	0,9	0,7	2,0
Slak	Cementvervanger	0,12	0,10	0,5
	Vuurvast granulaat	0,25	0,21	0,5
	Vuurvast isolatiemateriaal	0,51	0,45	0,5

a) De berekende klimaatimpact hangt af van de aangenomen economische waarde van alle outputs uit het proces (economische allocatie). We geven hier de hoogste en laagste waarden.

DISCUSSIE

Deze studie kent een aantal aannames en beperkingen:

- Deze studie betreft een ex ante LCA van het Spodofos-proces omdat het proces nog niet op industriële schaal operationeel is. De procesdata voor de verwachte bedrijfsvoering bij de verwerking van 50 kton slibas is met name gebaseerd op proeven op labschaal/TRL5 bij de verwerking van 10 kg slibas. We raden aan de analyse nogmaals uit te voeren wanneer gegevens van het opgeschaalde proces beschikbaar zijn.
- Spodofos maakt gebruik van secundair aluminium uit bodemassen. We berekenen de klimaatimpact hiervan met behulp van de Circular Footprint Formula (CFF) uit de Product Environmental Footprint methode van de EU. De CFF heeft als voordeel dat er voor alle partijen in de keten een sterke stimulans is om materiaal zo hoogwaardig mogelijk beschikbaar te houden/maken voor volgende levenscycli. Dit is daarmee een conservatieve en (gezien de ontwikkelingen van de LCA-methodologie in Europa) robuuste manier om de klimaatimpact van secundair aluminium te berekenen.
- In de analyse vanuit productperspectief wordt economische allocatie toegepast om de klimaatimpact van het Spodofos-proces te verdelen over de drie producten. Aangezien de economische waarde van de producten kan variëren, dienen de werkelijke prijzen van de co-producten gemonitord te worden als Spodofos operationeel wordt.

7.1 INLEIDING

7.1.1 AANLEIDING

Spodofos is een nieuwe technologie waarmee witte fosfor kan worden teruggewonnen uit de assen van rioolwaterzuiveringsslib met behulp van aluminium. Naast witte fosfor worden ook slakken en ferrosfosfor geproduceerd. Deze bijproducten kunnen (na eventuele opwerking) ook nuttig toegepast worden. ThermusP is het bedrijf achter de ontwikkeling van het Spodofos-proces.

In 2021 heeft CE Delft een milieuanalyse uitgevoerd van het Spodofos-proces. De analyse is verwerkt in een STOWA-rapport over het Spodofos-proces (CE Delft, 2021a). In de tussentijd is de ontwikkeling van het Spodofos-proces verdergegaan. Er is inmiddels nauwkeurigere procesdata beschikbaar en ThermusP heeft meer inzicht in de mogelijke toepassingen van de bijproducten.

In dit rapport voeren we een ex ante levenscyclusanalyse (LCA) uit om de klimaatimpact van het Spodofos-proces te bepalen. We analyseren het proces vanuit zowel afval- als productperspectief. Voor de analyse maken we gebruik van procesdata afkomstig van metingen en berekeningen op basis van proefnemingen voor het proces met een verwerkingscapaciteit van 50 kton slibas per jaar.

De belangrijkste wijzigingen in de analyse en resultaten ten opzichte van de milieuanalyse van het Spodofos-proces uit 2021 zijn:

- De nieuwe procesdata is verwerkt in het LCA-model. De grootste veranderingen in de procesdata zijn de hogere input aan aluminium, de hogere output van fosfor en ferrosfosfor en het gebruik van elektriciteit in plaats van aardgas bij het voorbereiden van het aluminium,
- De klimaatimpact van de aluminiuminput is op een andere, conservatievere manier berekend. Deze nieuwe methode is meer in lijn met de nieuwste inzichten over LCA-methodes op EU-niveau. In de analyse uit 2021 werd aangenomen dat post-consumer aluminium

uit bodemassen vrijwel geen milieu-impact had. In deze studie is alleen de klimaatimpact van het proces waarmee aluminium uit bodemas wordt teruggewonnen meegenomen. Voor het aluminium zelf werd aangenomen dat deze milieukundig ‘gratis’ was, oftewel beschikbaar zonder klimaatimpact,

- In de huidige analyse gebruiken we de principes uit de Europese Circular Footprint Formula om de impact van het aluminium te berekenen. Hierdoor heeft secundair aluminium een hogere klimaatimpact. In deze formule wordt ook meegewogen dat het aluminium in het Spodofos-proces wordt omgezet in aluminiumoxide en niet meer direct als aluminium te recyclen is,
- We kijken naar andere toepassingen van ferrosilicium en slak,
- De milieukundige achtergronddata zijn geüpdatet. Hierdoor is de klimaatimpact van sommige processen hoger geworden (bijvoorbeeld primaire witte fosfor productie) en van sommige processen lager geworden (bijvoorbeeld elektriciteitsproductie).

De analyse uit 2021 bestond uit twee onderdelen: een analyse van de klimaatimpact en een schaarste analyse. In dit rapport analyseren we alleen de klimaatimpact.

7.1.2 LEESWIJZER

Dit hoofdstuk bevat de volgende onderdelen:

- Hoofdstuk 7.2: geeft een beschrijving van de methodologie die we gebruikt hebben. Onder andere het doel, de afbakening, de functionele eenheid en allocatie komen hier aan bod.
- Hoofdstuk 7.3: bevat een overzicht van de gebruikte data en details over de modellering. Ook wordt beschreven hoe de klimaatimpact van secundair aluminium bepaald is.
- Hoofdstuk 7.4: hierin worden de resultaten weergegeven en beschreven, zowel van de analyse vanuit afvalperspectief als van de analyse vanuit productperspectief.
- Hoofdstuk 7.5: hierin gaan we in op de conclusies en beperkingen van deze studie.
- Bijlage: data-inventarisatie van de aanvullende analyse van de alternatieve FeCl₃-route van het Spodofos-proces.

7.2 METHODE

In dit hoofdstuk beschrijven we het doel, de functionele eenheid, de afbakening, allocatie, de dataverzameling en modellering van deze LCA-studie.

7.2.1 DOEL

Het doel van deze studie is het bepalen van de klimaatimpact van het Spodofos-proces door middel van een levenscyclusanalyse (LCA). De LCA is uitgevoerd conform de ISO-standaarden 14040 en 14044.

We bepalen de klimaatimpact vanuit twee perspectieven:

- Afvalperspectief: wat is de klimaatimpact van de verwerking van slibas met het Spodofos-proces? De resultaten van deze analyse kunnen gebruikt worden om te bepalen of de Spodofos-technologie een voordeel biedt op het gebied van klimaatimpact ten opzichte van andere verwerkingsmethoden van slibas,
- Productperspectief: wat is de klimaatimpact van de producten die met het Spodofos-proces geproduceerd worden? De resultaten van deze analyse geven aan hoe de producten zich verhouden tot andere, conventionele productieroutes.

Tabel 27 geeft een samenvatting van de scope van de analyse en de verschillen daarin tussen het afvalperspectief en productperspectief.

TABEL 27

SAMENVATTING SCOPE

	Afvalperspectief	Productperspectief
Functionele eenheid	Verwerking van 1 t slibas	Productie van 1 t fosfor, 1 t ferrofosfor of 1 t slak
Geografisch	Nederland	
Temporeel	2024	
Technologisch	Verwerkingscapaciteit van 50 kt slibas per jaar	
Modellering	Slibas: cut-off (geen milieu-impact) Aluminium: PEF CFF, zie paragraaf 7.3.3 Rest: Ecoinvent, CE Delft	
Multifunctionaliteit	Naast slibverwerking (hoofdfunctie) worden fosfor, ferrofosfor en slak geproduceerd. Credits berekend voor vermeden conventionele productie van fosfor, ferrofosfor en slak	Fosfor, ferrofosfor en slak zijn co-producten. Economische allocatie is toegepast om de klimaatimpact te verdelen. Allocatiefactor op basis van economische waarde bij verschillende toepassingen
Indicator	Klimaatimpact	
Aanvullende analyses	1. Alternatieve toepassingen ferrofosfor en slak 2. Duurzame elektriciteit 3. Warmteterugwinning 4. Samenstelling aluminium	N.v.t.

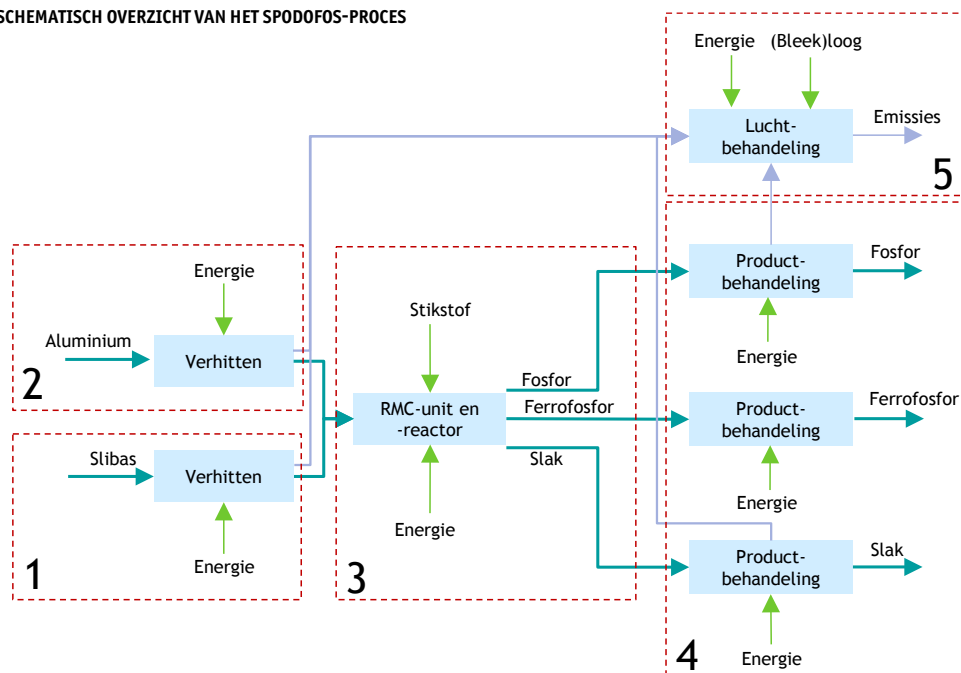
Verdere toepassingen van de producten uit het Spodofos-proces vallen buiten scope van deze analyse.

7.2.2 TECHNOLOGIEBESCHRIJVING

In het Spodofos-proces wordt met behulp van aluminium fosfor teruggewonnen uit slibas. Bijproducten zijn ferrofosfor en slak. Het proces kan onderverdeeld worden in vijf subprocessen, zoals weergegeven in Figuur 29. We gaan in deze analyse uit van een verwerkingscapaciteit van 50 kton slibas per jaar. Per ton slibas wordt 94 kg fosfor, 119 kg ferrofosfor en 1.024 kg slak geproduceerd.

FIGUUR 29

SCHEMATISCH OVERZICHT VAN HET SPODOFOS-PROCES



1. Voorbewerken slibas
Voordat de slibas met het aluminium gemengd wordt, wordt het verhit tot een temperatuur van (maximaal) 700°C.
2. Voorbewerken aluminium
In het Spodofos-proces wordt aluminium gebruikt om de fosfor terug te winnen. ThermusP gaat uit van het gebruik van aluminium teruggewonnen uit bodemassen afkomstig van afvalverbranding.
Afhankelijk van onder andere de fosforconcentratie in de slibas wordt een bepaalde hoeveelheid aluminium toegevoegd. Het aluminium wordt verhit tot een temperatuur van ongeveer 700°C.
3. RMC-unit en -reactor
In de ReactieMix Conditioneer (RMC)-unit worden de juiste hoeveelheden as en aluminium samengebracht en wordt het aluminium gedispergeerd in de as.
Het reactiemengsel van de aluminium en as wordt gedoseerd in de reactor via een doseerbuffer. De doseerbuffer wordt met behulp van stikstof op lichte overdruk gehouden ten opzichte van de reactor. In de reactor vindt de reactie plaats waarbij fosforgas, vloeibare slak en vloeibaar ferrosfosfor ontstaan, zonder toevoeging van externe energie.
4. Productbehandeling
Via een scheidingsvat vloeit de ferrosfosfor naar de gietmallen en de slak naar het slakkenbad. De slak koelt af en wordt bij hoge temperatuur met water geschrokken waardoor het snel stolt naar geëxpandeerde vorm.
Het fosforgas wordt gecondenseerd tot vloeibaar fosfor, dat, na filtratie in een tank onder een laag water wordt opgeslagen.
5. Lucht- en afvalbehandeling
In het proces ontstaan drie luchtstromen die behandeld moeten worden. De rookgassen van de as- en aluminiumverhitters worden ontdaan van stof en enkele vervluchtigde bestanddelen. Met een bleekloogwassing wordt fosfor uit de niet-condenseerbare gassen in de fosforcondensatie en de ademlucht van de opslagen gewassen. Tot slot wordt de ventilatielucht uit de slakbewerking met een alkalische scrubber van waterstofsulfide ontdaan.

7.2.3 AFBAKENING

7.2.3.1 SYSTEEMGRENZEN EN FUNCTIONELE EENHEID

Het Spodofos-proces wordt vanuit twee perspectieven geanalyseerd: een afvalperspectief (de verwerking van slibas met Spodofos) en een productperspectief (de productie van verschillende producten met Spodofos). De twee perspectieven hebben verschillende systeemgrenzen en functionele eenheden. Deze worden hieronder per perspectief besproken.

AFVALPERSPECTIEF

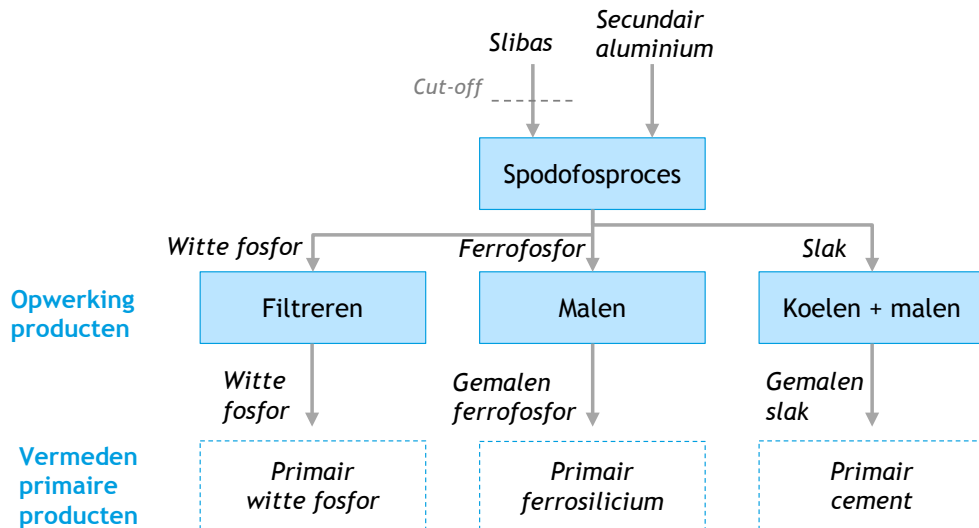
Figuur 30 geeft de systeemgrenzen weer van de basisanalyse vanuit het afvalperspectief. Naast de basisanalyse voeren we ook een aanvullende analyse uit waarin we kijken naar alternatieve toepassingen van de producten uit het Spodofos-proces. Zie Paragraaf 7.2.5. De functionele eenheid van deze analyse is: de verwerking van 1 ton slibas.

Het startpunt van de analyse is slibas afkomstig uit de verbranding van zuiveringsslib. Voor de samenstelling van de slibas die in het Spodofos-proces verwerkt wordt, gaan we uit van

een gewogen gemiddelde van SNB- en HVC-verbrandingsassen. Deze as bevat 10,1% fosfor. Slibas is een afvalproduct en wordt toegepast als vulstof in zoutmijnen. De processtappen om tot de slibas te komen vallen daarom buiten de scope van deze analyse en de klimaatimpact hiervan wordt dus niet meegenomen.

Het Spodofos-proces produceert witte fosfor, ferrofosfor en slak uit de slibas en aluminium. Voor het afvalperspectief is, op basis van de afzetmogelijkheden en -prijzen, ervoor gekozen dat deze producten de primaire productie van witte fosfor, ferrosilicium (15%) en cement vervangen (substitutiemethode).

FIGUUR 30 **SYSTEEMGRENZEN VAN DE ANALYSE VANUIT AFVALPERSPECTIEF**



PRODUCTPERSPECTIEF

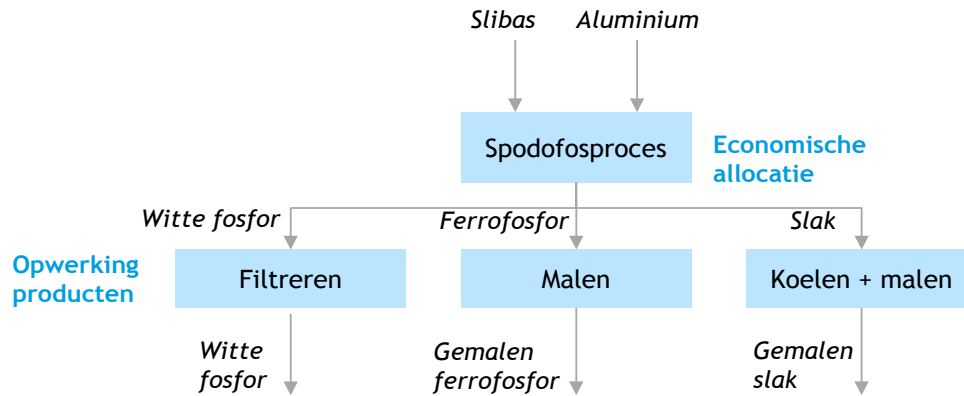
Figuur 31 geeft de systeemgrenzen weer van de analyse vanuit productperspectief. De functionele eenheid van deze analyse is: de productie van 1 ton witte fosfor, 1 ton ferrofosfor of 1 ton slak.

Ook van deze analyse is het startpunt slibas afkomstig uit de verbranding van zuiveringsslib met 10,1% fosfor. De processtappen om tot de slibas te komen vallen buiten de scope van deze analyse en de klimaatimpact hiervan wordt dus niet meegenomen.

Het Spodofos-proces produceert witte fosfor, ferrofosfor en slak uit de slibas en aluminium. We passen economische allocatie toe om de klimaatimpact van het Spodofos-proces te verdelen over de drie producten. Vervolgens wordt de klimaatimpact van de opwerkingsstap daar nog bij opgeteld. De economische waarde van de producten hangt af van de toepassing en het product dat ze vervangen.

In de productperspectiefanalyse wordt de klimaatimpact van de producten uit het Spodofos-proces vergeleken met de klimaatimpact van primaire producten die ze vervangen.

FIGUUR 31 SYSTEEMGRENZEN VAN DE ANALYSE VANUIT PRODUCTPERSPECTIEF



We kijken in de productperspectiefanalyse naar verschillende toepassingen van de drie producten uit het Spodofos-proces. Tabel 28 geeft weer hoe die verschillende toepassingen gecombineerd worden en de prijs die het product bij die toepassing heeft.

TABEL 28 COMBINATIES VAN PRODUCTTOEPASSINGEN IN DE ANALYSE VANUIT PRODUCTPERSPECTIEF

Analyse	Product	Vermeden product	Prijs product (€/ton)	Allocatiefactor
Basisanalyse	Witte fosfor	Witte fosfor	3.650	79%
	Ferrofosfor	Ferrosilicium (15%)	500	12%
	Slak	Cement	40	9%
Aanvullend ferrofosfor	Witte fosfor	Witte fosfor	3.650	65%
	Ferrofosfor	FeCl ₃	230	27%
	Slak	Cement	40	7%
Aanvullend slak	Witte fosfor	Witte fosfor	3.650	66%
	Ferrofosfor	Ferrosilicium (15%)	500	10%
	Slak	Chamotte (granulaat)	130	23%
Aanvullend slak	Witte fosfor	Witte fosfor	3.650	44%
	Ferrofosfor	Ferrosilicium (15%)	500	7%
	Slak	Chamotte (isolatie)	400	49%

De productie van kapitaalgoederen, zoals de procesinstallaties zelf, wordt niet meegenomen in de analyse. Dit is gebruikelijk in LCA's van industriële processen, omdat de milieu-impact van kapitaalgoederen doorgaans zeer klein is ten opzichte van andere factoren (energiegebruik, hulpmiddelen).

De allocatiefactor is de fractie van de opbrengst van het product ten opzichte van de gesommeerde opbrengsten van alle producten per ton slibas.

7.2.3.2 GEOGRAFISCHE, TECHNOLOGISCHE EN TIJDSAFBAKENING

In de analyse gebruiken we de volgende geografische locatie en tijdsafbakening:

- Geografische locatie: We kijken naar de verwerking van slibas met het Spodofos-proces in Nederland. Dit betekent dat we uitgaan van de Nederlandse elektriciteitsmix en laagcalorisch aardgas. Voor de vermeden producten gaan we uit van gemiddelde Europese of globale productieprocessen.
- Technologische afbakening: De procesdata is van toepassing op een Spodofos-installatie met een verwerkingscapaciteit van 50 kton slibas (met 10,1% fosfor) per jaar.
- Tijdsafbakening: De analyse richt zich op de klimaatimpact van slibasverwerking rond 2024. De klimaatimpact van de achterliggende processen, zoals elektriciteitsproductie, is bepaald voor deze periode. Toekomstige veranderingen in de achterliggende systemen kunnen ervoor zorgen dat de klimaatimpact zoals deze nu berekend is, dan niet meer up-to-date is.

7.2.4 DATA EN MODELLERING

De gebruikte gegevens zijn verkregen van ThermusP en gebaseerd op literatuur. ThermusP heeft de procesdata bepaald op basis van testen op TRL-niveau 5 en berekeningen. In het tekstkader hieronder staat een toelichting van ThermusP op de bepaling van de procesdata.

Toelichting ThermusP op de procesdata

De gehanteerde procesdata zijn gebaseerd op de massabalans die afgeleid is uit de experimenten in TRL5. Gezien de sterke verbetering, zonder enige vorm van optimalisatie, van het fosforgehalte in de ferrofosfor ten opzichte van ferrofosfor uit traditionele ovens, is de massabalans getuned op een haalbaar geacht fosforgehalte van 5% bij een hoger siliciumgehalte. De overige procesdata zijn in lijn met de berekeningen in de haalbaarheidsstudie STOWA 2021-57 met enkele wijzigingen: gebruik van een lagere kwaliteit aluminium, gebruik van de maximale voorverhittingstemperatuur (700°C in plaats van 600°C), inductieve verhitting van het aluminium en stolling van de slak in een slakkenbad. De warmte-inhoud van gesmolten slak op de reactietemperatuur is experimenteel door afkoeling in een waterbad bepaald.

De gebruikte procesdata is te vinden in Hoofdstuk 7.3.

Voor de meeste milieukundige achtergronddata hebben we de LCA-database ecoinvent (Versie 3.10) gebruikt. Daarnaast is voor sommige achtergrondprocessen gebruik gemaakt van datasets ontwikkeld door CE Delft.

De processen zijn gemodelleerd in de LCA-software SimaPro (Versie 9.6). In SimaPro wordt de voorgronddata over het Spodofos-proces gekoppeld aan de milieukundige achtergronddata. De klimaatimpact is berekend met de IPCC 2021 GWP100-methode (Versie 1.03).

7.2.5 AANVULLENDE ANALYSES

Naast de basisanalyses vanuit afvalperspectief en productperspectief bevat de studie ook een aantal aanvullende analyses. Deze zijn alleen uitgevoerd voor het afvalperspectief. Het gaat om de volgende aanvullende analyses:

- **Alternatieve toepassingen:** De ferrofosfor en slak uit het Spodofos-proces kunnen verschillende primaire producten vervangen. In deze aanvullende analyse kijken we naar de klimaatimpact van het Spodofos-proces bij het toepassen van slak in vuurvast granulaat, waarbij gebrande chamotte vervangen wordt.
- **Duurzame elektriciteit:** Het is mogelijk om het Spodofos-proces volledig te elektrificeren. Voor het voorbereiden van de slibas wordt dan gebruik gemaakt van elektriciteit in plaats van aardgas. Daarnaast gaan we er in deze aanvullende analyse van uit dat alle elektriciteit die in het Spodofos-proces gebruikt wordt hernieuwbaar is.
- **Warmteterugwinning:** Bij het afkoelen van de slak kan warmte worden teruggewonnen. Het gaat om 2.340 MJ warmte per ton slibas. In deze aanvullende analyse kijken we naar het effect op de klimaatimpact als deze warmte nuttig kan worden toegepast en daarmee de verbranding van aardgas vervangt. We nemen aan dat er bij transport van de warmte nog 25% verlies optreedt.
- **Samenstelling aluminium:** In de basisanalyse gaan we uit van de input van secundaire aluminium uit bodemas met een aluminiumgehalte van 88%. Het is technisch mogelijk om laagwaardig aluminium uit bodemas met een aluminiumgehalte van 20% bij te mengen en hiermee een deel van het hoogwaardigere secundaire aluminium te vervangen. In deze aanvullende analyse kijken we naar het effect van het toepassen van 20% laagwaardig secundair aluminium (met een aluminiumgehalte van 20%) en 80% hoogwaardig secundair aluminium (met een aluminiumgehalte van 88%). We nemen aan dat het laagwaardige aluminium een afvalproduct is en dus vrijwel geen economische waarde heeft.

De resultaten worden besproken in Paragraaf 7.4.1.2 tot 7.4.1.5.

7.3 INVENTARISATIE

7.3.1 PROCESDATA BASISANALYSE

In Tabel 29 zijn alle gegevens voor het Spodofos-proces samengevat. Hierbij kan opgemerkt worden dat de gebruikte data gebaseerd is op proeven en berekeningen en dus minder zeker zijn dan data voor een operationele fabriek.

TABEL 29 DATAINVENTARISATIE VAN HET SPODOFOS-PROCES, PER TON SLIBAS

	Eenheid	Hoeveelheid	Opmerkingen en modellering Ecoinvent-processen in cursief
Voorbewerking slibas			
Slibas	kg	1.000	Geen klimaatimpact
Elektriciteit	kWh	5,1	Gemiddelde Nederlandse elektriciteitsmix in 2022 (CE Delft, 2023)
Aardgas	Nm ³	24	Productie: Natural gas, high pressure {NL} market for Verbranding: 1,78 kg CO ₂ /Nm ³ (RVO, 2024)
Voorbewerking aluminium			
Aluminium	kg	269	Input is secundair aluminium met een aluminiumgehalte van 88%. De hoeveelheid puur aluminium is dus 237 kg. 20% Aluminium scrap, post-consumer, prepared for melting {RER} treatment of aluminium scrap, post-consumer, by collecting, sorting, cleaning, pressing 39% Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA} market for Zie Paragraaf 7.3.2 voor toelichting
Elektriciteit	kWh	87	Zie voorbewerking slibas
RMC-unit en -reactor			
Stikstof	kg	2	Nitrogen, atmospheric en 0,21 kWh elektriciteit/kg N voor de productie (Parker Hannifin Corporation, 2013)
Elektriciteit	kWh	28	Zie voorbewerking slibas
Productbehandeling			
Elektriciteit	kWh	2	Zie voorbewerking slibas
Slakbehandeling	kg	1.026	SBK Breken steenachtig MRPI (NMD 3.9), de klimaatimpact is 0,0015 kg CO ₂ -eq./kg
Dieselolie	ltr	1,4	Diesel, burned in building machine {GLO} market for Stookwaarde: 43,2 MJ/kg (RVO, 2024); Dichtheid: 0,84 kg/ltr (Wikipedia, 2021)
Koelwater	ltr	750	Water, cooling, unspecified natural origin, NL
Luchtbehandeling en afvalbehandeling			
Elektriciteit	kWh	8	Zie voorbewerking slibas
Water	ltr	750	Water, completely softened {RER} market for
Loog (35%)	kg	0,5	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {RER} market for Gecorrigeerd voor de concentratie
Bleekloog (12,5%)	kg	1	Sodium hypochlorite, without water, in 15% solution state {RER} market for Gecorrigeerd voor de concentratie
Kopersulfaat	g	6	Copper sulfate {GLO} market for
Stof naar stort	kg	30	Inert waste {RER} treatment of inert waste, sanitary landfill
Outputs			
Fosfor	kg	94	Naar opwerking, zie Paragraaf 7.3.2
Ferrofosfor	kg	119	Naar opwerking, zie Paragraaf 7.3.2
Slak	kg	1.026	Naar opwerking, zie Paragraaf 7.3.2

7.3.2 OPWERKING PRODUCTEN EN VERMEDEN PRODUCTEN

FOSFOR

De witte fosfor uit het Spodofos-proces wordt gefiltreerd. Voor de opwerkingsstap zijn geen energie of materialen nodig. Na de filtratiestap kan de witte fosfor verkocht worden. De economisch waarde van het product zal ongeveer € 3.650 per ton zijn.

De geproduceerde fosfor is chemisch gelijk aan conventionele witte fosfor. We gaan er dan ook vanuit dat het vermeden product conventionele witte fosfor is. Witte fosfor wordt momenteel geproduceerd in de Verenigde Staten, China, Kazachstan en Vietnam. In de analyse uit 2021 werd aangenomen dat de fosfor die in het Spodofos-proces geproduceerd wordt, witte fosfor uit Kazachstan (50%) en Vietnam (50%) zal vervangen. We gaan ervan uit dat deze aanname nog steeds geldig is. De geproduceerde witte fosfor zal in Europa toegepast worden en dus zal ook het transport van conventionele witte fosfor van Kazachstan (per trein) en Vietnam (per vrachtschip) naar Europa vermeden worden. Tabel 30 geeft weer hoe de primaire productie van witte fosfor gemodelleerd is.

TABEL 30 MODEL VAN DE VERMEDEN PRIMAIRE PRODUCTIE VAN 1 TON WITTE FOSFOR

	Einheid	Hoeveelheid	Opmerkingen en modellering Ecoinvent-processen in cursief
Witte fosfor	ton	1	Phosphorus, white, liquid {RoW} phosphorus production
Transport per trein	tkm	50% * 5.000	5.000 km, middellange dieseltrein (CE Delft, 2021b)
Transport per vrachtschip	tkm	50% * 17.650	17.650 km, bulkcarrier (CE Delft, 2021b)

FERROFOSFOR

De ferrofosfor uit het Spodofos-proces kan waarschijnlijk op verschillende manieren toegepast worden. Voor deze toepassingen verschillen de benodigde opwerkstappen, de economische waarde van de ferrofosfor en het vermeden product. Tabel 31 geeft een overzicht van deze factoren bij de verschillende toepassingen die in deze studie zijn meegenomen.

In de basisanalyse kijken we naar toepassing van ferrofosfor als hogedichtheidsmedium in drijf-zinkscheiding. Het vervangt dan ferrosilicium met siliciumgehalte van 15%. De database met milieukundige achtergronddata bevat alleen een dataset voor productie van ferrosilicium met een siliciumgehalte van 72%. We hebben op basis van literatuur zelf het productieproces voor 15% ferrosilicium gemodelleerd met de dataset voor 72% ferrosilicium als input (Schmitz & Trauzeddel, 2016); zie de details in Tabel 31.

Het is ook mogelijk om ferrofosfor om te zetten naar FeCl_3 (38%) en calciumfosfaat. Het calciumfosfaat kan dan worden teruggevoerd naar het Spodofos-proces om de productie van witte fosfor te verhogen. Bij deze route verandert alle procesdata van het Spodofos-proces. In Tabel 34 is de data-inventarisatie voor deze route te vinden. De energie en grondstoffen die nodig zijn voor de productie van FeCl_3 en calciumfosfaat uit ferrofosfor staan hieronder in Tabel 31 en in meer detail in tabel 34. Deze FeCl_3 -route is alleen meegenomen in de analyse vanuit productperspectief.

TABEL 31 MOGELIJKE TOEPASSINGEN VAN FERROFOSFOR, MET DE INPUTS VOOR OPWERKING, DE ECONOMISCHE WAARDE EN HET VERMEDEN PRIMAIRE PRODUCT, PER TON FERROFOSFOR

Analyse	Toepassing	Inputs voor opwerking (per ton ferrofosfor)	Economische waarde (€/ton)	Vermeden product
Basisanalyse	Hoge dichtheid medium in drijf-zinkscheiding	Elektriciteit: 40 kWh	500	1 ton Ferrosilicium 15% Gemodelleerd als: 0,21 ton Ferrosilicon {GLO} market for 0,79 ton Steel, unalloyed {GLO} market for 500 kWh Electricity, high voltage {GLO} market group for (Schmitz & Trauzeddel, 2016)
Aanvullende analyse	Productie van FeCl ₃ (38%) coagulant	Elektriciteit: 25 kWh Aardgas: 140 Nm ³ Gebluste kalk: 580 kg Soda: 770 kg Zoutzuur (30%): 5.200 kg	230 (per ton FeCl ₃)	0,95 ton FeCl ₃ (40%), gemodelleerd als: 0,38 ton Iron(III) chloride, without water, in 40% solution state {GLO} market for

SLAK

De slak uit het Spodofos-proces kan op verschillende manieren toegepast gaan worden. Voor deze toepassingen verschillen de benodigde opwerkstappen, de economische waarde van de slak en het vermeden product. Tabel 32 geeft een overzicht van deze factoren bij de verschillende toepassingen die in deze studie zijn meegenomen.

In de basisanalyse kijken we naar de toepassing van slak als cementvervanger. Hiervoor moet de slak fijn gemalen worden. In de aanvullende analyse nemen we ook de toepassing van slak als granulaat in vuurvast materiaal (vervangt gebrande chamotte) en als isolatiemateriaal in vuurvast materiaal (vervangt geëxpandeerde chamotte) mee. Voor de klimaatimpact van gebrande chamotte en geëxpandeerde chamotte gebruiken dezelfde bron, omdat er geen aparte klimaatimpacts beschikbaar zijn voor deze materialen.

Als de slak toegepast kan worden als isolatiemateriaal in vuurvast materiaal ligt de economische waarde van de slak wel aanzienlijk hoger dan als het kan worden toegepast als granulaat in vuurvast materiaal.

TABEL 32 MOGELIJKE TOEPASSINGEN VAN SLAK, MET DE INPUTS VOOR OPWERKING, DE ECONOMISCHE WAARDE EN HET VERMEDEN PRIMAIRE PRODUCT, PER TON SLAK

Analyse	Inputs voor opwerking (per ton slak)	Toepassing	Economische waarde (€/ton)	Vermeden product
Basisanalyse	Elektriciteit: 80 kWh	Cement vervanger	40	1 ton Cement, CEM IV/B {Europe without Switzerland} market for
Aanvullende analyse	Elektriciteit: 10 kWh	Granulaat in vuurvast materiaal	130	1 ton gebrande chamotte met een klimaatimpact van 0,513 kg CO ₂ -eq./kg (Imerys, 2021)
Aanvullende analyse	Elektriciteit: 10 kWh	Isolatiemateriaal in vuurvast materiaal	400	1 ton geëxpandeerde chamotte met een klimaat-impact van 0,513 kg CO ₂ -eq./kg (Imerys, 2021)

7.3.3 KLIMAATIMPACT ALUMINIUMINPUT

In het Spodofos-proces wordt aluminium uit bodemassen afkomstig van afvalverbranding gebruikt als inputmateriaal. Dit aluminium wordt in het proces gereduceerd tot aluminiumoxide dat in de slak belandt.

In de analyse uit 2021 is voor de berekening van de klimaatimpact van aluminium uit bodemassen alleen de impact van het terugwinnen van het aluminium meegenomen. In deze manier van berekenen werd niet meegewogen dat aluminium in het Spodofos-proces

verloren gaat en er ergens anders extra primair aluminium geproduceerd moet worden om aan de gestegen vraag naar aluminium te voldoen.

Sinds 2021 zijn er grote ontwikkelingen geweest rond de methodologie van het berekenen en toerekenen van de milieu-impact van secundair materiaal. De Europese Commissie heeft de Product Environmental Footprint (PEF) ontwikkeld. Dit is een LCA-methodologie die moet zorgen voor meer uniforme en vergelijkbare LCA's.

Onderdeel van de PEF-methode is de Circular Footprint Formula (CFF), zie Vergelijking 1. Met de CFF kan de milieu-impact van zowel de input van materialen voor het produceren van een product, als de verwerking van deze materialen aan het einde van de levensduur van het product worden berekend. Hierbij wordt het voordeel van recycling van materialen verdeeld over de partij die gerecycled materiaal inzet en de partij die ervoor zorgt dat gerecycled materiaal weer beschikbaar komt aan het eind van de levensduur.

Het tweede deel van de formule (met het blauwe kader) geeft de milieu-impact van input van secundair materiaal. We gebruiken dit deel van de formule voor het berekenen van de klimaat-impact van aluminium uit bodemassen.

VERGELIJKING 1 VOLLEDIGE CIRCULAR FOOTPRINT FORMULA (CFF) UIT DE PEF METHODE (EC, 2021).

Material

$$(1 - R_1)E_V + R_1 \times \left(A \times E_{\text{recycled}} + (1 - A)E_V \times \frac{Q_{\text{Sin}}}{Q_p} \right) + (1 - A)R_2 \times \left(E_{\text{recyclingEoL}} - E_V \times \frac{Q_{\text{Sout}}}{Q_p} \right)$$

Energy

$$(1 - B)R_3 \times (E_{ER} - LHV \times X_{ER,heat} \times E_{SE,heat} - LHV \times X_{ER,elec} \times E_{SE,elec})$$

Disposal

$$(1 - R_2 - R_3)E_D$$

In Vergelijking 2 is alleen het groen omkaderde deel uit Vergelijking 1 weergegeven, waarbij de namen van sommige variabelen zijn aangepast.

VERGELIJKING 2 FORMULE VOOR HET BEREKENEN VAN DE KLIMAATIMPACT VAN GERECYCLED INPUT MATERIAAL

$$E_{\text{gerecyclede input}} = R_1 * A * E_{\text{gerecycled materiaal}} + (1 - A) * E_{\text{primair materiaal}} * \frac{Q_{\text{Sin}}}{Q_p}$$

Waarbij in het geval van aluminium uit bodemassen geldt dat:

- R_1 is het aandeel gerecycled materiaal dat gebruikt wordt. In het geval van het Spodofos-proces is 100% van de aluminiuminput afkomstig uit bodemassen en is de waarde van R_1 dus 1,
- $E_{\text{gerecyclede input}}$ is de klimaatimpact van het aluminium uit bodemassen die gebruikt wordt in het Spodofos-proces,
- A is de allocatiefactor waarmee de impact en het voordeel van gerecycled materiaal verdeeld wordt tussen de gebruiker en leverancier van het gerecyclede materiaal. Voor aluminium heeft A de waarde 0,2 (EC, 2022),
- $E_{\text{gerecycled materiaal}}$ is de klimaatimpact van het recyclen van aluminium uit bodemassen,
- $E_{\text{primair materiaal}}$ is de klimaatimpact van primair aluminium,
- Q_{Sin} is de kwaliteit van aluminium uit bodemassen,
- Q_p is de kwaliteit van primair aluminium,
- De kwaliteitsfactoren Q_{Sin} en Q_p worden bepaald aan de hand van de economische

waarde van de materialen. Voor primair aluminium (Q_p) gaan we uit van een prijs van € 2.350 per ton aluminium, voor aluminium uit bodemas (Q_{Sin}) gaan we uit van een prijs van € 1.136 per ton aluminium (€ 1.000 per ton aluminium uit bodemassen met een aluminiumgehalte van 88%).

De klimaatimpact van de gerecyclede input wordt dan:

VERGELIJKING 3 VERSIMPELDE FORMULE VOOR HET BEREKENEN VAN DE KLIMAATIMPACT VAN ALUMINIUM UIT BODEMASSEN

$$E_{gerecyclede\ input} = 0,2 * E_{gerecyclede\ materiaal} + 0,39 * E_{primair\ materiaal}$$

7.4 RESULTATEN KLIMAATIMPACT

In dit hoofdstuk presenteren we de resultaten van de LCA van het Spodofos-proces. In Paragraaf 7.4.1 staan de resultaten van de analyse vanuit afvalperspectief, en in Paragraaf 7.4.2 de resultaten van de analyse vanuit productperspectief.

7.4.1 AFVALPERSPECTIEF: VERWERKING SLIBAS

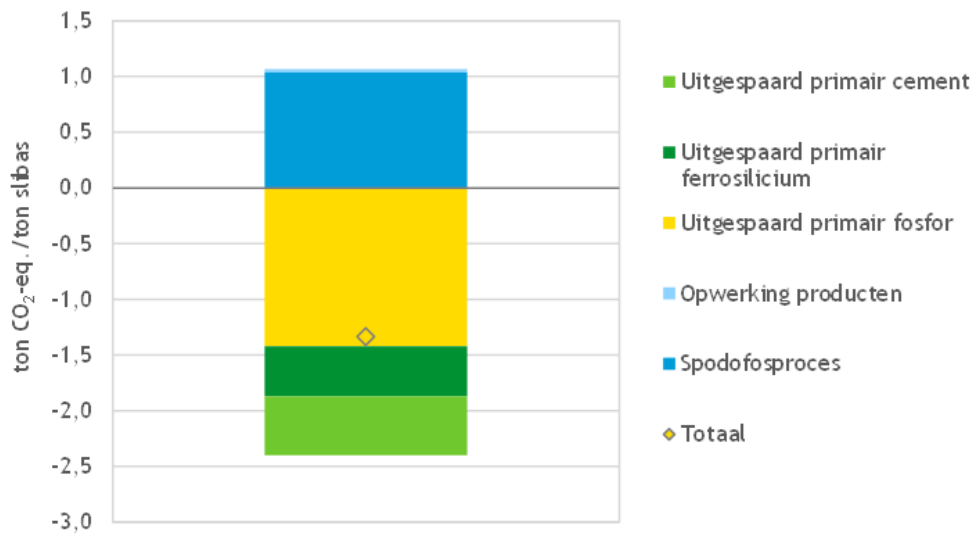
7.4.1.1 BASISANALYSE

Figuur 32 geeft de klimaatimpact weer van de verwerking van 1 ton slibas met het Spodofos-proces inclusief de credits voor vermeden producten. De klimaatimpact van het Spodofos-proces zelf is weergegeven met de donkerblauwe balk. Daarbovenop komt nog een kleine klimaatimpact van de opwerking van de producten (in lichtblauw). Het deel van de balk onder de x-as geeft de vermeden klimaatimpact weer doordat de producten uit het Spodofos-proces primaire producten vervangen.

De netto klimaatimpact van het Spodofos-proces komt uit op ongeveer -1,4 ton CO₂-eq. per ton slibas. De negatieve klimaatimpact betekent dat er door het Spodofos-proces-netto uitstoot van broeikasgassen vermeden wordt. Dit komt doordat de credit voor vermeden primaire productie groter is dan de klimaatimpact van het Spodofos-proces zelf.

Met name de credit voor uitgespaard primair fosfor is aanzienlijk. Dit komt door de hoge klimaatimpact van de productie van primair fosfor (ongeveer 15 ton CO₂-eq./ton fosfor). De credits voor uitgespaard primair ferrosilicium en uitgespaard primair cement zijn vergelijkbaar. Primair ferrosilicium heeft een hogere klimaatimpact dan primair cement, maar er wordt een veel grotere hoeveelheid cement vervangen.

FIGUUR 32 KLIMAATIMPACT VAN HET VERWERKEN VAN 1 TON SLIBAS MET HET SPODOFOS-PROCES (MET VOORDEEL VOOR VERMEDEN PRODUCTEN), IN TON CO₂-EQ./TON SLIBAS

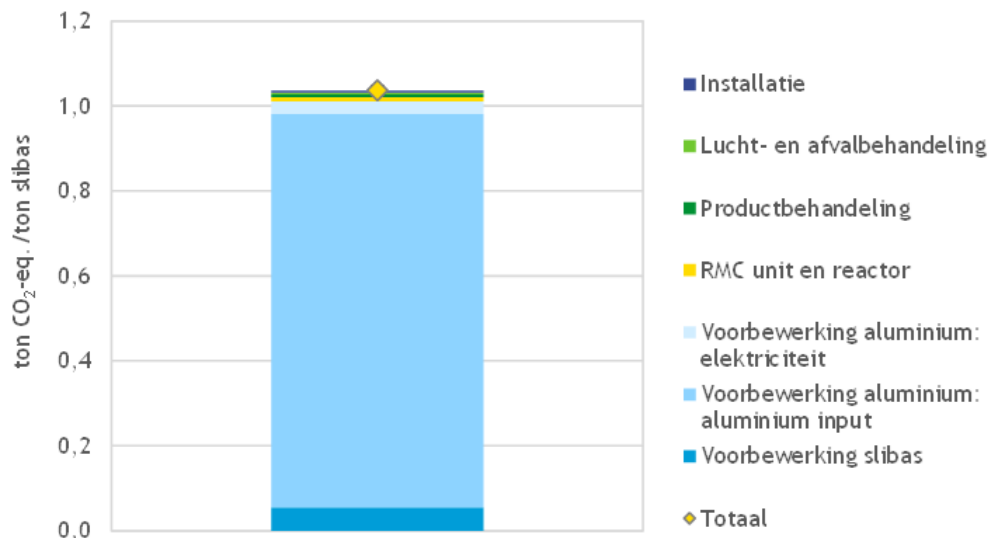


Figuur 33 geeft de klimaatimpact weer van alleen het Spodofos-proces, zonder de opwerking van de producten en credits voor uitgespaarde producten. De klimaatimpact is uitgesplitst in de verschillende processtappen waaruit het Spodofos-proces bestaat.

De klimaatimpact van het Spodofos-proces zelf is ongeveer 1,0 ton CO₂-eq. per ton slibas. Er zit een kleine foutmarge op de resultaten ($\pm 0,01$ ton CO₂-eq./ton slibas) door de onzekerheid in de inputs, maar deze is niet terug te zien in de grafiek.

De klimaatimpact wordt vooral veroorzaakt door de voorbereiding van aluminium. De klimaatimpact van dit proces bestaat uit de impact van aluminium (97%) en de impact van elektriciteit (3%). De aluminiuminput heeft een grote invloed op de totale klimaatimpact doordat een deel van de impact van de productie van primair aluminium is toegerekend aan secundair aluminium uit bodemassen (zie Paragraaf 0 voor uitleg).

FIGUUR 33 KLIMAATIMPACT VAN HET VERWERKEN VAN 1 TON SLIBAS MET HET SPODOFOS-PROCES (ZONDER VOORDEEL VOOR VERMEDEN PRODUCTEN), IN TON CO₂-EQ./TON SLIBAS

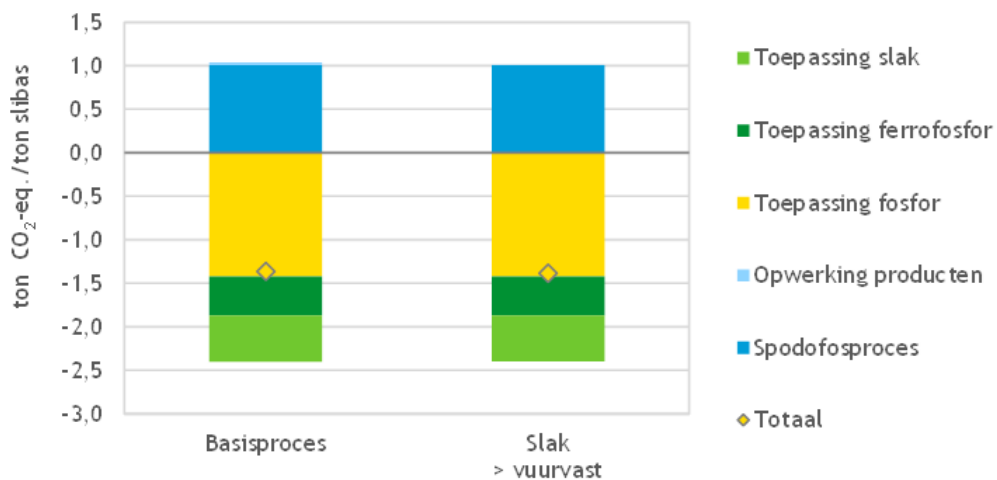


7.4.1.2 AANVULLENDE ANALYSE: ALTERNATIEVE TOEPASSINGEN

In deze aanvullende analyse kijken we naar de klimaatimpact van het Spodofos-proces bij het toepassen van slak in vuurvast granulaat, waarbij gebrande chamotte vervangen wordt.

Figuur 34 geeft de klimaatimpact van deze analyse weer. Bij het toepassen van slak in vuurvast materiaal (rechterbalk) is de klimaatimpact van het Spodofos-proces ongeveer -1,4 ton CO₂-eq. per ton slibas. De credit voor uitgespaard primair product bij toepassing van slak blijft ongeveer gelijk, doordat de klimaatimpact van de productie van gebrande chamotte (0,5 kg CO₂-eq./kg) vergelijkbaar is met de klimaatimpact van de productie van cement (0,5 kg CO₂-eq./kg).

FIGUUR 34 KLIMAATIMPACT VAN HET VERWERKEN VAN 1 TON SLIBAS MET HET SPODOFOS-PROCES BIJ EEN ALTERNATIEVE TOEPASSING VAN SLAK, IN TON CO₂-EQ./TON SLIBAS



7.4.1.3 AANVULLENDE ANALYSE: DUURZAME ELEKTRICITEIT

Bij volledige elektrificatie van het Spodofos-proces en het gebruik van duurzame elektriciteit voor alle processtappen, neemt de klimaatimpact van het Spodofos-proces af van 1,04 ton CO₂-eq./ton slibas naar 0,96 ton CO₂-eq./ton slibas. De totale klimaatimpact, inclusief vermeden primaire producten, neemt hierdoor af van -1,36 ton CO₂-eq./ton slibas naar -1,42 ton CO₂-eq./ton slibas.

7.4.1.4 AANVULLENDE ANALYSE: WARMTETERUGWINNING

Als warmte wordt teruggewonnen uit de slakken en deze warmte nuttig wordt ingezet, kan hiermee de verbranding van aardgas vermeden worden. Dit levert een aanvullende vermeden klimaatimpact op van -0,12 ton CO₂-eq./ton slibas. Hiermee komt de totale klimaatimpact uit op -1,49 ton CO₂-eq./ton slibas.

7.4.1.5 AANVULLENDE ANALYSE: SAMENSTELLING ALUMINIUMINPUT

Bij het gebruik van laagwaardige secundaire aluminium neemt de klimaatimpact van de aluminiuminput af van 0,93 ton CO₂-eq./ton slibas naar 0,89 ton CO₂-eq./ton slibas. Daarnaast neemt ook de slakproductie en daarmee de vermeden primaire productie van cement toe. Hierdoor neemt de totale klimaatimpact van het Spodofos-proces inclusief vermeden primaire productie af van -1,36 ton CO₂-eq./ton slibas naar -1,42 ton CO₂-eq./ton slibas.

7.4.2 PRODUCTPERSPECTIEF: PRODUCTIE VAN FOSFOR, FERROFOSFOR EN SLAK

In de analyse vanuit productperspectief hebben we de klimaatimpact berekend van de verschillende outputs die met het Spodofos-proces geproduceerd worden. De klimaatimpact van het Spodofos-proces is door middel van economische allocatie over de verschillende producten verdeeld. De klimaatimpact van de producten hangt daardoor af van de economische waarde, die weer afhangt van de toepassing. De toegepaste economische allocatiefactoren zijn besproken in Tabel 28.

In de subparagrafen hieronder bespreken we per product wat de klimaatimpact is bij de verschillende toepassingen.

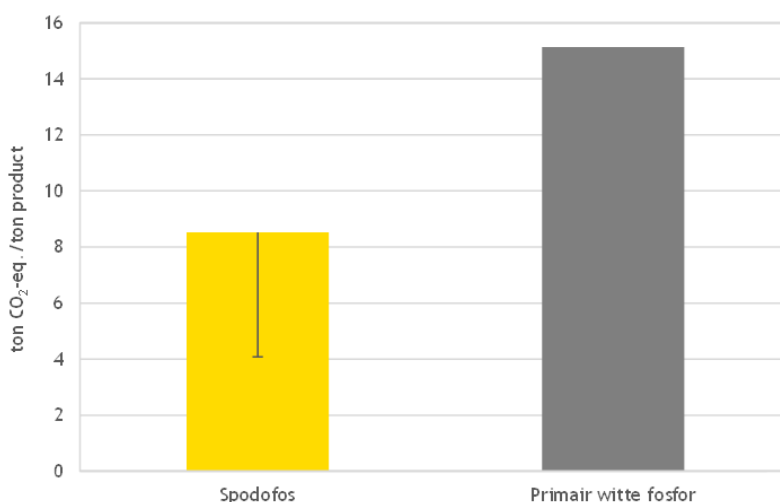
7.4.2.1 FOSFORPRODUCT

Figuur 35 geeft de klimaatimpact weer van 1 ton witte fosfor geproduceerd met Spodofos en 1 ton primaire witte fosfor. De gele balk geeft de klimaatimpact van de witte fosfor uit het Spodofos-proces weer zoals berekend in de basisanalyse: ferrofosfor vervangt dan ferrosilicium en slak vervangt cement. De klimaatimpact van witte fosfor is dan ongeveer 8,5 ton CO₂-eq./ton.

De spreiding bij Spodofos geeft aan hoe de klimaatimpact van witte fosfor verandert bij andere toepassingen van ferrofosfor en slak. Bij een hogere economische waarde van ferrofosfor en slak, wordt een kleiner deel van de klimaatimpact van het Spodofos-proces aan de witte fosfor toegerekend. De klimaatimpact van het witte fosfor is het laagst (4,4 ton CO₂-eq./ton) bij de FeCl₃-route, waarbij ferrofosfor wordt omgezet in FeCl₃ en de slak wordt toegepast als vuurvast isolatiemateriaal.

In alle scenario's heeft witte fosfor uit Spodofos een aanzienlijk lagere klimaatimpact dan primair witte fosfor (ongeveer 15 ton CO₂-eq./ton).

FIGUUR 35 KLIMAATIMPACT VAN WITTE FOSFOR GEPRODUCEERD MET HET SPODOFOS-PROCES EN PRIMAIR WITTE FOSFOR, IN TON CO₂-EQ./TON PRODUCT



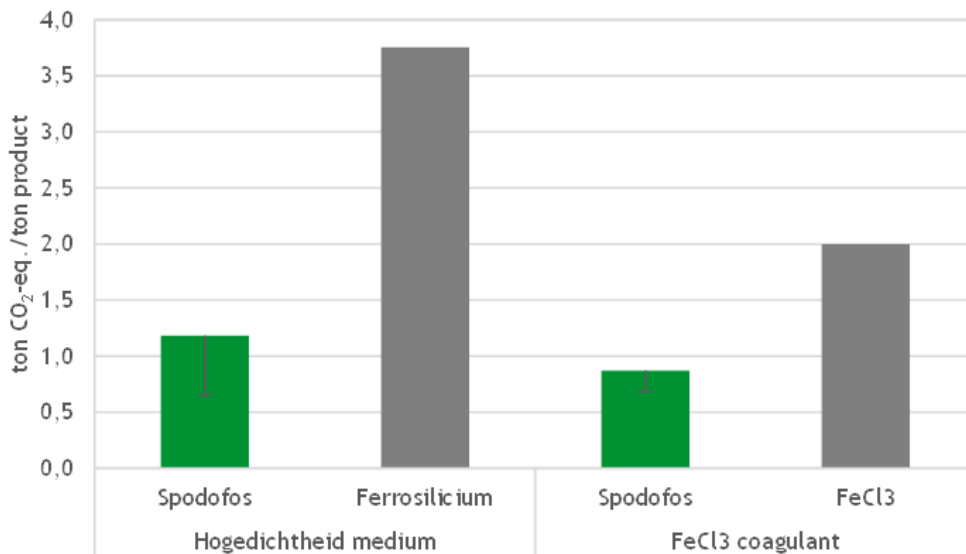
7.4.2.2 FERROFOSFORPRODUCTEN

Figuur 36 geeft de klimaatimpact van ferrofosfor uit Spodofos weer in drie verschillende toepassingen (in donkergroen), met daarnaast het primaire product dat vervangen wordt (in grijs).

Bij toepassing van ferrofosfor als hogedichtheidsmedium in drijf-zinkscheiding ligt de klimaatimpact tussen de 1,2 t CO₂-eq./t (bisisanalyse) en 0,7 t CO₂-eq./t (bij toepassing van slak als vuurvast isolatiemateriaal). Deze klimaatimpact is lager dan de klimaatimpact van de primaire ferrosilicium die vervangen wordt in deze toepassing (3,8 t CO₂-eq./t).

Bij opwerking van ferrofosfor naar FeCl₃ ligt de klimaatimpact van de FeCl₃ uit het Spodofos-proces tussen de 0,9 t CO₂-eq./t (bisisanalyse) en 0,7 t CO₂-eq./t (bij toepassing van slak als vuurvast isolatiemateriaal). Deze klimaatimpact is lager dan de klimaatimpact van primair FeCl₃ dat vervangen wordt (2,0 t CO₂-eq./t).

FIGUUR 36 KLIMAATIMPACT VAN FERROFOSFORPRODUCTEN GEPRODUCEERD MET HET SPODOFOS-PROCES EN PRIMAIRE REFERENTIE-PRODUCTEN, IN TON CO₂-EQ./TON PRODUCT



7.4.2.3 SLAKPRODUCTEN

Figuur 37 geeft de klimaatimpact van slak uit Spodofos weer in drie verschillende toepassingen (in lichtgroen), met daarnaast het primaire product dat vervangen wordt (in grijs).

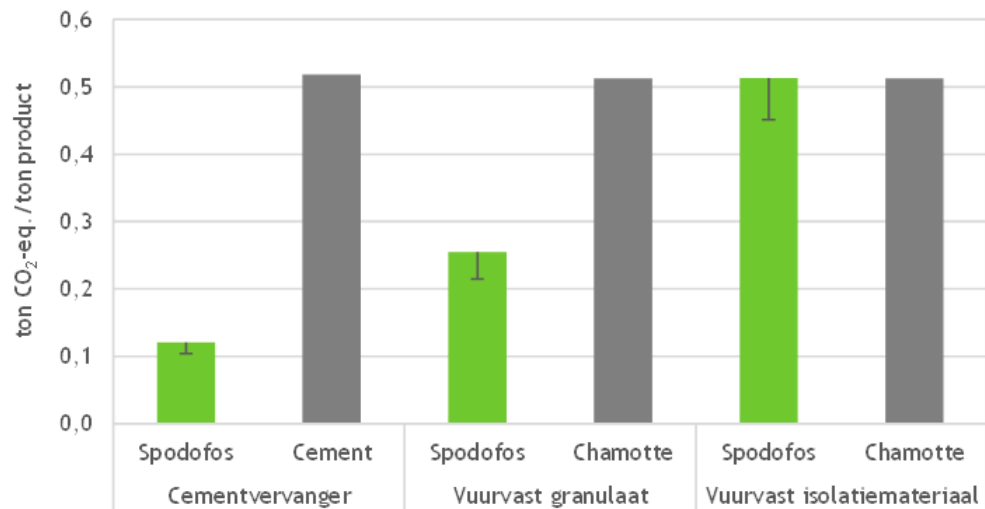
Bij toepassing van slak als cementvervanger is de klimaatimpact van de slak ongeveer 0,1 t CO₂-eq./t. De verschillende toepassingen van ferrofosfor hebben in dit geval weinig invloed op de klimaatimpact van de slak. De klimaatimpact van de slak is lager dan de klimaatimpact van de cement die vervangen wordt (0,5 t CO₂-eq./t).

Bij toepassing van slak als vuurvast granulaat is de klimaatimpact van de slak ongeveer 0,2 t CO₂-eq./t. Ook hier is de klimaatimpact van de slak lager dan de klimaatimpact van de chamotte die vervangen wordt (0,5 t CO₂-eq./t).

Als de slak wordt toegepast als vuurvast isolatiemateriaal is de klimaatimpact ongeveer 0,5 kg CO₂-eq./kg. De klimaatimpact van de slak is in dit geval vergelijkbaar met de klimaatimpact van het product dat vervangen wordt (0,5 t CO₂-eq./t). Bij het te vervangen product gaat het hier om een conservatieve aanname. Het is ook mogelijk dat de slak hoogwaardige chamotte vervangt, dit heeft een klimaatimpact van ongeveer 1,0 t CO₂-eq./t.

FIGUUR 37

KLIMAATIMPACT VAN SLAKPRODUCTEN GEPRODUCEERD MET HET SPODOFOS-PROCES EN PRIMAIRE REFERENTIEPRODUCTEN, IN TON CO₂-EQ./TON PRODUCT



7.5 DISCUSSIE EN CONCLUSIE

Deze ex ante LCA bepaalt de klimaatimpact van het Spodofos-proces vanuit twee perspectieven:

- Afvalperspectief: wat is de klimaatimpact van de verwerking van slibas met het Spodofos-proces? De resultaten van deze analyse kunnen gebruikt worden om te bepalen of de Spodofos-technologie een voordeel biedt op het gebied van klimaatimpact ten opzichte van andere verwerkingsmethoden van slibas.
- Productperspectief: wat is de klimaatimpact van de producten (fosfor, ferrofosfor en slak) die met het Spodofos-proces geproduceerd worden? De resultaten van deze analyse geven aan hoe de producten zich verhouden tot andere, conventionele productieroutes.

7.5.1 CONCLUSIES

AFVALPERSPECTIEF

De klimaatimpact van het verwerken van slibas met het Spodofos-proces is ongeveer -1,4 ton CO₂-eq./ton slibas. De klimaatimpact bestaat uit de impact van het Spodofos-proces (1,0 ton CO₂-eq./ton slibas) en de vermeden impact door het vervangen van primaire producten (-2,4 ton CO₂-eq./ton slibas). Met name de productie van fosfor en het daardoor vermijden van primaire fosfor draagt veel bij aan de vermeden klimaatimpact.

PRODUCTPERSPECTIEF

Tabel 33 geeft de klimaatimpact weer van de drie producten uit Spodofos bij verschillende toepassingen en van de referentieproducten die vervangen worden. De klimaatimpact van de producten is bepaald door de klimaatimpact van het Spodofos-proces door middel van economische allocatie over de drie producten te verdelen. De klimaatimpact van de producten hangt daardoor af van de economische waarde van alle drie de producten. Als de economische waarde van een van de producten verandert, doordat het voor een andere toepassing wordt ingezet, verandert de klimaatimpact van alle drie de producten. Vandaar dat voor elk product een maximale en een minimale klimaatimpact is weergegeven.

Bij vrijwel alle toepassingen van de drie producten ligt de klimaatimpact lager dan de klimaatimpact van het referentieproduct. Alleen bij slak dat wordt ingezet als vuurvast isolatiemateriaal is de klimaatimpact vergelijkbaar met de klimaatimpact van het referentieproduct.

TABEL 33 KLIMAATIMPACT VAN DE PRODUCTEN UIT HET SPODOFOS-PROCES BIJ VERSCHILLENDE TOEPASSINGEN, EN DE KLIMAATIMPACT VAN DE REFERENTIEPRODUCTEN, IN TON CO₂-EQ./TON

Product	Toepassing	Klimaatimpact product		Klimaatimpact referentieproduct
		Maximaal	Minimaal	
Fosfor	Vervangen primaire fosfor	8,5	4,4	15,1
Ferrofosfor	Hogedichtheidsmedium	1,2	0,7	3,8
	FeCl ₃ coagulant	0,9	0,7	2,0
Slak	Cementvervanger	0,12	0,10	0,5
	Vuurvast granulaat	0,25	0,21	0,5
	Vuurvast isolatiemateriaal	0,51	0,45	0,5

De berekende klimaatimpact hangt af van de aangenomen economische waarde van alle outputs uit het proces (economische allocatie, zie Tabel 28). We geven hier de hoogste en laagste waarden.

7.5.2 DISCUSSIE

ONZEKERHEID IN DE RESULTATEN

Deze studie betreft een ex-ante LCA van het Spodofos-proces. In een ex ante LCA worden gegevens gebruikt die gebaseerd zijn op proeven op labschaal, verwachtingen en aannames, omdat een proces nog niet op de uiteindelijk gewenste schaal in bedrijf is. Hierbij zijn drie specifiekere opmerkingen van belang:

Voor het Spodofos-proces zijn de gebruikte gegevens afkomstig uit labschaalproeven op TRL5, bij verwerking van 10 kg slibas. We raden aan de analyse nogmaals uit te voeren wanneer gegevens van het opgeschaalde proces beschikbaar zijn.

Het resultaat van de studie wordt voor een groot deel bepaald door de klimaatimpact van de vermeden producten. Hierbij wordt aangenomen dat de witte fosfor uit Spodofos een een-op-een vervanger is voor primaire witte fosfor, en idem voor de gemalen ferrofosfor (vervangt primair ferrosilicium) en gemalen slak (vervangt cement). Deze primaire producten zijn gemodelleerd met generieke datasets uit LCA-databases.

ThermusP geeft aan dat er een onzekerheid van ongeveer 10% in het elektriciteits- en aardgasgebruik van Spodofos zit. De onzekerheid in de inputs van overige hulpstoffen (zonder aluminium) is ongeveer 20%. Deze onzekerheden zijn meegenomen in de analyse, maar de foutmarge op het totaalresultaat is zo klein dat deze niet zichtbaar is in de figuren.

KLIMAATIMPACT SECUNDAIR ALUMINIUM

De klimaatimpact van het Spodofos-proces wordt vooral veroorzaakt door de klimaatimpact van de aluminiuminput. Spodofos maakt gebruik van secundair aluminium uit bodemassen. We berekenen de klimaatimpact van het secundair aluminium met behulp van de Circular Footprint Formula (CFF) uit de Product Environmental Footprint methode van de EU. Met deze formule wordt een deel van de impact van de productie van primair aluminium (dat ooit nodig was in een eerdere levenscyclus van het secundaire aluminium) toegerekend aan het secundaire aluminium.

We passen de CFF hier alleen toe op het secundair aluminium dat als input wordt gebruikt in het Spodofos-proces, voor het maken van verschillende producten. Deze producten worden vervolgens gebruikt en zullen aan het eind van de levensduur weer worden afgedankt. Als ze dan gerecycled worden, kan er conform de PEF CFF een credit worden toegerekend voor de vermeden primaire productie.

De voordelen en klimaatimpact van recycling kunnen ook op andere manieren verdeeld worden over de recycler en de gebruiker van het gerecyclede materiaal. De CFF heeft echter als voordeel dat er voor alle partijen in de keten een sterke stimulans is om materiaal zo hoogwaardig mogelijk beschikbaar te houden/maken voor volgende levenscycli. Dit is daarmee een conservatievere en (gezien de ontwikkelingen van de LCA-methodologie in Europa) robuustere manier om de klimaatimpact van secundair aluminium te berekenen ten opzichte van de eerdere Spodofos-LCA.

ECONOMISCHE ALLOCATIE

In de analyse vanuit productperspectief wordt economische allocatie toegepast om de klimaatimpact van het Spodofos-proces te verdelen over de drie producten. Hierbij is aangenomen dat de economische waarde van het tussenproduct (bijvoorbeeld ferfosfor voordat het gemaal wordt) gelijk is aan de economische waarde van het eindproduct (bijvoorbeeld gemalen ferfosfor).

Door het toepassen van economische allocatie is de klimaatimpact van de producten afhankelijk van de economische waarde van alle drie de producten. Als de economische waarde van één van de producten verandert (bijvoorbeeld door een andere toepassing, of door veranderingen in de markt), zorgt dit voor een verandering van de klimaatimpact van alle drie de producten. Dit maakt de klimaatimpact van de producten uit het Spodofos-proces minder zeker, omdat de prijzen van de producten over tijd kunnen variëren.

Een alternatief voor economische allocatie is massa-allocatie. Hierbij wordt de klimaatimpact van het Spodofos-proces over de producten verdeeld op basis van de massaverhoudingen van de producten. Bij deze vorm van allocatie zou het grootste deel van de klimaatimpact (ongeveer 80%) worden toegekend aan de slak en een veel kleiner deel aan de fosfor en ferfosfor (beide ongeveer 10%). Het voordeel van deze vorm van allocatie is dat de klimaatimpact van de producten niet afhankelijk is van de toepassing. Het nadeel is echter dat massa allocatie in dit geval niet reflecteert dat het doel van het Spodofos-proces is om fosfor terug te winnen en dat ferfosfor en slak daarvan bijproducten zijn.

Gezien de onzekerheid in de economische waarde van de producten, is het aan te bevelen de werkelijke prijzen van de co-producten in de gaten te houden als Spodofos operationeel wordt. Indien de prijzen afwijken van de hier aangenomen prijzen zou het goed zijn de analyse vanuit productperspectief te updaten. Bij de analyse vanuit afvalperspectief speelt deze onzekerheid niet.

7.6 LITERATUUR

CE Delft. (2021a). Milieuanalyse Spodofos-proces. Voor de verwerking van slibas; klimaatimpact en schaarste.

CE Delft. (2021b). STREAM Goederenvervoer 2020 (versie 2).

CE Delft. (2023). Ketenemissies elektriciteit, actualisatie elektriciteitsmix 2021.

EC. (2021). Annex 1 to 2 to the Commission Recommendation on the use of the Environmental Footprint methods.https://environment.ec.europa.eu/publications/recommendation-use-environmental-footprint-methods_en

EC. (2022). Annex C, Default application-specific and material-specific values for the parameters to be used in the application of the Circular Footprint Formula when performing a PEF or OEF study.<https://eplca.jrc.ec.europa.eu/LCDN/developerEF.xhtml>

Imerys. (2021). Cradle-to-gate Ecoprofile data sheet: low grade kiln-run - mullite.

Parker Hannifin Corporation. (2013). Sustainable approach to nitrogen.

RVO. (2024). Nederlandse lijst van energiedragers en standaard CO₂ emissiefactoren, versie januari 2024.

Schmitz, W., & Trauzeddel, D. (2016). The Melting, Holding and Pouring Process - Energy and Process-Related aspects.

BIJLAGE A

INVENTARISATIE FECL3-ROUTE

TABEL 34 DATA INVENTARISATIE VAN HET SPODOFOS-PROCES BIJ DE FECL3-ROUTE, PER TON SLIBAS

	Eenheid	Hoeveelheid	Opmerkingen en modellering <i>Ecoinvent-processen in cursief</i>
Voorbewerking slibas			
Slibas	kg	1.000	Geen klimaatimpact
Elektriciteit	kWh	5,6	Gemiddelde Nederlandse elektriciteitsmix in 2022 (CE Delft, 2023)
Aardgas	Nm ³	26,4	Productie: <i>Natural gas, high pressure {NL}</i> market for Verbranding: 1,78 kg CO ₂ /Nm ³ (RVO, 2024)
Voorbewerking aluminium			
Aluminium	kg	283	20% <i>Aluminium scrap, post-consumer, prepared for melting {RER}</i> treatment of aluminium scrap, post-consumer, by collecting, sorting, cleaning, pressing 33% <i>Aluminium, primary, ingot {IAI Area, EU27 & EFTA}</i> market for Zie Paragraaf 7.3.2 voor toelichting
Elektriciteit	kWh	92	Zie voorbewerking slibas
RMC-unit en -reactor			
Stikstof	kg	2,2	<i>Nitrogen, atmospheric</i> en 0,21 kWh elektriciteit/kg N voor de productie (Parker Hannifin Corporation, 2013)
Elektriciteit	kWh	31	Zie voorbewerking slibas
Productbehandeling			
Elektriciteit	kWh	2,2	Zie voorbewerking slibas
Slakbehandeling	kg	1.127	SBK Breken steenachtig MRPI (NMD 3.9), de klimaatimpact is 0,0015 kg CO ₂ -eq./kg
Dieselolie	ltr	1,4	<i>Diesel, burned in building machine {GLO}</i> market for Stookwaarde: 43,2 MJ/kg (RVO, 2024); Dichtheid: 0,84 kg/ltr (Wikipedia, 2021)
Koelwater	ltr	829	Water, cooling, unspecified natural origin, NL
Luchtbehandeling en afvalbehandeling			
Elektriciteit	kWh	9	Zie voorbewerking slibas
Water	ltr	824	Water, completely softened {RER} market for
Loog (35%)	kg	0,5	<i>Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {RER}</i> market for Correction for concentration
Bleekloog (12,5%)	kg	1	<i>Sodium hypochlorite, without water, in 15% solution state {RER}</i> market for Correction for concentration
Kopersulfaat	g	6,6	<i>Copper sulfate {GLO}</i> market for
Stof naar stort	kg	33	<i>Inert waste {RER}</i> treatment of inert waste, sanitary landfill
Outputs			
Fosfor	kg	99	
Ferrofosfor	kg	0	De 119 kg fosfor uit dit proces wordt omgezet in FeCl ₃ en calcium fosfaat. Het calcium fosfaat wordt teruggevoerd als input voor Spodofos-proces.
Slak	kg	1.127	

TABEL 35 DATA INVENTARISATIE VAN DE OPWERKING VAN FERROFOSFOR TOT FECL₃, PER TON FERROFOSFOR

	Eenheid	Hoeveelheid	Opmerkingen en modellering <i>Ecoinvent-processen in cursief</i>
Inputs			
Ferrofosfor	kg	1.000	
Elektriciteit	kWh	25	Gemiddelde Nederlandse elektriciteitsmix in 2022 (CE Delft, 2023)
Aardgas	Nm ³	140	Productie: <i>Natural gas, high pressure {NL}</i> market for Verbranding: 1,78 kg CO ₂ /Nm ³ (RVO, 2024)
Gebluste kalk	kg	580	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {RER} market for
Watervrije soda	kg	770	Sodium bicarbonate {RER} market for
Zoutzuur (30%)	kg	5.200	Hydrochloric acid, without water, in 30% solution state {RER} market for
Outputs			
FeCl ₃ (28%)	kg	6.000	
Ca ₃ (PO ₄) ₂	kg	830	Deze stroom gaat terug het Spodofos-proces in

8

CONCLUSIES EN VERVOLGONDERZOEK

8.1 CONCLUSIES

Van dit onderzoek en van de bevindingen gedurende de procesontwikkeling in TRL4 en 5 is de algemene conclusie dat het Spodofos-proces door zijn unieke procesgang, zijn compacte uitvoering en de negatieve klimaatimpact, een uitermate goed perspectief heeft om slibas met een zeer goede business case te verwerken tot waardevolle producten. De lage klimaat-impact van de producten t.o.v. de te vervangen materialen maakt het proces toekomstbestendig.

In Spodofos wordt fosfaat met aluminium bij hoge temperatuur gereduceerd tot witte fosfor. Het proces heeft de volgende kenmerken:

- De omzetting van fosfaat tot fosfor is volledig,
- Het fosforgehalte in de ferrofosfor is bijzonder laag,
- Een fosfor terugwinningsrendement van ca 94% wordt haalbaar geacht,
- Een hoger P-rendement is mogelijk door de ferrofosfor na te bewerken en het P-product aan de ingang van het proces terug te voeren,
- De kosten voor aluminium zijn lager dan de opbrengsten van fosfor (voor slibas met gemiddelde Nederlandse samenstelling).

De slak heeft door het hoge gehalte aan aluminiumoxide unieke toepassingen met hoge waarde en hoge duurzaamheidswinst (cementvervanger, isolatiegranulaat in vuurvaste materialen). Alle Spodofos-slak van slibas kan volledig hierin worden afgezet. De slak bevat vrijwel geen zware metalen.

De ferrofosfor heeft dezelfde eigenschappen als ferrosilicium dat in scheidingsprocessen (DMS) wordt gebruikt. Het perspectief op een succesvolle en grootschalige toepassing wordt door een expert hoog ingeschat. Ook hier wordt dan waarde en duurzaamheid gegenereerd.

De zware metalen die in de ferrofosfor accumuleren zijn hier in elementaire vorm geïmmobiliseerd vanwege het sterke inerte karakter van de legering.

Overige zware metalen, behalve gedeeltelijk arseen en cadmium moeten in geconcentreerde vorm uit de fosfor gasstroom worden afgevangen.

De business case van Spodofos is nauwkeuriger berekend doordat de beoogde installatie beter bekend is maar vooral omdat de productafzet met dit onderzoek aanzienlijk meer zekerheid bezit. De geprognostiseerde terugverdientijd van minder dan 4 jaar bij een interne rentabiliteit van 30% is uitermate goed voor een P-terugwinningsconcept.

Door toepassing van nieuwe EU-richtlijnen voor LCA-berekeningen, wordt aan het secundaire aluminium dat in Spodofos wordt gebruikt, een deel van de klimaatimpact van primair aluminium toegekend. Hiermee is er geen discussie meer over de duurzaamheidswaarde van secundair aluminium in Spodofos. De CO₂-eq. die hiermee gepaard gaan beslaan het grootste deel voor de verwerking van slibas. Alle producten uit Spodofos vervangen echter primaire

producten met een zeer hoge CO₂-voetafdruk. Dit compenseert ruimschoots de CO₂-eq. die aan secundair aluminium is toegekend. De netto CO₂-voetafdruk komt uit op -1,4 ton/ton slibas.

Na optimalisatie kan de CO₂-eq. toegekend aan het secundaire aluminium beduidend lager worden omdat de allocatiefactor sterk prijsafhankelijk is. Verder is de klimaatimpact afhankelijk van de slibascompositie.

Voor een vergelijk met de klimaatimpact van andere P-recycling technologieën, zijn er echter niet veel LCA's gepubliceerd of anderszins bekend gemaakt. Alleen in STOWA 2023-08 is een LCA van een technologie gebaseerd op zuuruitloging beschikbaar. Omdat de netto klimaatimpact hiervan op productbasis een positieve waarde heeft die hoger is dan de klimaatimpact van het primaire product, is dit naar afvalperspectief ook positief; deze recycling geeft derhalve extra klimaatimpact. Spodofos onderscheidt zich hiermee duidelijk.

Spodofos-fosfor, -slak en -ferrofosfor hebben per eenheid product een lagere klimaatimpact ten opzichte van de te vervangen primaire producten van resp. 44%, 75% en 69%. Dit maakt de business case van Spodofos toekomstbestendig.

8.2 VERVOLGONDERZOEK

Uit dit onderzoek komt naar voren dat de productie van geëxpandeerde slak en DMS-ferrofosfor de meest zekere en de kortste weg is naar de realisatie van een eerste Spodofos-fabriek, waarbij alle producten hun nuttige en hoogwaardige weg vinden. In de volgende ontwikkelingsfasen van Spodofos zullen de procesopschaling en -beheersing de belangrijkste doelstellingen zijn. Vanaf een werkende pilot zullen grotere hoeveelheden product kunnen worden afgevangen. Het ligt voor de hand om de twee producttoepassingen (cementvervanger / isolatiegranulaat en DMS-ferrofosfor) gelijktijdig met de productpartners te ontwikkelen.

Daarnaast moet de reiniging van het fosforgas worden ontwikkeld. Vervolgens kan de bestemming van het afgevangen stof en de kwaliteit van het fosforproduct worden bepaald.

In de engineering/proces lay-out zal moeten worden getracht om de slak gedeeltelijk ook langzaam af te koelen. Dit kan leiden tot een sterke waardeverhoging van de slak als granulaat in vuurvaste producten.

In de volgende ontwikkelingsfase is een definitieve en praktische beoordeling van de soda-ash leach route wenselijk. Hoewel deze verwerking van ferrofosfor naar een coagulant en extra witte fosfor veel voeten in de aarde heeft, is het duurzaamheidsperspectief en een circulair gebruik van ijzer in coagulant wel aantrekkelijk. Onderdeel hiervan is de terugwinning of verwijdering van koper.

Zoals het zich nu laat aanzien zal, voor elk van de drie hoofdproducten uit Spodofos, worden voldaan aan de voorwaarden die verbonden zijn aan de verkrijging van de status "einde afvalstof". In volgende ontwikkelingsfasen is het een doel om de partitionering van de zware metalen en de immobiliteit daarvan in de slak en ferrofosfor te begrijpen en eventueel te beheersen. De daadwerkelijke verkrijging van deze status zal bij de eerste full-scale Spodofos-fabriek actueel worden wanneer de producten in grote hoeveelheden vrijkomen. Als de status "einde afvalstof" verkregen wordt dan is er met Spodofos geen sprake meer van afvalverwerking.

9

REFERENTIES

1. Spodofos: witte fosfor productie uit slibverbrandingsassen, eerste evaluatie van de duurzaamheid en technologische en economische haalbaarheid, STOWA rapport 2021-57.
2. Smit A.L. et al, A quantification of phosphorus flows in the Netherlands through agricultural production, industrial processing and households, Wageningen University, 2010.
3. Maeda, et al, Mechanical Properties of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics Precipitating Hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Crystals. Crystals 2021, 11, 393.
4. Pönitzsch et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 434 (2016).
5. Consultatie dr. A. Aranda, IFE Noorwegen, dd. 1-3-2024.
6. Mededeling producent van hoogoven cement.
7. Taylor, 1997. Cement Chemistry, Thomas Telford publisher.
8. Alcoa, 1996, High Alumina Cements & Chemical Binders.
9. You et al., Critical Evaluation and Thermodynamic Re-Optimization of the Si-P and Si-Fe-P Systems, Materials 2023,16,1099.
10. Durrer/Volkert, Metallurgie der Ferrolegierungen, Springer, 1972.
11. Yersak et al, Derivation of an iron pyrite with ferrophosphorus and sulfur as precursors, J. Electrochem. Soc., 161 (5) 2014.
12. Potts et al, Iron and Phosphate slag from byproduct Ferrophosphorus, J. Electrochem. Soc. 1958 105, 148.
13. Prideaux, E.B.R., A textbook of inorganic chemistry, Volume VI, part II, Phosphorus (1934).
14. Peerce-Landers, P. et al, The electrochemistry of ferrophosphorus in strong aqueous acid, J. Electrochem. Soc. (130) 12, 1983.
15. Morton, S.C., Phosphorus in the environment and its role in anaerobic iron corrosion, dissertation, Polytechnic Institute of Blacksburg, 2003.
16. Banning, L.H., Processes for recovering vanadium from Western Phosphates, Bureau of Mines, 1951.
17. M. Shamsuddin, Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Wiley 2016.
18. Consultatie Tata Steel dd. 14-5-2024.
19. Consultatie Primetals Technologies Austria GmbH, mei 2021, dry slag granulation.
20. Wilfert, P. Phosphate Recovery From Sewage Sludge Containing Iron Phosphate, TU Delft, 2018.

21. Harlow, H.G., The use of ferrophosphorus aggregate in making high-density concrete, Knolls Atomic Power Laboratory, 1953.
22. Ferkhazad, R. et al. The effect of ferrophosphorus aggregate on physical and mechanical properties of heavy-weight concrete, *Construction and Building Materials*, 299 (2021).
23. Jozwiak-Niedzwiedska, D. et al, High-density and radiation shielding concrete, *Developments in the formulation and reinforcement of concrete*, 2nd edition, 2019.
24. Morton, S.C., Phosphorus in the environment and its role in anaerobic iron corrosion, dissertation, Polytechnic Institute of Blacksburg, 2003.
25. Collins, B et al, The production, properties, and selection of ferrosilicon powders for heavy-medium separation, *J. South Afr. Inst. Mining and Metallurgy*, 1974.
26. Grobler, J.D. et al, The stability of ferrosilicon dense medium suspensions, *J. South Afr. Inst. Mining and Metallurgy*, 2002.
27. Circular Aluminium Action Plan, European Aluminium, Belgium, April 2020.
28. Jaarverslag 2022, Europese Centrale Bank.