

# Die Berliner Pflanze - MAP - Kristallisationsverfahren der Berliner Wasserbetriebe

**Dr. Bernd Heinzmann**

Berliner Wasserbetriebe, Forschung und Entwicklung (FE)

**Dipl.-Ing. Andreas Lengemann**

Berliner Wasserbetriebe, Abwasserentsorgung/Verfahrenssteuerung KA  
Waßmannsdorf

*Phosphorrückgewinnung - Aktueller Stand zu Verordnung, Technologien, deren  
Einsatzmöglichkeiten und Kosten* Informationsveranstaltung BMU & UBA

# Agenda

1. Inkrustationen in der Schlammbehandlung
2. Untersuchungen und verfahrenstechnische Maßnahmen zur Inkrustationsvermeidung
3. Großtechnische Phosphorrückgewinnung
  - a. Optimierung der Phosphorrückgewinnung
  - b. Optimierter neuer großtechnischer MAP-Behälter
4. Wissenschaftliche Begleitung des Einfahrprozesses
5. Bewertung des MAP-Produktes
6. Zusammenfassung

# 1. Inkrustationen in der Schlammbehandlung



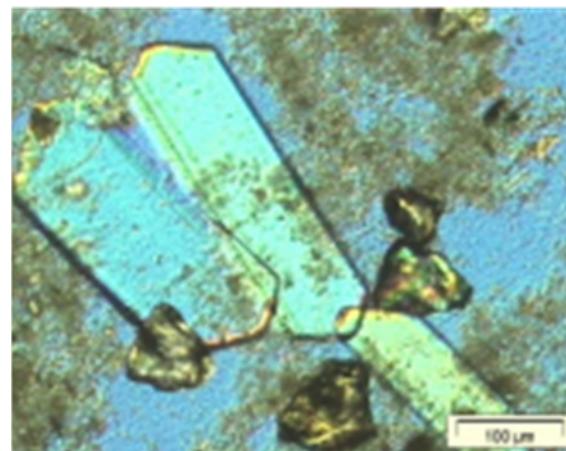
- Abwasserreinigungsprozess mit biologischer Phosphorelimination und Faulung hochkonzentrierter Klärschlammströme in zwei Kaskaden
- Bildung von Inkrustationen in der Schlammbehandlung
- Betriebsprobleme, z.B. Fußkrümmer DN 80 der Pumpe 2 nach 319 Betriebsstunden, Saugstutzen nach 180 Betriebsstunden des Zentralpumpwerk sowie verkrustete Rohrleitung vom Faulbehälter
- Planung/Umbau der Rohrleitungen zum Ausfräsen der Inkrustationen



# Ursachen der unkontrollierten MAP-Bildung



- hohe Phosphat- sowie Ammoniumkonzentrationen im Faulschlamm
- spontanes Entweichen des Kohlenstoffdioxides aus den übersättigten Faulschlämmen und Prozesswässern
- Erhöhung des pH-Wertes
- Änderung der Löslichkeitsgleichgewichte
- Auskristallisation von Magnesiumammoniumphosphat (MAP)



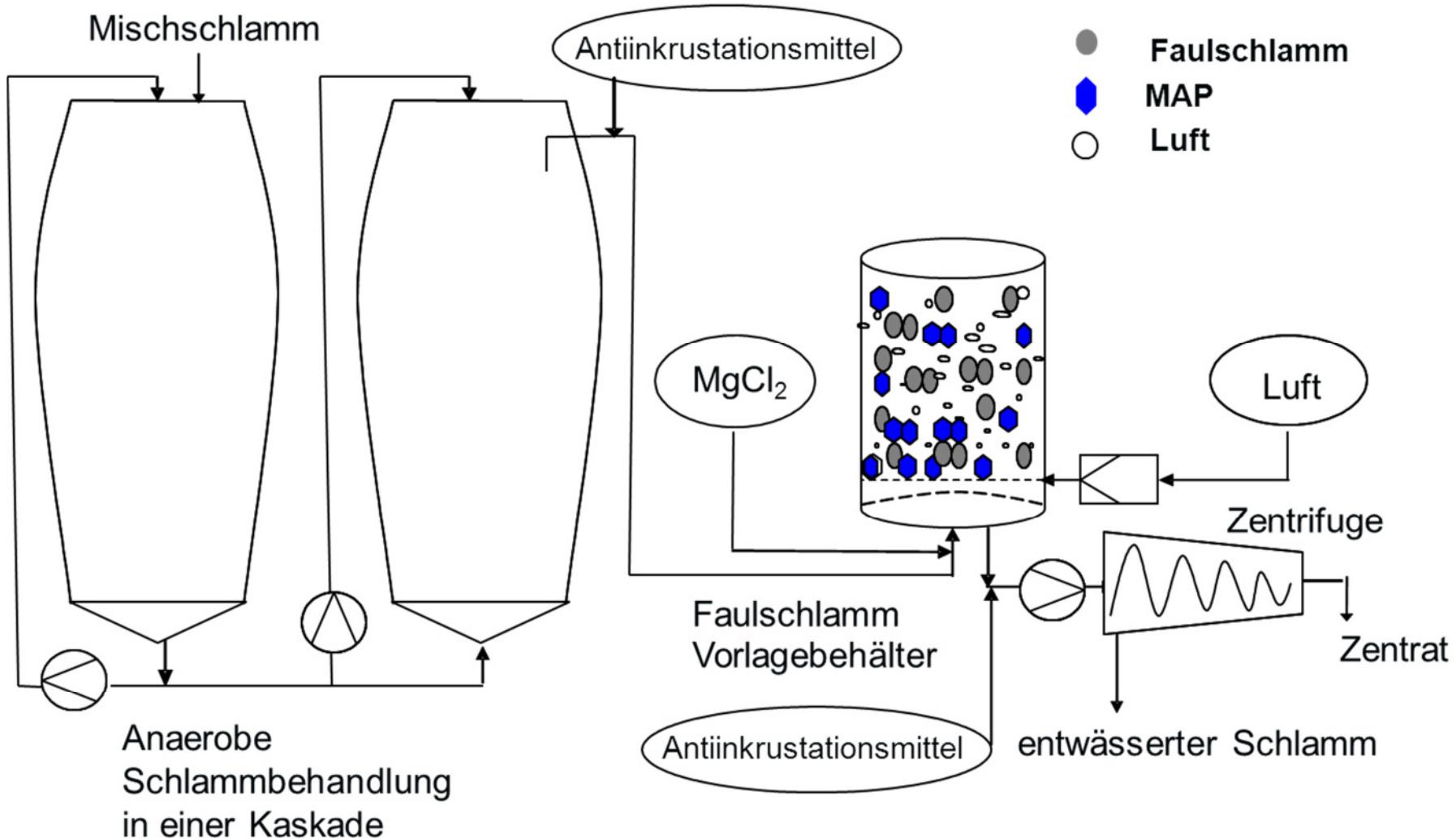
MAP-Kristalle im Faulschlamm

## 2. Untersuchungen und verfahrenstechnische Maßnahmen zur Inkrustationsvermeidung,,

- Dosierung von Antiinkrustationsmitteln
- Analysen zur Struktur und Chemie der Kristalle
- Verdünnung des Zentrates mittels Betriebswasser an den Zentrifugen
- Labortests zum Studium der Phosphordynamik in der anaeroben Schlammbehandlung (chemische und kinetische Untersuchungen zur Phosphor-Fällung während der Faulung)
- Versuche zum Entgasen von Kohlenstoffdioxid - Belüftung von Faulschlamm
- Laborversuche zur gezielten Fällung von Struvit und Kalziumphosphat durch Belüftung des Faulschlammes (Entgasen des Kohlenstoffdioxides und damit Anstieg des pH-Wertes)

- Problem: verschlechterte Entwässerung des Faulschlamms
- daher Versuche mit Fällungsmitteln:
  - $\text{Ca(OH)}_2$
  - $\text{CaCl}_2$
  - $\text{Mg(OH)}_2$  und
  - $\text{MgCl}_2$

# Technische Maßnahmen zur Vermeidung der Inkrustationen „Berliner Verfahren“



# Vorteile der verfahrenstechnischen Änderungen



- vier Faulbehälter zu zwei Kaskaden
- intensivere Faulung: erhöhter Mineralisationsgrad
- erhebliche Verminderung der Phosphatkonzentration
- geringere Phosphor-Rückbelastung
- verbesserte Entwässerbarkeit
- Einsparung von Flockungshilfsmitteln
- Kosteneinsparungen: 250 bis 300 T€ pro Jahr

### 3. Großtechnische Phosphorrückgewinnung



#### a) Optimierung der Phosphorrückgewinnung

- ca. 20 – 50 % der Phosphorfracht (Abwasserzulauf) wurde als MAP ausgefällt
- gefälltes MAP sedimentierte und setzte Flächenbelüftung provisorischen Behälters zu
- 30 t/Vierteljahr
- ca. 2 % der Phosphorfracht (Abwasserzulauf) konnte recycelt werden
- Restliches MAP führt zum abrasiven Verschleiß der Zentrifugen
- ca. 60.000 Euro Einsparpotential



Boden des alten Schlammvorlagebehälters mit sedimentiertem MAP

# FE-Kooperationsprojekt mit der TU Berlin



## Ziele

- Design und Auslegung des neuen MAP-Behälters (Schlammvorlagebehälter) optimieren
  - optimale Fällung und
  - vollständigere Abtrennung des MAP
  - maximale Phosphorrückgewinnung

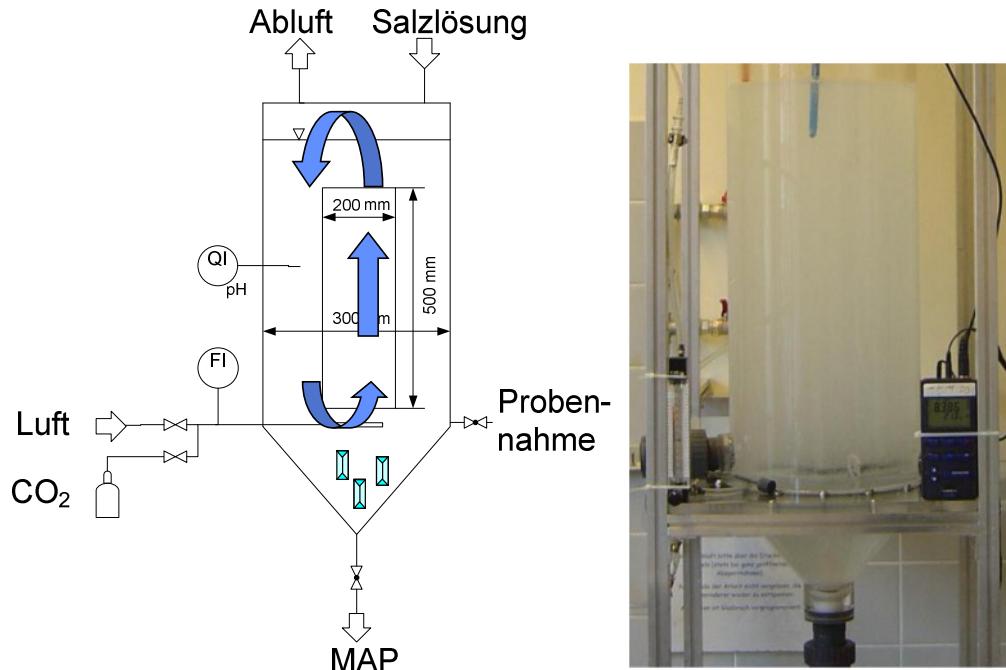
## Methodik

- Laborversuche (Batchtests) zur Optimierung relevanter Einflussgrößen (Belüftungsrate, Magnesiumchlorid-Dosierung, geometrisches Design und Auslegung, Stöchiometrie der Kristallisationspartner)
- Untersuchungen zur Erhöhung der Ausbeute an MAP
- kontinuierliche Versuche in einem Airlift Schlaufenreaktor (Volumen = 45 L)

# Pilotanlage für kontinuierliche Versuche

## Airlift Schlaufenreaktor

- vollständige Vermischung durch einen internen Umlauf
- externer Umlauf sowie geometrische Veränderungen am Reaktorboden (Optimierung der Fluideodynamik)

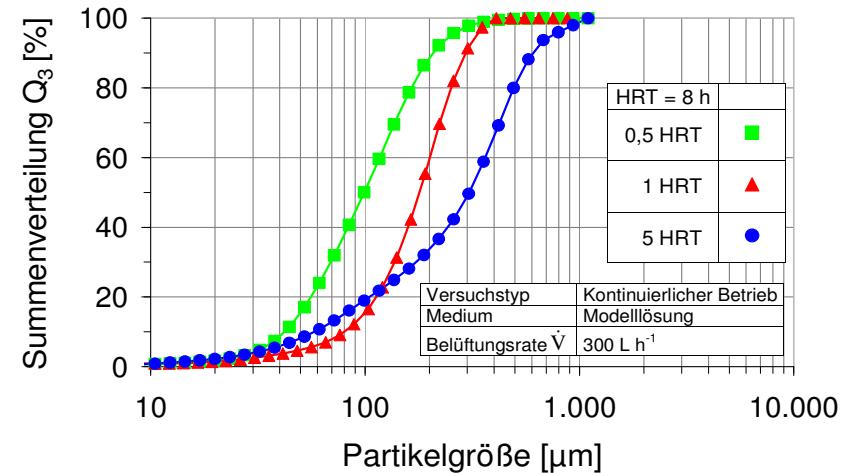
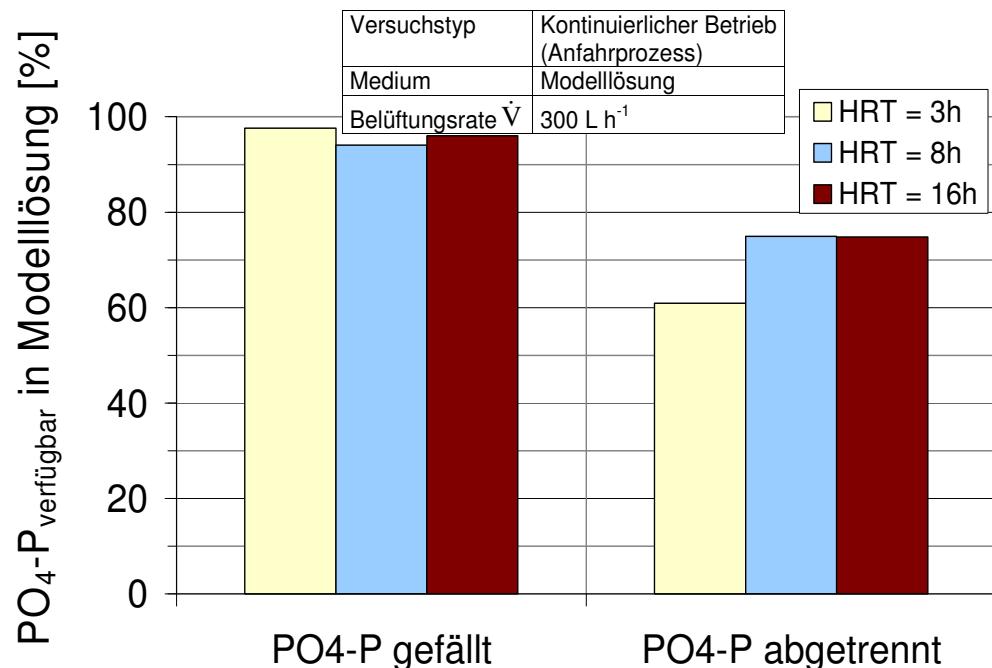


- drei hydraulische Verweilzeiten
- MAP-Fällung sehr effektiv (90 % des verfügbaren Phosphates gefällt)
- Verluste durch Feinstpartikelaustrag
- bessere Abtrennung im Vergleich zum alten Schlammvorlagebehälter, da MAP-Kristalle länger in Schwebefestigkeit gehalten werden

Schema und Foto des 45 L-Airliftschlaufenreaktors

# Ergebnisse der Pilotanlagenversuche

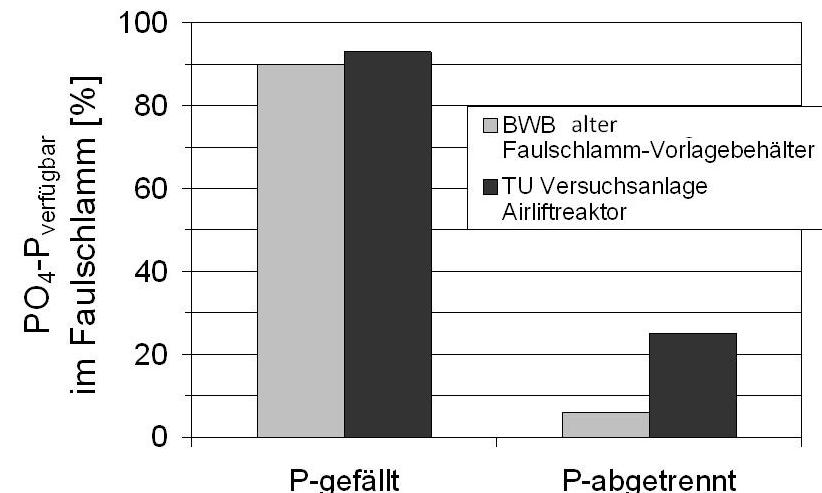
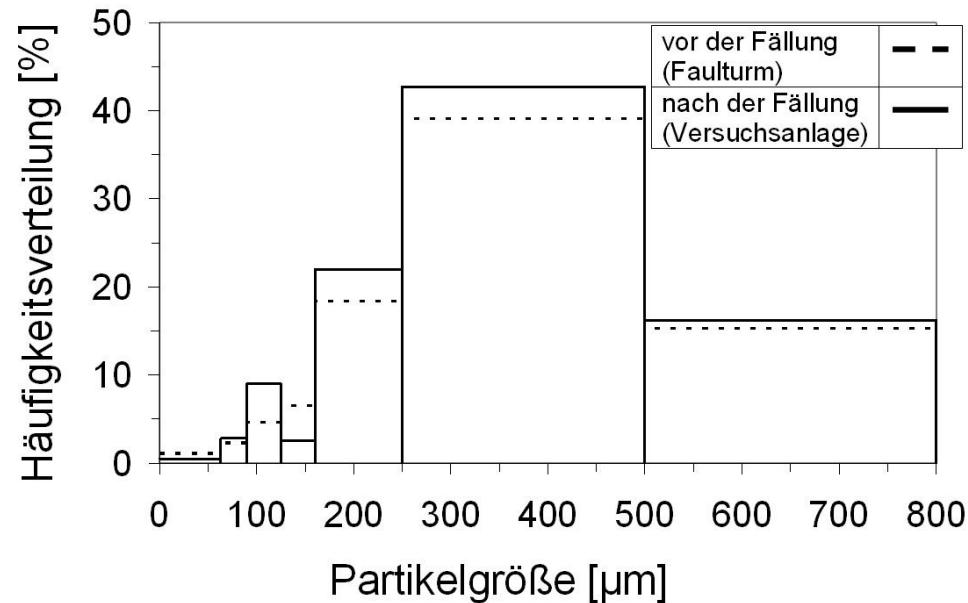
- Fällungsgrade und Abtrennungsgrade bei der MAP-Kristallisation in der Modelllösung bei unterschiedlichen hydraulischen Verweilzeiten (HRT) im Anfahrprozess eines kontinuierlichen Betriebes (= 300 L h<sup>-1</sup>)



- Partikelgrößenverteilungen in der Modelllösung bei mehrfachen hydraulischen Verweilzeiten (HRT) und stetiger MgCl<sub>2</sub>-Dosierung im kontinuierlichen Betrieb (= 300 L h<sup>-1</sup>)

# Ergebnisse der Pilotanlagenversuche

- Partikelgrößenverteilung vor und nach einem 24-Stunden-Versuch (hydraulische Aufenthaltszeit von 8 h)



- Phosphor als MAP gefällt im Faulschlamm und abgetrennt

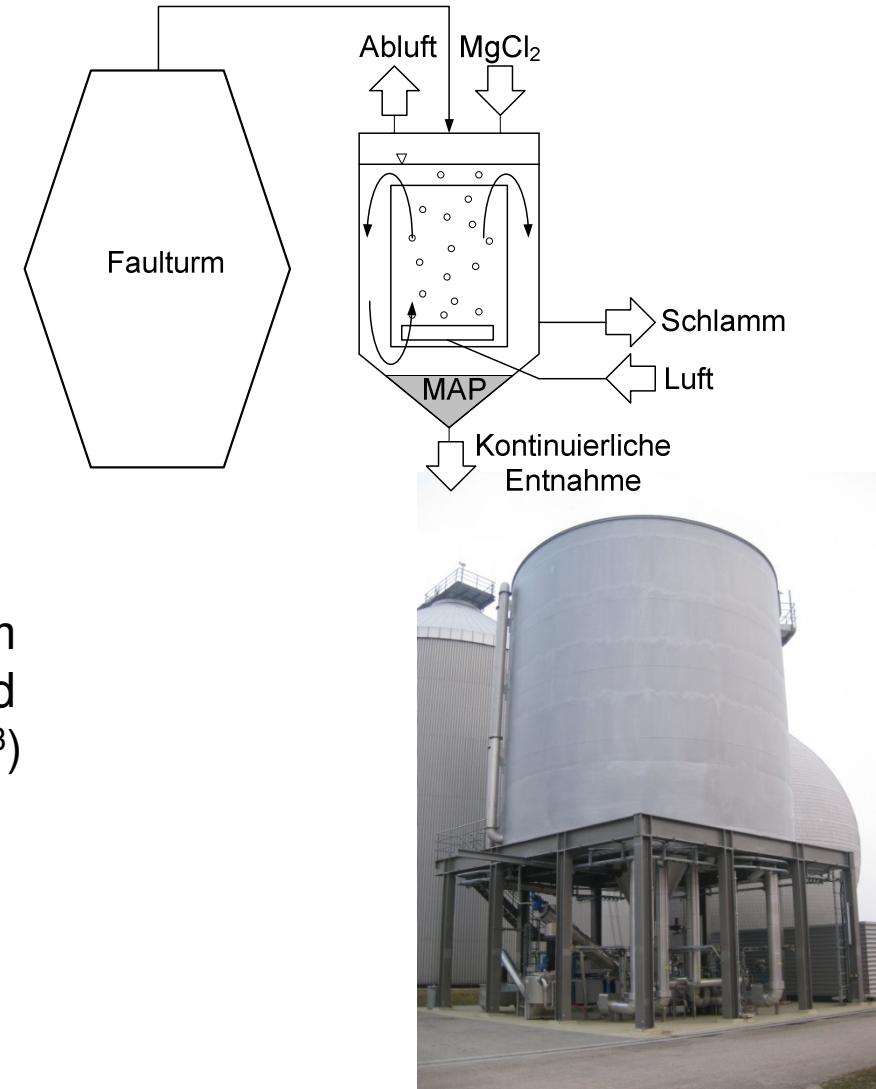
# Reinigung des MAP-Fällungsproduktes



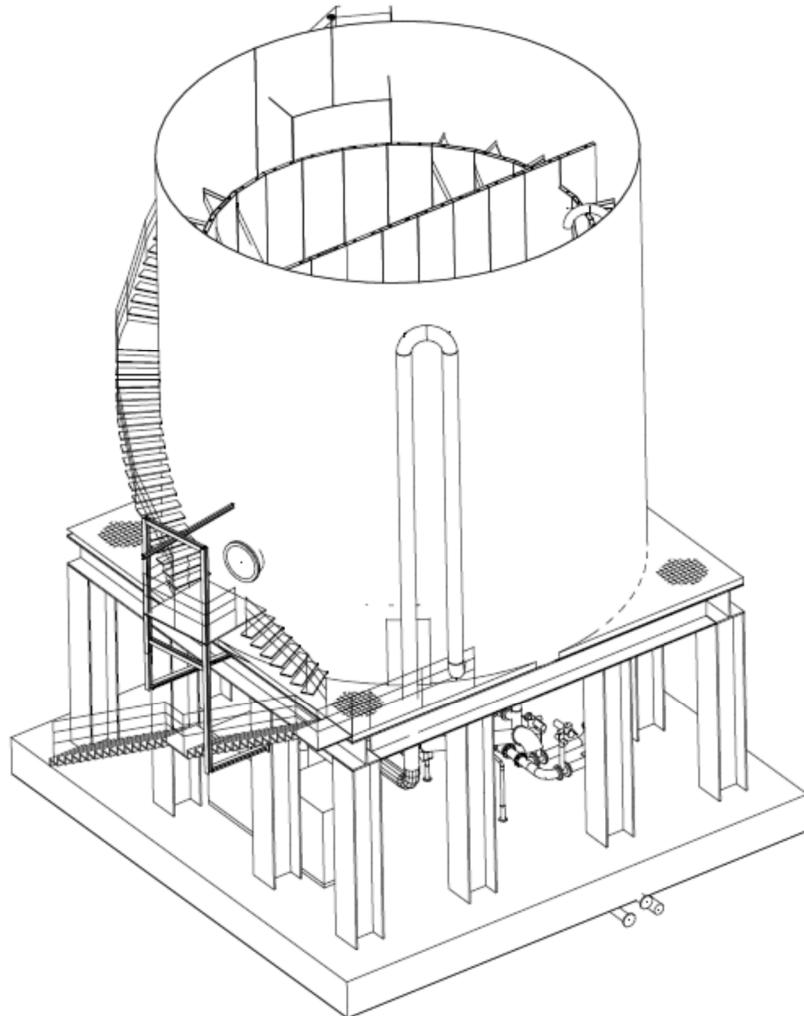
- Sandwäscher, Funktionsprinzip Aufstromklassierung (Firma Passavant)
- Mischungsverhältnis: Faulschlamm : MAP = 1 : 2
- ca. 650 kg MAP-Schlamm-Gemisch pro Versuch
- Versuchsparameter: Volumenstrom, Waschwasser, Höhe des MAP-Bettes
- Bett aus MAP am Behälterboden:
  - Waschwasser strömte hindurch
  - geringe Turbulenzen
  - guter Austrag organischer Partikel
- Abnahme der Konzentration an organischem Kohlenstoff mit zunehmendem Waschwasservolumenstrom
- Höhe des Wirbelbetts irrelevant für effiziente Reinigung

## b) Optimierter neuer großtechnischer MAP-Behälter

- Zirkulationsumlauf durch Lufteinblasung und damit eine gute Durchmischung
- Strippen des Kohlenstoffdioxides
- pH-Wert-Anstieg, gefälltes MAP liegt in kristalliner Form vor
- lange Aufenthaltszeit des MAP und Faulschlamms
- Auslegung: hydraulische Aufenthaltszeit des Faulschlamms von  $t_A \geq 8$  h bei einem Schlammvolumen von rund  $Q \leq 2400$  m<sup>3</sup>/d (Volumen des MAP-Behälters:  $V = 800$  m<sup>3</sup>)
- MAP wird durch einen trichterförmigen Boden entnommen
- Kosten: 2,3 Mio. €



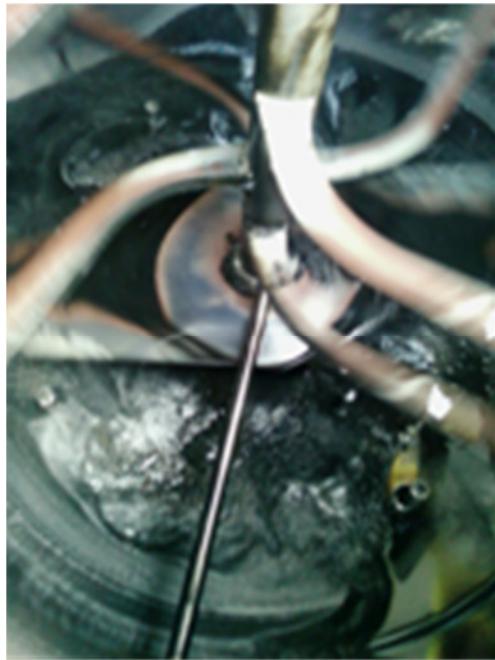
# Neuer MAP-Behälter



# Neuer MAP-Behälter



- Wäscher: unbelüfteter Sandwäscher  
kontinuierliche Durchmischung  
Spülwasserrückführung



## 4. Wissenschaftliche Begleitung des Einfahrprozesses

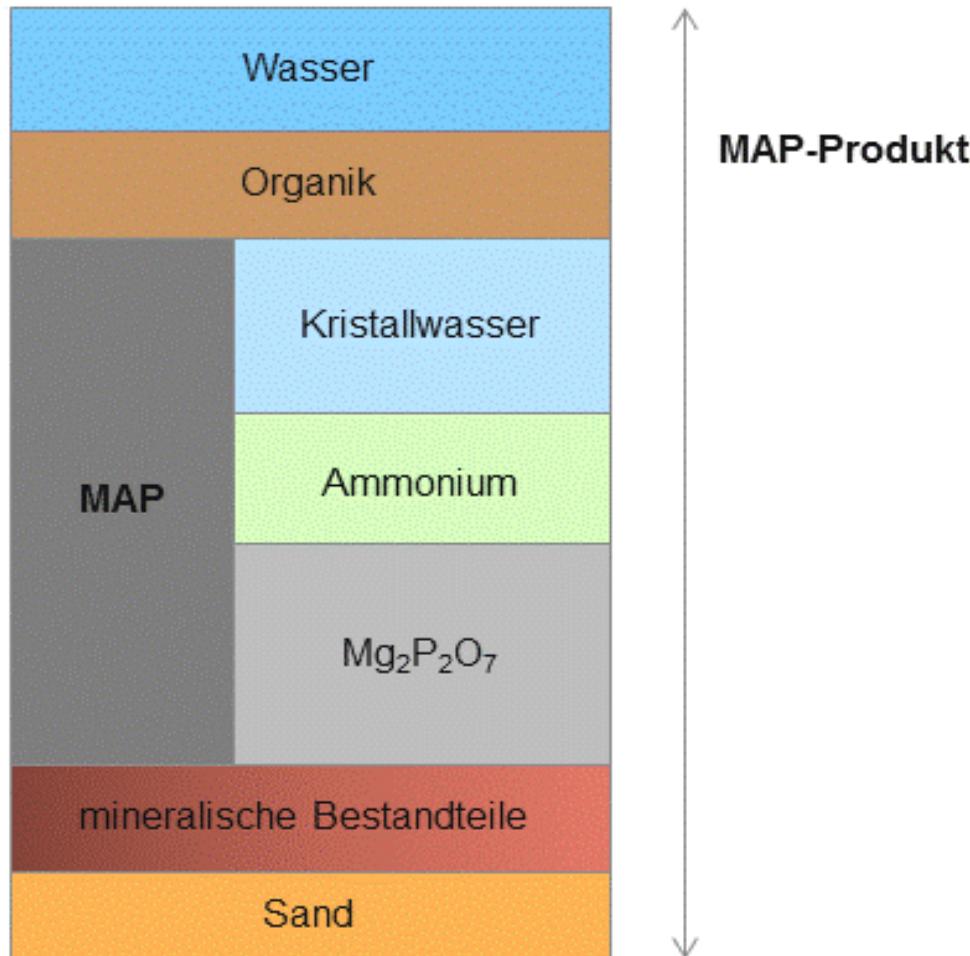


- Ziel: Ermittlung optimaler Betriebsparameter
- Sommer und Herbst 2010 sowie weitere Untersuchungen in 2011 und 2012
- Testen von verschiedenen Belüftungsphasen mit unterschiedlichen Lufteinträgen
  - im Bereich von 1500 m<sup>3</sup>/h bis 3000 m<sup>3</sup>/h
- dabei ermitteln und bewerten:
  - pH-Werte (manuell und online vergleichen und kontrollieren)
  - Effektivität der MAP-Fällung
  - MAP-Menge des Ertrages (Abscheidegrad)
  - Zusammensetzung des MAP-Produktes
  - P<sub>gesamt</sub>- und Phosphatbilanz bezogen auf den Kläranlagenzulauf
  - optimale Belüftung
- Waschprozess optimieren und Aufwand für Wartung sowie Betrieb abschätzen

## Ergebnisse

- Bei niedrigen Luftmengen kleiner 2000 m<sup>3</sup>/h kein bzw. nur ein sehr geringer MAP-Austrag über die Schnecken (Dauer nur ca. 1 bis 4 Tage, um mögliche Verstopfungen bzw. Ablagerungen im MAP-Behälter zu vermeiden)
- Erhöhung der pH-Werte von ca. 7,6 im Faulschlamm um ca. 0,5 Einheiten auf ca. 7,7 bis 8,1 durch die Belüftung und damit verbundenen Austrag an Kohlenstoffdioxid
- mit zunehmender Belüftung tendenziell etwas höhere pH-Werte im Ablauf des MAP-Behälters
- Phosphatkonzentrationen:
  - ca. 350 mg/l PO<sub>4</sub>-P im Faulschlamm mit geringen Schwankungen
  - Ablauf des MAP-Behälters liegen die Phosphatkonzentrationen im Tagesmittel meistens unter 15 mg/l PO<sub>4</sub>-P

# Beschaffenheit des MAP-Produktes



## ▪ Zusammensetzung:

- durchschnittlich 62 % MAP
- ca. 10 % Wasser (Feuchtigkeit)
- ca. 9 % Organik
- ca. 10 % Sand sowie
- ca. 9 % andere mineralische Bestandteile

## Ergebnisse

- Wirkungsgrad der Phosphatfällung von rund 96 %
- Ertrag des MAP-Produktes:
  - im Bereich 392 bis 2103 kg/d
  - keine Abhängigkeit von der Belüftung (2.000 m<sup>3</sup>/h bis 3.000 m<sup>3</sup>/h) der MAP-Anlage
- Wirkungsgrad der Phosphor-Rückgewinnung bezogen auf die P-Fracht im Zulauf zur Kläranlage Waßmannsdorf rund 5 %

## 5. Bewertung des MAP - Produktes



- Ermittlung von Nährstoffgehalten und Verunreinigungen im MAP-Produkt
- Vergleich mit verschiedenen, gesetzlich zugelassenen Düngerarten (Superphosphat, Dicalziumphosphat, Magnesium und NP-Dünger)
  - Nährstoffgehalte gut (Düngemittelverordnung) 
  - Schadstoffpotential sehr gering 
  - Phosphorverfügbarkeit für Pflanzen:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{MAP-Produkt} > \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{AlPO}_4$  
- Bestätigung vom Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurerneuerung - Amtliche Düngemittelkontrolle - des Landes Brandenburg im Jahre 2008 (MAP-Produkt entspricht Düngemittelverordnung und darf als Düngemittel in Verkehr gebracht werden) 
- MAP soll als lokales Markenprodukt ("Berliner Pflanze") etabliert werden 

## 6. Zusammenfassung



- Verfahrenskombination Bio-P und intensive Faulung konzentrierter Schlammströme begünstigt das Entstehen von Inkrustationen
- Vermeidung der unerwünschten Inkrustationen durch gezielte MAP-Fällung im Schlammvorlagebehälter der Zentrifugen
- Berliner Verfahren – patentiert und Lizenz vergeben
- Kooperationsprojekt mit Fachgebiet Verfahrenstechnik der TU Berlin für Prozessoptimierung sowie optimale Auslegung des Schlammvorlagebehälters zur vollständigen Fällung des Phosphats und Abscheidung des MAP vom Faulschlamm
- wissenschaftliche Begleitung des Einfahrprozesses des neuen MAP-Behälters
- Wirkungsgrad der Phosphorrückgewinnung bezogen auf die gesamte Phosphorfracht im Zulauf zur Kläranlage Waßmannsdorf von ca. 5 % damit ca. 392 bis 2103 kg/d MAP-Produkt / Tag

## 6. Zusammenfassung

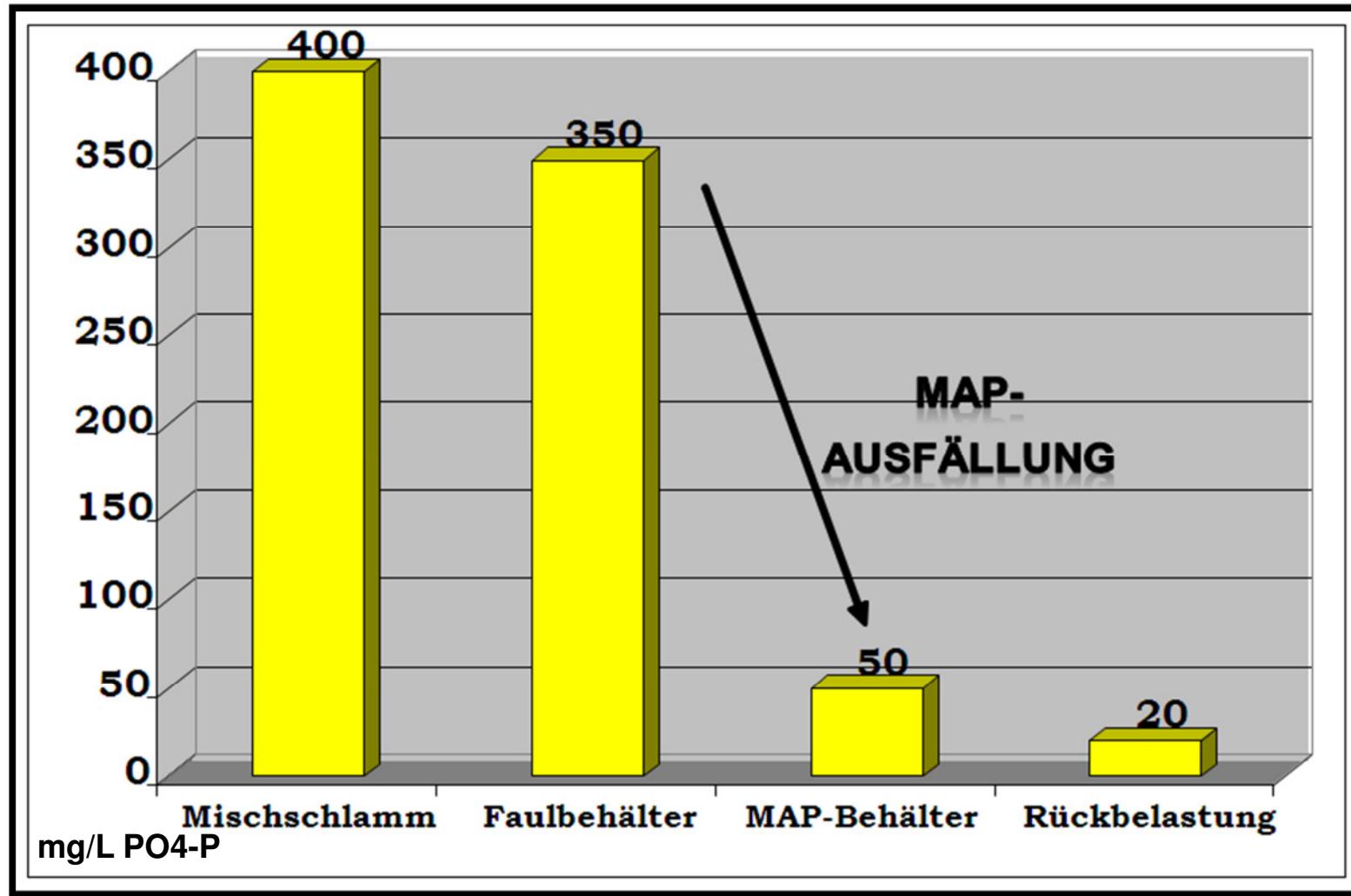


- MAP hat mit anderen Düngern vergleichbare Nährstoffgehalte, niedrige Schadstoffgehalte, z.B. Schwermetalle, gute Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit
- damit Einsatz als Langzeitdünger möglich
- MAP soll als lokales Markenprodukt "Berliner Pflanze" etabliert werden

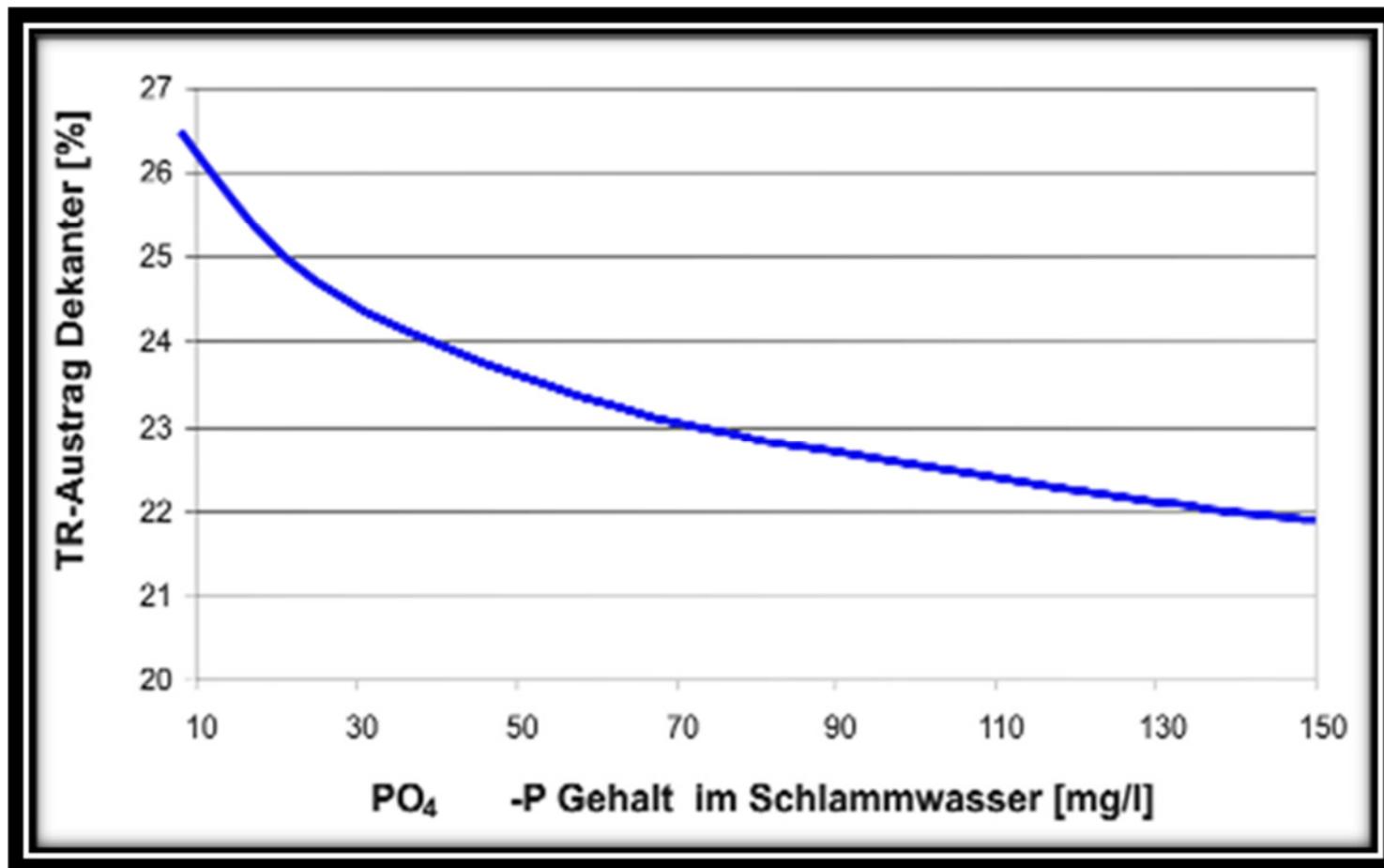
## Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Bernd Heinzmann  
Berliner Wasserbetriebe  
Neue Jüdenstraße 1  
D-10179 Berlin  
Tel.: (+49 30) 8644 - 1800  
E-Mail: [Bernd.Heinzmann@bwb.de](mailto:Bernd.Heinzmann@bwb.de)

# Verminderung der Phosphatkonzentration in mg/L PO<sub>4</sub>-P durch die MAP-Fällung



# Zusammenhang Phosphatkonzentration, Wasserbindungsvermögen und Entwässebarkeit



Quelle: Bäckler/Ewert

# Vergleich der Entwässerungseigenschaften und resultierende Kostensparnis



Schlämme mit erhöhter  
Orthophosphatkonzentration

**Zentrifugenergebnis**  
21 – 23 % TR  
**FHM - Verbrauch**  
12 - 14 kg FHM / tTR

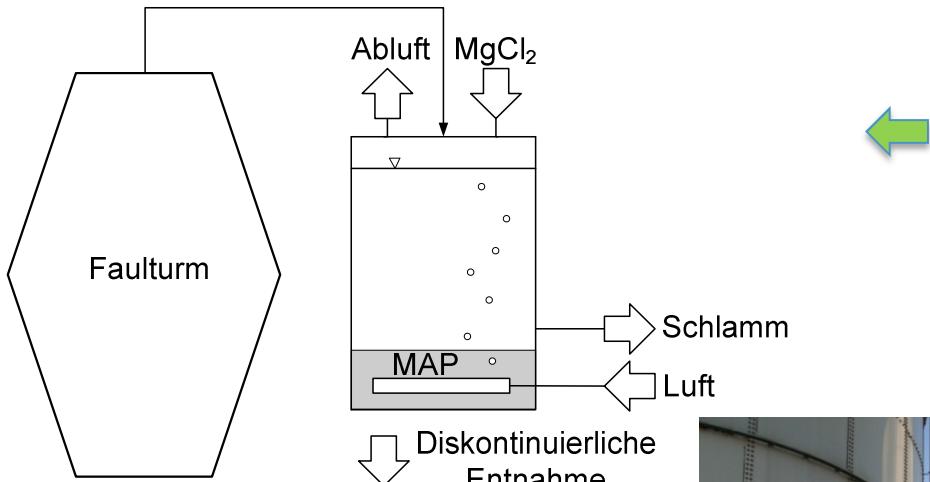
Schlämme mit geringerer  
Orthophosphatkonzentration

**Zentrifugenergebnis**  
26 – 28 % TR  
**FHM - Verbrauch**  
8,0 - 10 kg FHM / t TR

**Differenz: 5 % TR**  
= 20 % weniger Schlammanfall  
= 20 % weniger Verwertungskosten

**Differenz: 4 kg FHM / t TR**  
= 30 % weniger FHM Verbrauch  
= 30 % weniger FHM Kosten

# 10 Jahre provisorischer Betrieb mit belüftetem Faulschlammvorlagebehälter



**Probe-Nr.**  
**Ort KW**  
**Prüfgegenstand**  
**Probenahmedatum**  
**Bezeichnung**  
**Meßstelle**  
**Detail**

41002599

**WAS**  
**MAP - Neuer Reaktionsbehälter**  
**17.03.2010**  
**MAP-Abscheidung**  
**MAP-Wäscher**  
**Austrag**



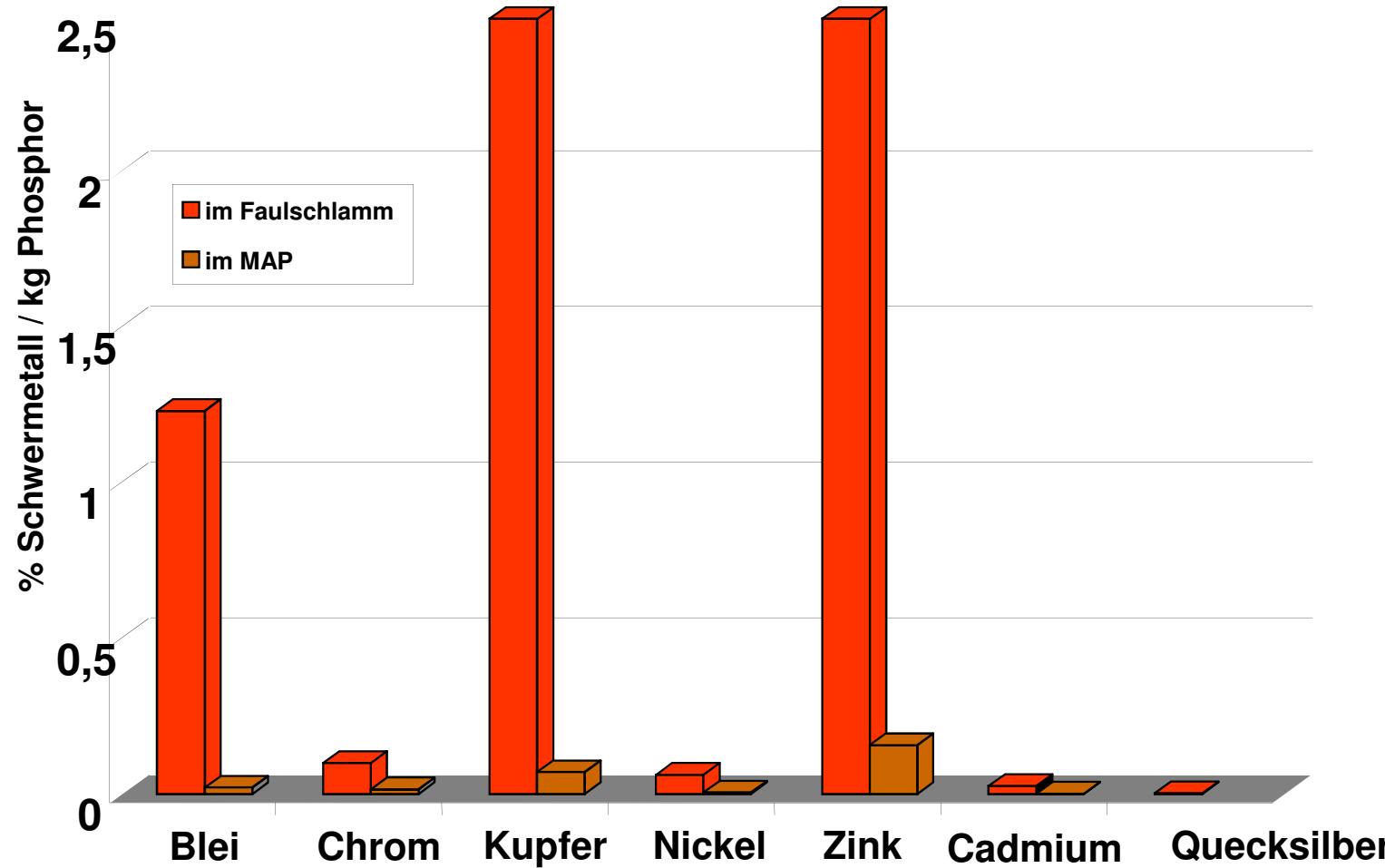
Feststoffvorb.	-	erfolgt	
Trockenrückstand	%	60,9	
Glühverlust (S)	%	28	
N ges. (titr.)(F)	%	7,7	
P ges. (S)	%	18,7	
Basisch wirks. Stoffe (W)	%CaO	5,6	
Auf. Königswasser S	-	erfolgt	
As (ICP-OES)(F)	mg/kg	<10	40
Ca (ICP-OES)(F)	mg/kg	3.900	
Cd (ICP-OES)(F)	mg/kg	<0,50	1,5
Co (ICP-OES)(F)	mg/kg	<1,0	
Cr (ICP-OES)(F)	mg/kg	2,5	
Cu (ICP-OES)(F)	mg/kg	8,6	70
K (ICP-OES)(F)	mg/kg	470	
Mg (ICP-OES)(F)	mg/kg	92.000	
Na (ICP-OES)(F)	mg/kg	<150	
Ni (ICP-OES)(F)	mg/kg	<2,0	80
Pb (ICP-OES)(F)	mg/kg	<2,5	150
S (ICP-OES)(F)	mg/kg	270	
Se (ICP-OES)(F)	mg/kg	<10	
Tl (AAS)(F)	mg/kg	<0,40	1
Zn (ICP-OES)(F)	mg/kg	22	1000
Hg (Verbrennung)(F)	mg/kg	<0,10	1
Cr (VI) (photom.)(F)	mg/kg	<0,1	2

**Grenzwerte**

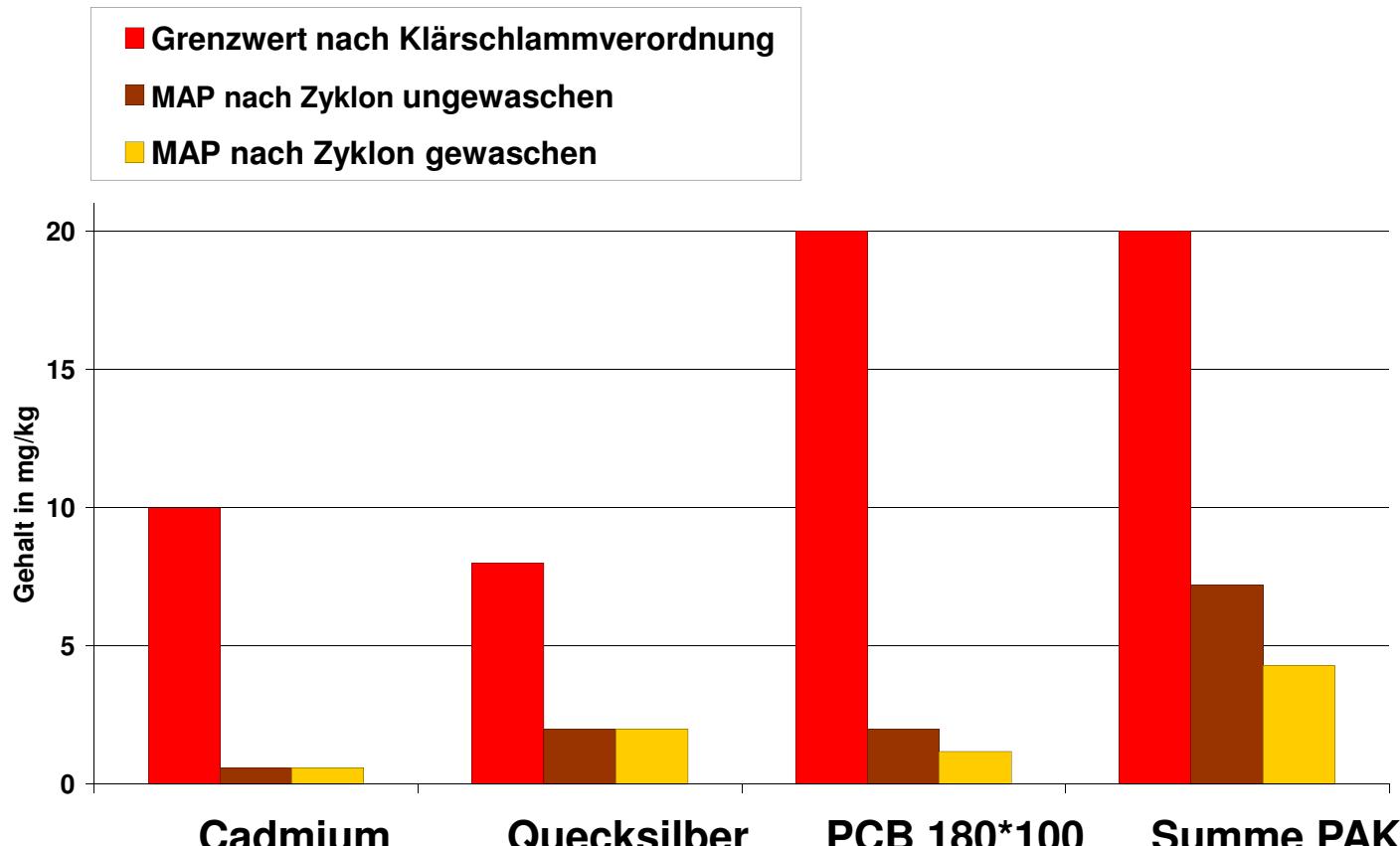
- MAP-Analyse nach Düngemittelverordnung vom neuen MAP-Behälter



# Vergleich der Schwermetallgehalte des kommunalen Klärschlammes und des ungewaschenen MAP-Fällungsproduktes



# Vergleich der Schwermetallgehalte und organischer Summenparameter des kommunalen Klärschlammes und des



# Phosphor-Verfügbarkeit bezüglich deutsches Weidelgras – *Lolium perenne*



- Topfversuche zur Verfügbarkeit des Phosphors im MAP-Fällungsprodukt im Vergleich mit synthetisch hergestelltem MAP und Kalziumphosphaten:
  - zwei Böden mit einem pH-Wert von 6,6 und 7,1
  - spezielle Grassorte deutsches Weidelgras – *Lolium perenne*
- gute Mobilität des Phosphors in den damit gedüngten Böden
- gute Verfügbarkeit
- zufrieden stellendes Wachstum (nach Richards und Johnston, 2001)





LAND BRANDENBURG

Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurordnung | Am Halbleiterwerk 1 | 15236 Frankfurt (Oder)

Berliner Wasserbetriebe  
Produktmanagement  
Frau Silke Block

10864 Berlin

Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurordnung  
Referat 43 – Ackerbau und Grünland  
- Amtliche Düngemittelkontrolle -

Berliner Straße  
14532 Güterfelde  
Bearb.: Herr Dr. Roschke  
Gesch-Z.:  
Hausnr.: (0 33 29) 69 14 21  
Fax: (0 33 29) 69 14 29  
Internet: [www.mluv.brandenburg.de/](http://www.mluv.brandenburg.de/)

e-Mail: [Manfred.Roschke@lif.brandenburg.de](mailto:Manfred.Roschke@lif.brandenburg.de)

Güterfelde, den 15.04.2008

Sehr geehrte Frau Block,  
beiliegend erhalten Sie den Bericht zur amtlichen Düngemittelkontrolle  
der Probe R43/03/08 und eine Bewertung des Untersuchungsbefundes  
zu Ihrer Kenntnisnahme.

Betr.: Bewertung des Untersuchungsbefundes  
Düngemittelprobe R43/03/08

Teilaufgeschlossenes Rohphosphat muss Mindestgehalte von 16 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 6 % MgO aufweisen und aus teilaufgeschlossenen Rohphosphaten unter Zugabe von Magnesiumsulfat oder Magnesiumoxid hergestellt werden. Diese Mindestgehalte werden in der Düngemittelprobe R43/03/08, Labor-Nr. 53400 - DA 48 eingehalten. Dabei handelt es sich um aus Berliner Klärschlamm nach besonderen Behandlungsverfahren gewonnene Phosphate. Zusätzlich wurde in dieser Probe der Gehalt an ameisensäurelöslichen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestimmt. Diese Bestimmungsmethode wird überwiegend zur Löslichkeit der Rohphosphate herangezogen um festzustellen, ob zumindest ein Teil des Phosphors in einer für Pflanzen verwertbaren Form vorliegt. Nach vorliegendem Ergebnis ist davon auszugehen, dass der enthaltene Phosphor für die Pflanzenernährung wirksam werden kann. Gestützt wird dieses Ergebnis zusätzlich von vergleichenden Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Magnesium-Ammonium-Phosphaten der selben Herkunft (RÖMER, 2006)<sup>1</sup>. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse kann bei Einhaltung der weiteren düngemittelrechtlichen Vorschriften dieses Teilaufgeschlossene Rohphosphat mit Magnesium in Verkehr gebracht werden.

Mit freundlichem Gruß

Dr. M. Roschke

<sup>1</sup> RÖMER, W: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006, 169, S 826-832



- MAP-Produkt entspricht Düngemittelverordnung und darf als Düngemittel in Verkehr gebracht werden



# Erfolge der MAP - Vermarktung



## Für die Berliner Pflanze

### Mineralischer Langzeitdünger

Magnesium- Ammonium- Phosphat (MAP)



berlinwasser  
regional

#### Zusammensetzung:

Magnesium	Mg	4-6 %
Stickstoff	N	5-8 %
Phosphor	P	12-16 %

außerdem: 20% Organik (organische C-Verbindungen)

20% am Kristall gebundenes Wasser

10% Carbonate (anorganische C-Verbindungen)

ca. 10% andere Minerale wie z.B. Calcium,  
der Rest sind Spurenstoffe

- Zulassung als Düngemittel vom Amt für Verbraucherschutz 04/2008
- Erste Verkaufserfolge vom MAP-Dünger 04/2009
- Verträge mit Düngemittelhandelsgesellschaft 60 – 80 Euro/t

