



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

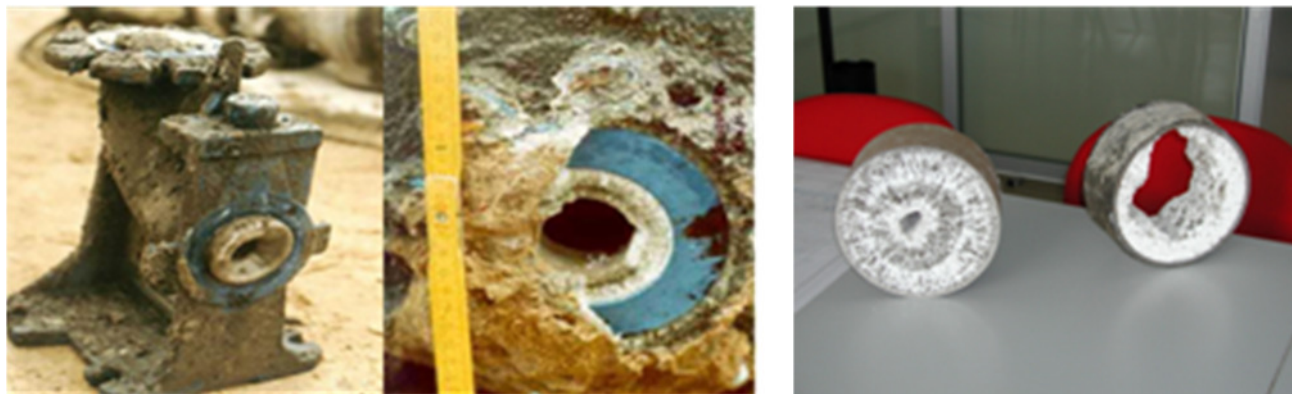
Phosphorrückgewinnung - Aktueller Stand zu Verordnung, Technologien, deren Einsatzmöglichkeiten und Kosten Informationsveranstaltung BMU & UBA

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

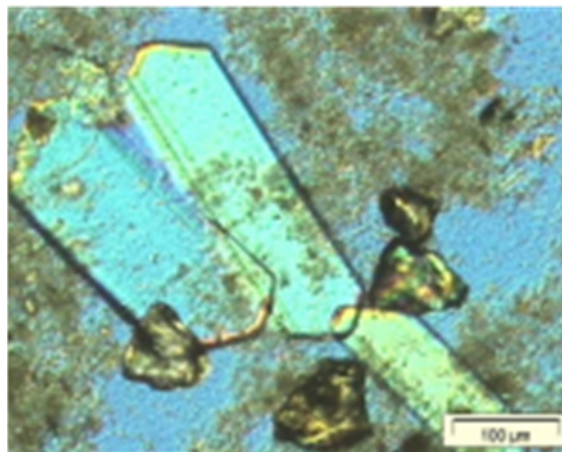
1. Inkrustationen in der Schlammbehandlung

- 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 Zentratpumpwerks 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

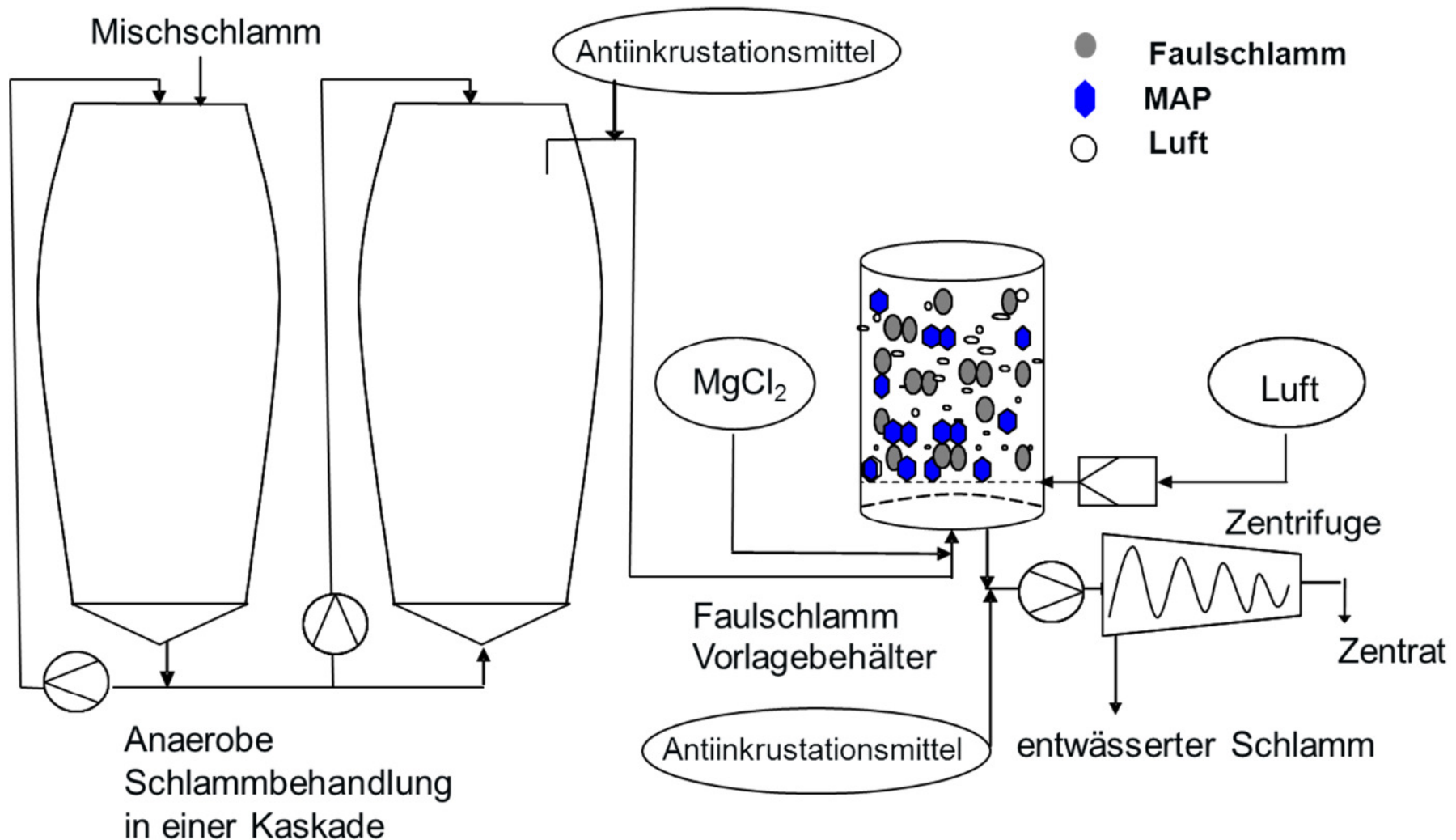
2. Untersuchungen und verfahrenstechnische Maßnahmen zur Inkrustationsvermeidung,,



- 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 Faulschlammes
- daher Versuche mit Fällungsmitteln:
 - Ca(OH)_2
 - CaCl_2
 - Mg(OH)_2 und
 - 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

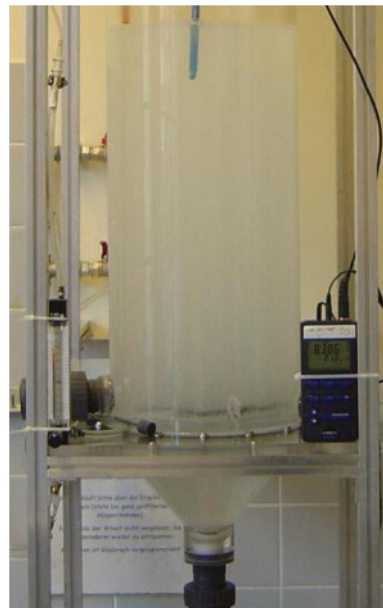
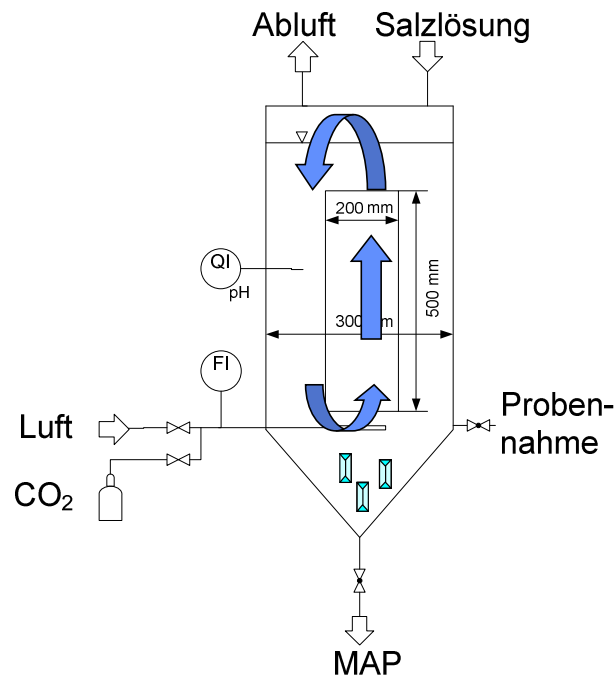
Methodik

- 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 Fluidodynamik)

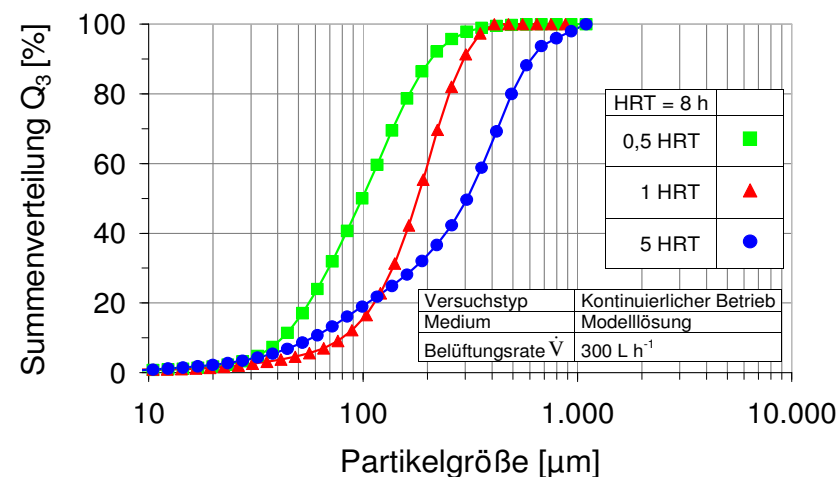
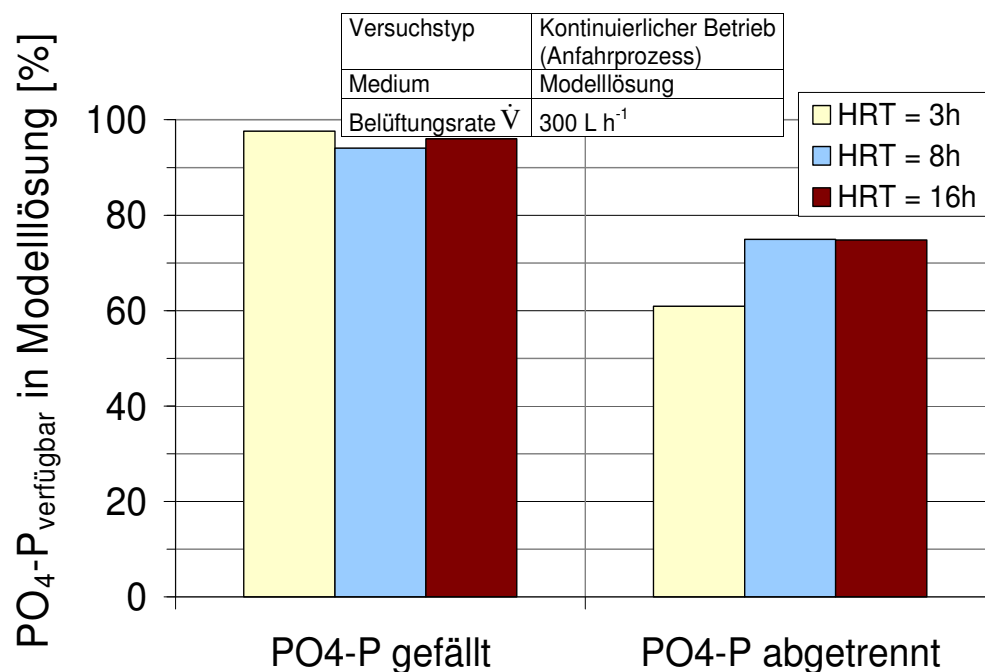


- drei hydraulische Verweilzeiten
- MAP-Fällung sehr effektiv (90 % des verfügbaren Phosphates gefällt)
- Verluste durch Feinstpartikelaustrag
- bessere Abtrennung im Vergleich zum alten Schlammvorlagebehälter, da MAP-Kristalle länger in Schwebelage gehalten werden

Schema und Foto des 45 L-Airliftschlaufenreaktors

Ergebnisse der Pilotanlagenversuche

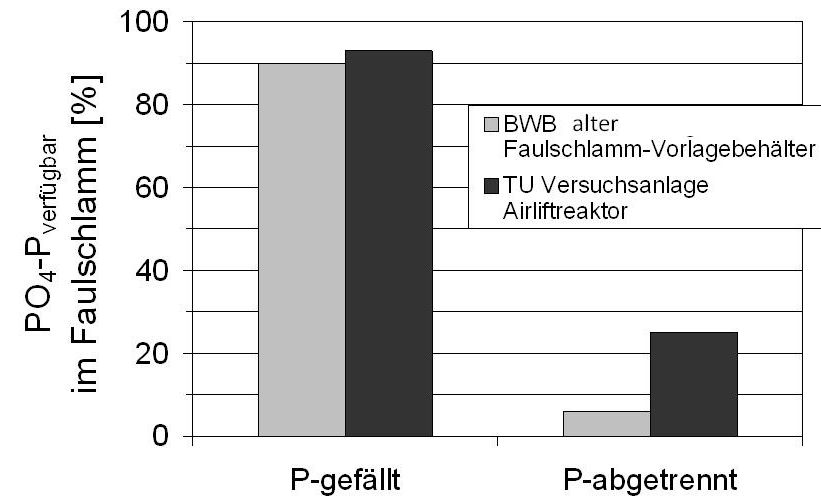
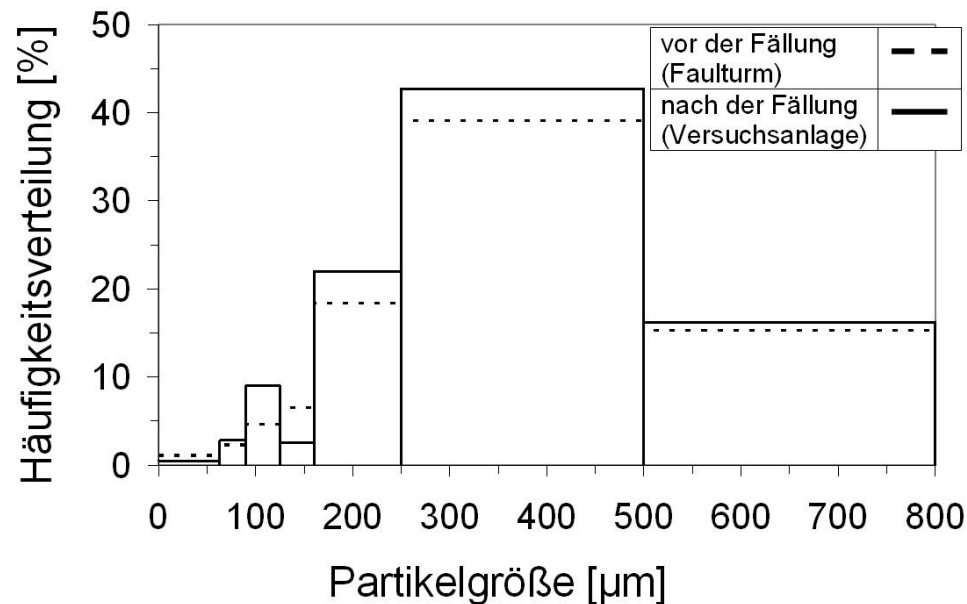
- Fällungsgrade und Abtrennungsgrade bei der MAP-Kristallisation in der Modelllösung bei unterschiedlichen hydraulischen Verweilzeiten (HRT) im Anfahrprozess eines kontinuierlichen Betriebes ($= 300 \text{ L h}^{-1}$)



- Partikelgrößenverteilungen in der Modelllösung bei mehrfachen hydraulischen Verweilzeiten (HRT) und stetiger MgCl₂-Dosierung im kontinuierlichen Betrieb ($= 300 \text{ L h}^{-1}$)

Ergebnisse der Pilotanlagenversuche

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



- Phosphor als MAP gefällt im Faulschlamm und abgetrennt

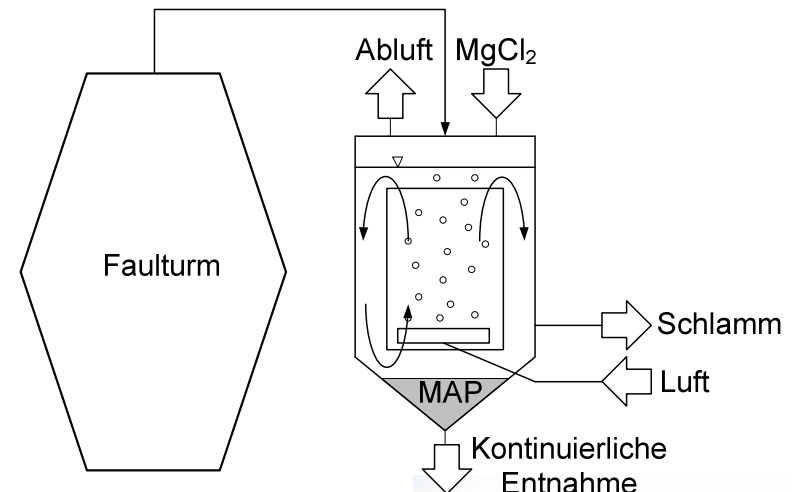
Reinigung des MAP-Fällungsproduktes



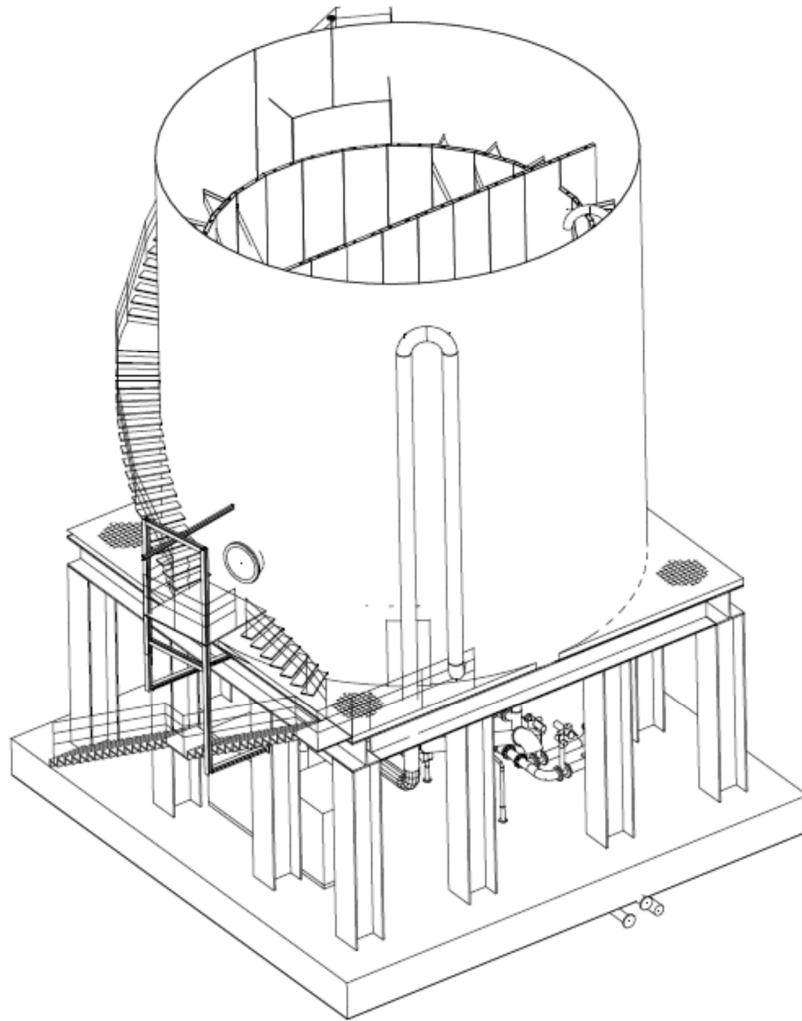
- Sandwäscher, Funktionsprinzip Aufstromklassierung (Firma Passavant)
- Mischungsverhältnis: Faulschlamm : MAP = 1 : 2
- ca. 650 kg MAP-Schlamm-Gemisch pro Versuch
- Versuchsparameter: Volumenstrom, Waschwasser, Höhe des MAP-Bettes
- Bett aus MAP am Behälterboden:
 - Waschwasser strömte hindurch
 - geringe 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 Faulschlammes
- Auslegung: hydraulische Aufenthaltszeit des Faulschlammes von $t_A \geq 8$ h bei einem Schlammvolumen von rund $Q \leq 2400$ m³/d (Volumen des MAP-Behälters: $V = 800$ m³)
- 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

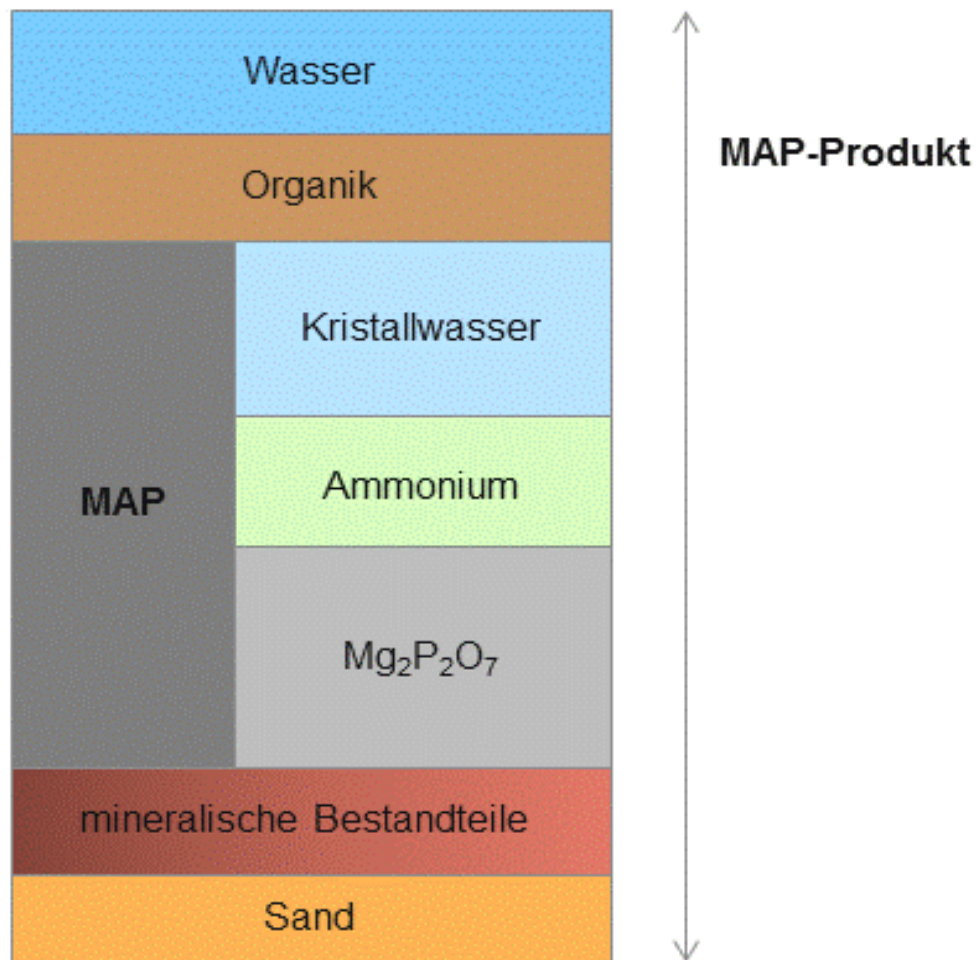


- Ziel: Ermittlung optimaler Betriebsparameter
- Sommer und Herbst 2010 sowie weitere Untersuchungen in 2011 und 2012
- Testen von verschiedenen Belüftungsphasen mit unterschiedlichen Lufteinträgen
 - im Bereich von 1500 m³/h bis 3000 m³/h
- dabei ermitteln und bewerten:
 - pH-Werte (manuell und online vergleichen und kontrollieren)
 - Effektivität der MAP-Fällung
 - MAP-Menge des Ertrages (Abscheidegrad)
 - Zusammensetzung des MAP-Produktes
 - P_{gesamt}- und Phosphatbilanz bezogen auf den Kläranlagenzulauf
 - optimale Belüftung
- Waschprozess optimieren und Aufwand für Wartung sowie Betrieb abschätzen

Ergebnisse

- Bei niedrigen Luftmengen kleiner 2000 m³/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 PO₄-P im Faulschlamm mit geringen Schwankungen
 - Ablauf des MAP-Behälters liegen die Phosphatkonzentrationen im Tagesmittel meistens unter 15 mg/l PO₄-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 m³/h bis 3.000 m³/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



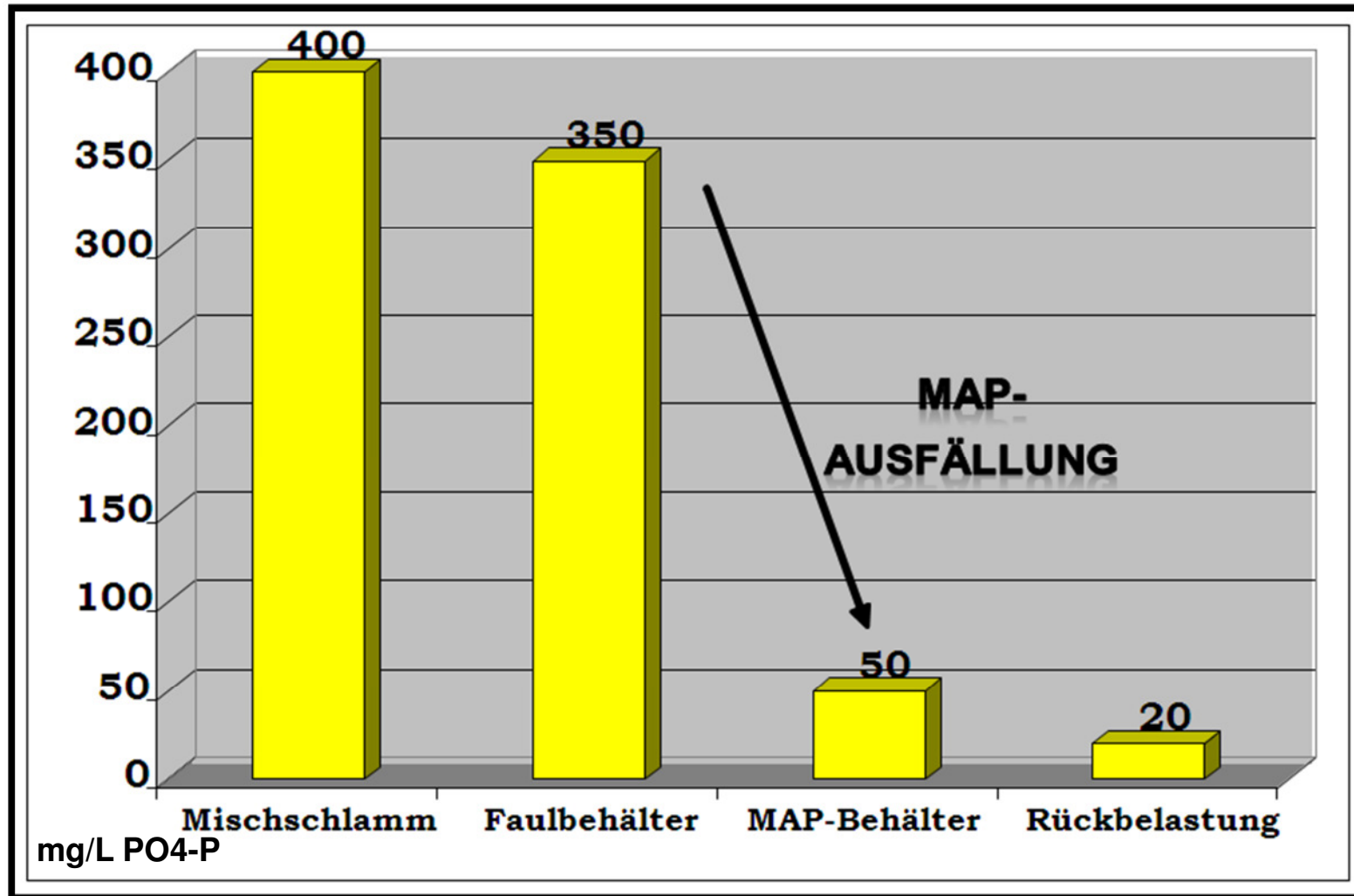
- MAP hat mit anderen Düngern vergleichbare Nährstoffgehalte, niedrige Schadstoffgehalte, z.B. Schwermetalle, gute Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit
- damit Einsatz als Langzeitdünger möglich
- MAP soll als lokales Markenprodukt "Berliner Pflanze" etabliert werden



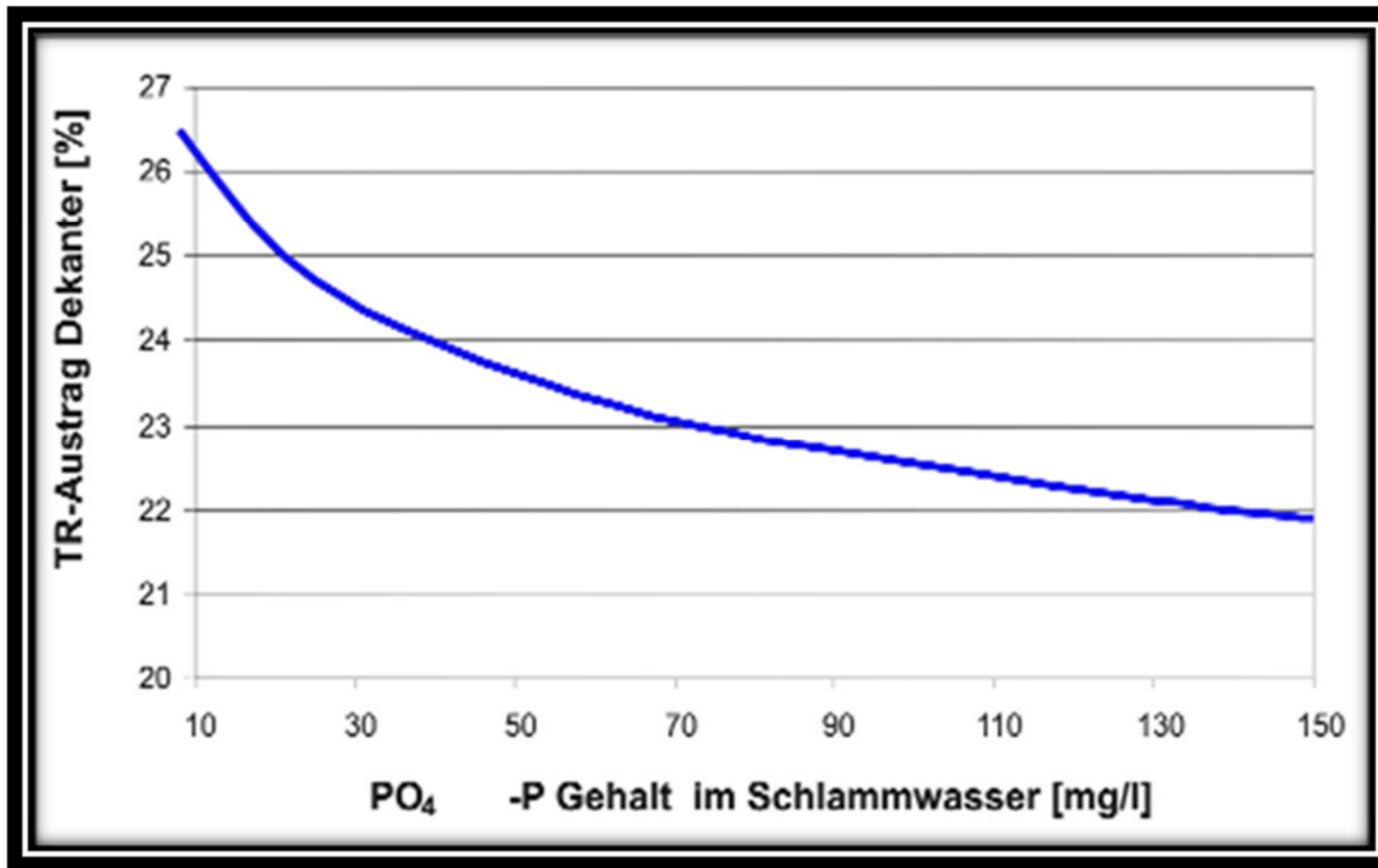
Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

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

Verminderung der Phosphatkonzentration in mg/L PO₄-P durch die MAP-Fällung

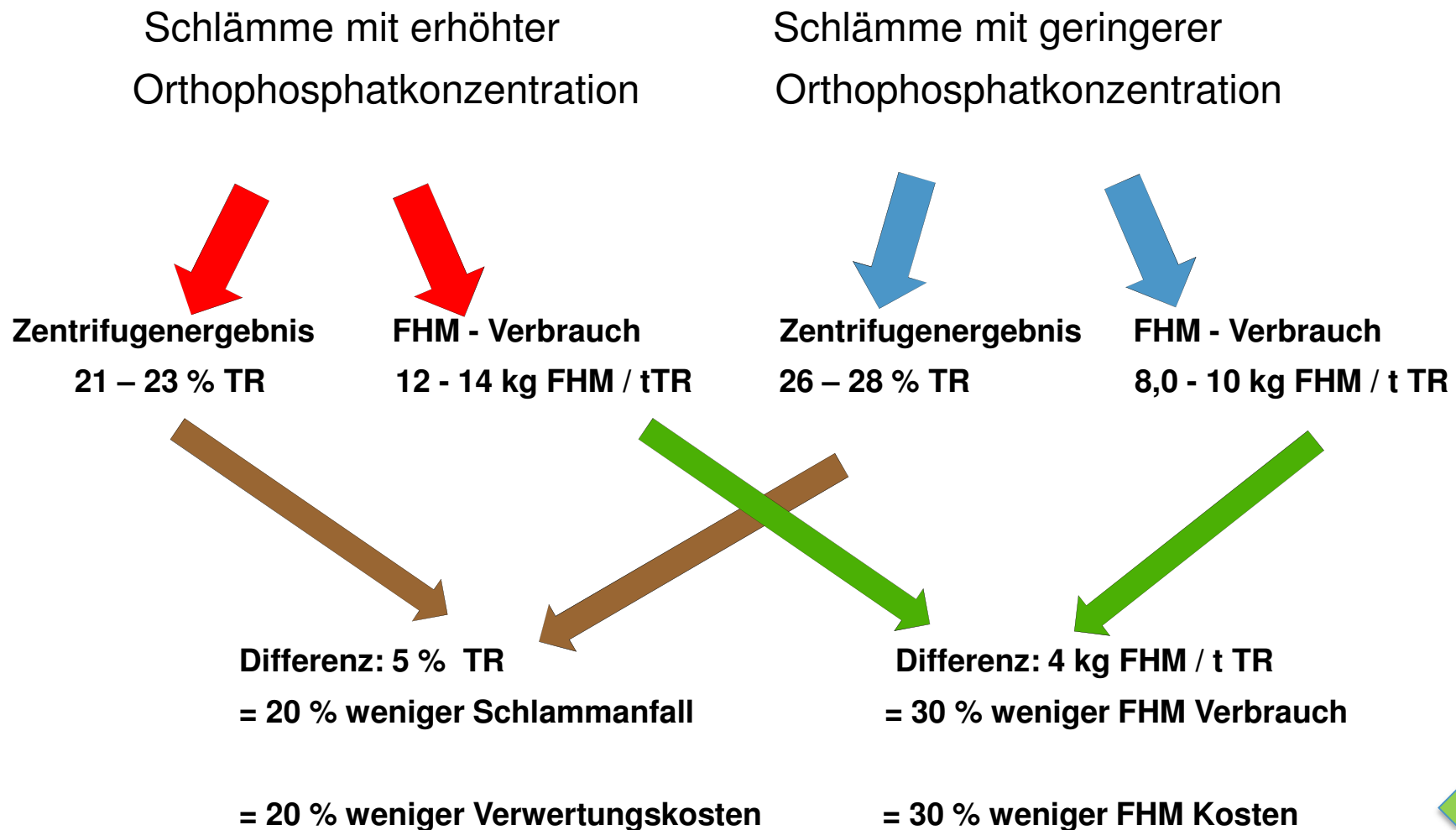


Zusammenhang Phosphatkonzentration, Wasserbindungsvermögen und Entwässerbarkeit

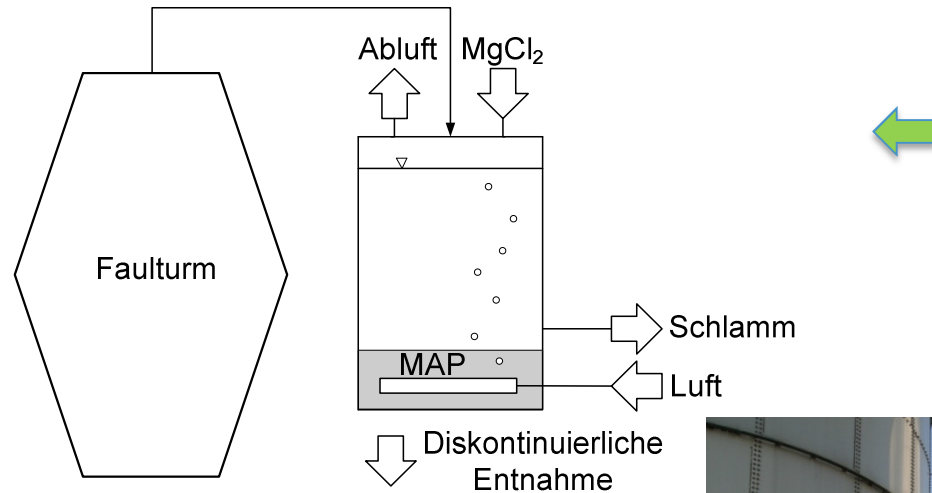


Quelle: Bäckler/Ewert

Vergleich der Entwässerungseigenschaften und resultierende Kostenersparnis



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



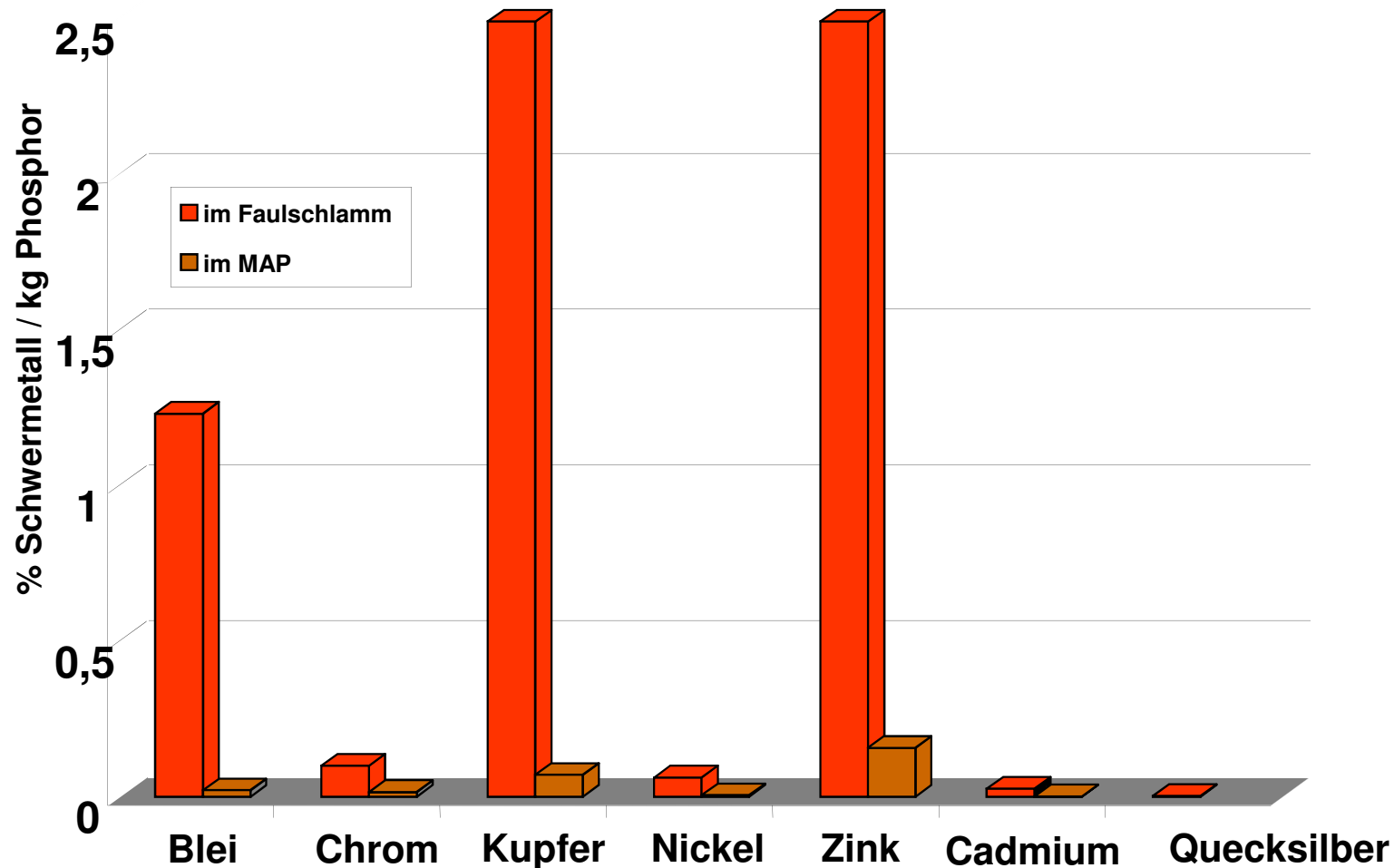
Grenzwerte

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

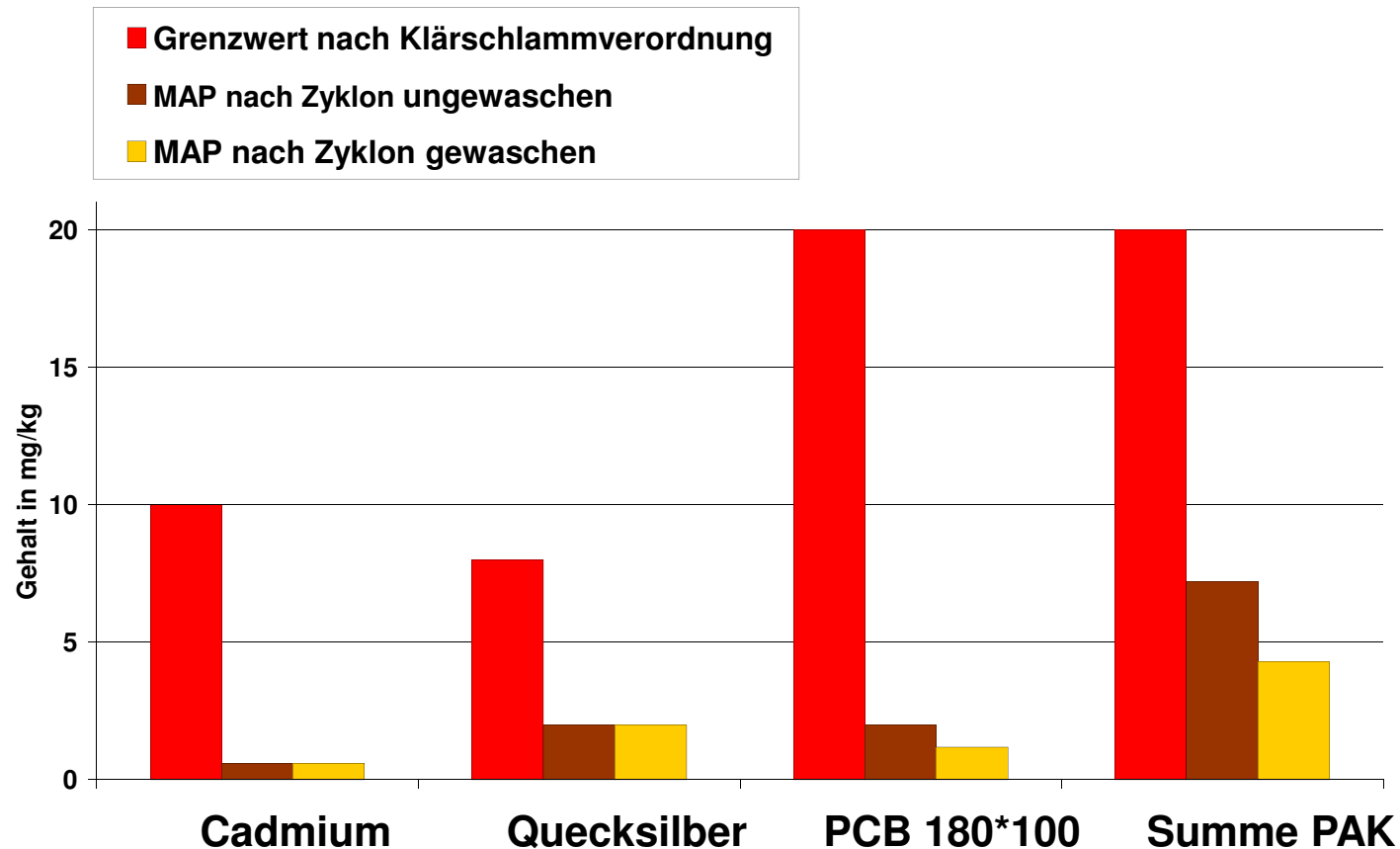
- MAP-Analyse nach Düngemittelverordnung vom neuen MAP-Behälter



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 Flurneuordnung | Am Halleserwerk 1 | 15236 Frankfurt (Oder)

Berliner Wasserbetriebe
Produktmanagement
Frau Silke Block

10864 Berlin

Landesamt für Verbraucher-
schutz, Landwirtschaft und
Flurneuordnung
Referat 43 – Ackerbau und Grünland
- Amtliche Düngemittelkontrolle -

Berliner Straße
14532 Güterfelde

Bearb.: Herr Dr. Roschke
Gesch.-Z.:
Hausruf: (0 33 29) 69 14 21
Fax: (0 33 29) 69 14 29
Internet: www.mluv.brandenburg.de/

e-Mail: Manfred.Roschke@lvf.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_2O_5 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 Klärschlämmen nach besonderen Behandlungsverfahren gewonnene Phosphate. Zusätzlich wurde in dieser Probe der Gehalt an ameisensäurelöslichen P_2O_5 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)¹.

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

¹ 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)

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



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 Mineralien wie z.B. Calcium,
der Rest sind Spurenstoffe

