

Vom Betriebsproblem zum marktfähigen Produkt - Phosphorrückgewinnung in der Kläranlage Waßmannsdorf

Dr. Bernd Heinzmann

Berliner Wasserbetriebe, Forschung und Entwicklung (FE)

Dipl.-Ing. Andreas Lengemann

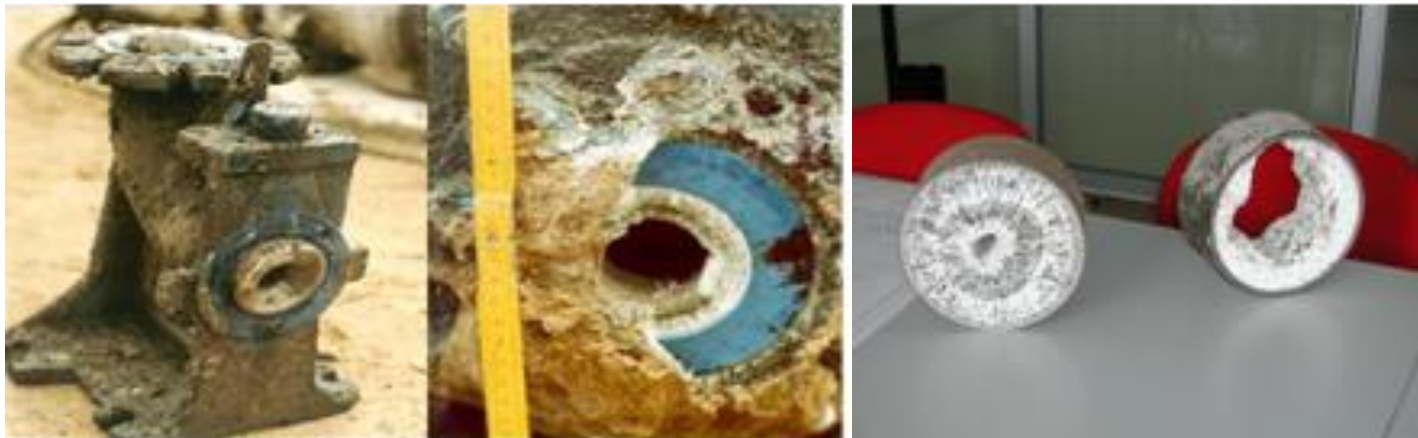
Berliner Wasserbetriebe, Abwasserentsorgung/Verfahrenssteuerung KA
Waßmannsdorf

Agenda

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

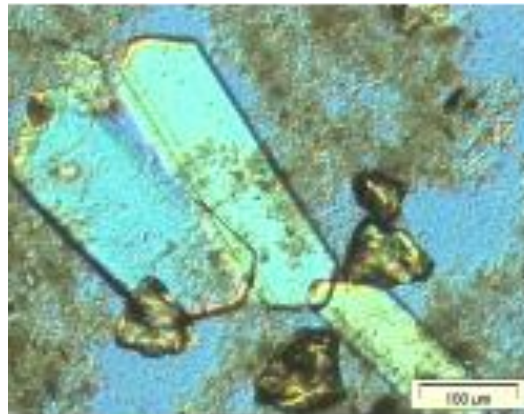
1. Inkrustationen in der Schlammbehandlung

- 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
- dadurch:
 - Erhöhung des pH-Wertes
 - Änderung der Löslichkeitsgleichgewichte
 - Auskristallisation von Magnesiumammoniumphosphat (MAP)



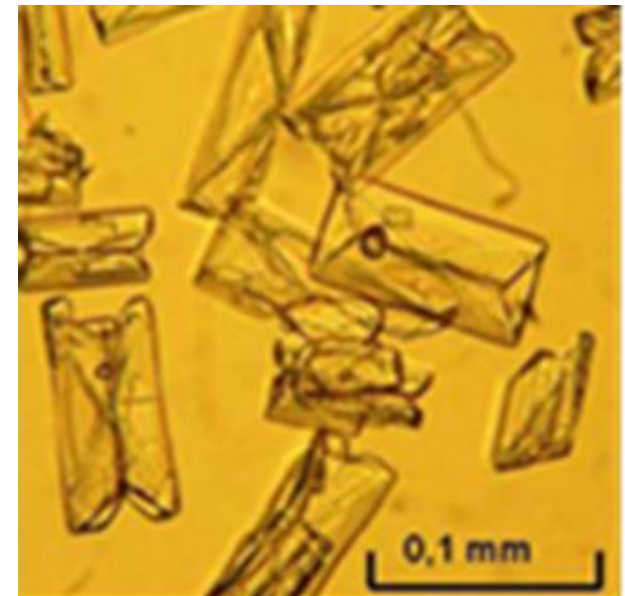
MAP-Kristalle im Faulschlamm

2. Grundlagen der MAP Fällung

Magnesiumammoniumphosphat

- $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- schwer wasserlöslich
- kristallin
- Kristallsystem: orthorhombisch
- Dichte: 1,7 g/cm³
- Farbe: farblos/weiß bis leicht bräunlich
- MAP-Kristalle verlieren ab ca. 60 °C Kristallwasser

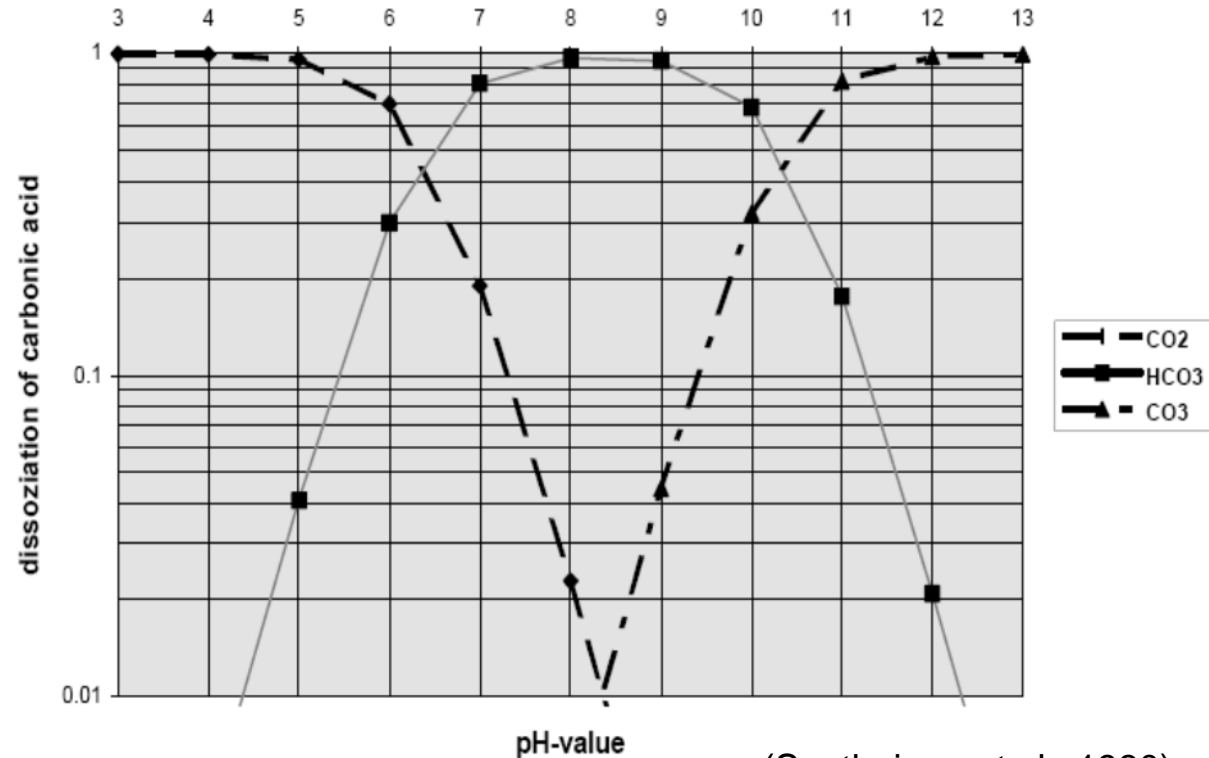
MAP-Kristalle in einer Modelllösung (Sumpf, 2009)



Stabilitätsdiagramm der einzelnen Komponenten der Kohlensäure in Mol/L

Erhöhung des pH-Wertes

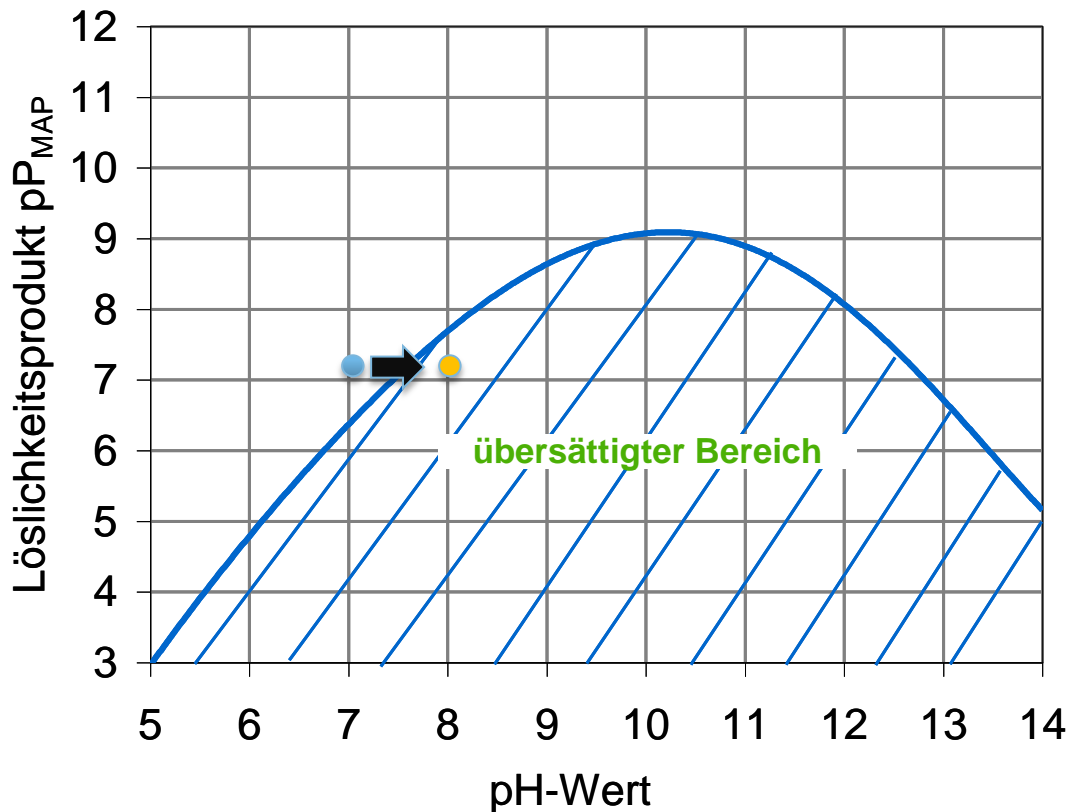
- Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid ist druckabhängig (Zunahme mit steigendem Druck)
- ca. 1 % des gelösten Kohlenstoffdioxides bildet Kohlensäure
 $\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$
 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
- 2. Dissoziationsstufen:



↑pH (wenn Verschiebung des Gleichgewichts nach links)

MAP – Löslichkeitsverhalten über den pH-Wert

$$pP_{MAP} = -\log P_{MAP}$$



(Stumpf 2009),
modifiziert nach (Ohlinger et al. 1998)

- Kristallisationspartner (Mg^{2+} , NH_4^+ und PO_4^{3-}) liegen im stöchiometrischen Verhältnis vor:

$$P_{MAP} = c_{T,NH_4} * c_{T,Mg} * c_{T,PO_4}$$

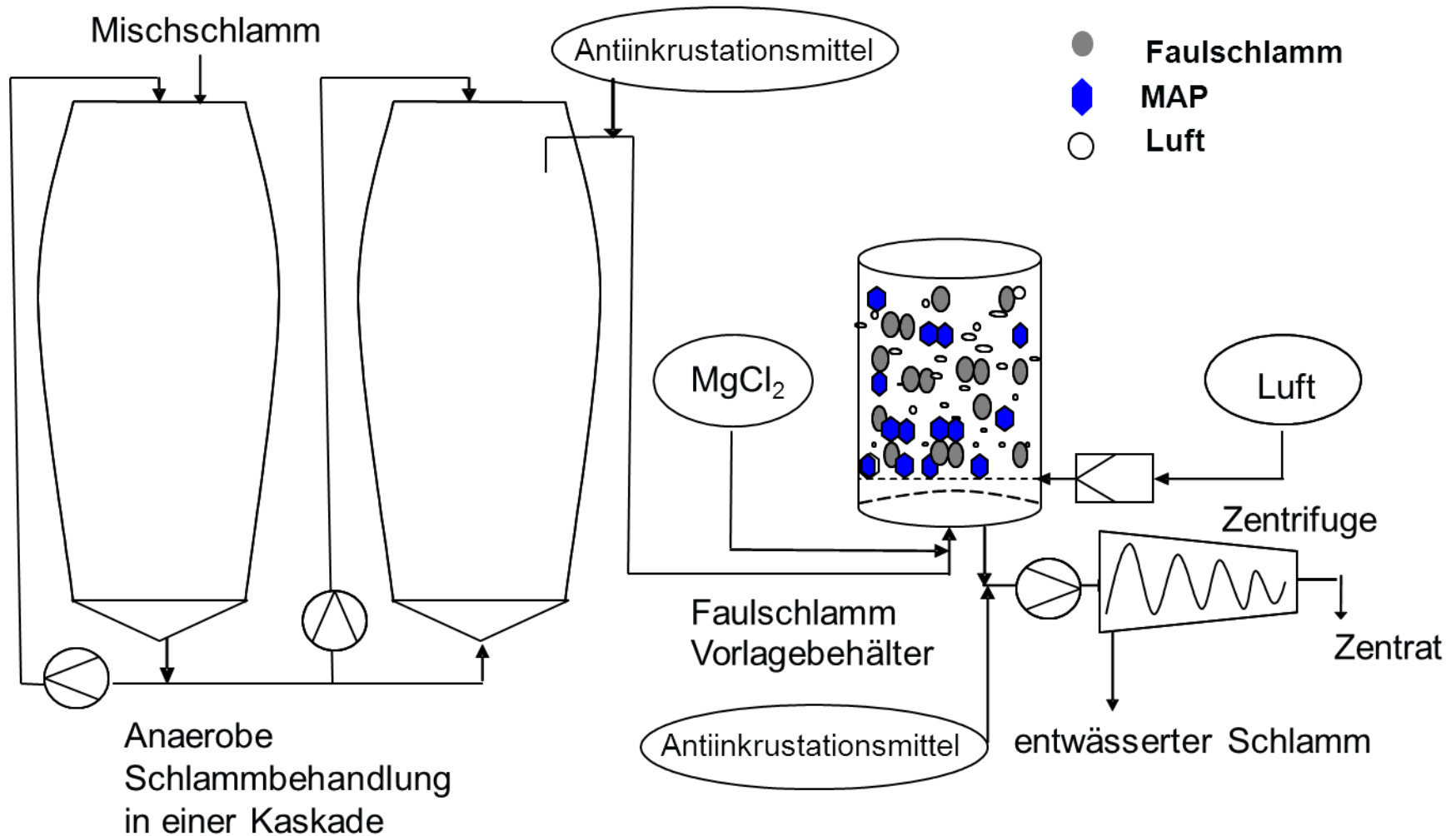
$$pP_{MAP} = -\log P_{MAP}$$
- übersättigte Lösung (Ionenprodukt > Löslichkeitsprodukt)
- Löslichkeitsprodukt ist abhängig vom pH-Wert (Abnahme mit steigendem pH-Wert bis ca. 10)

3. Untersuchungen und verfahrenstechnische Maßnahmen zur Vermeidung der Inkrustationen

- Einsatz von Dauermagneten
- 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 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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.



4. Großtechnische Phosphorrückgewinnung

a) Optimierung der Phosphorrückgewinnung

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



Boden des alten Schlammvorlagebehälters mit sedimentiertem MAP

FE-Kooperationsprojekt mit der TU Berlin



Ziele

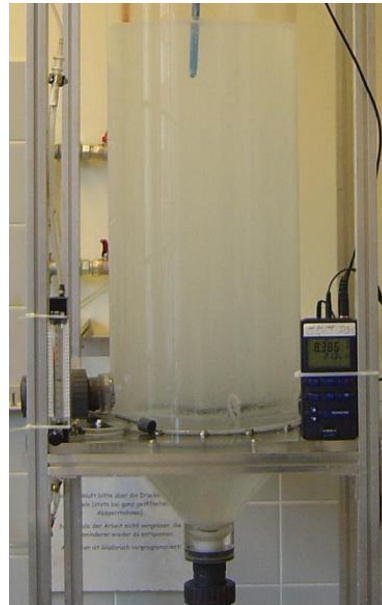
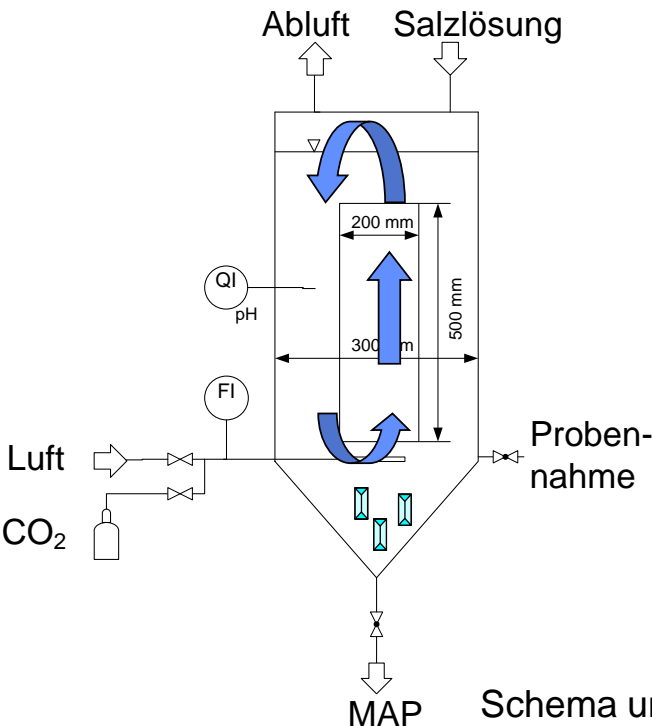
- Design und Auslegung des neuen MAP-Behälters (Schlammvorlagebehälter) optimieren
 - optimale Fällung und
 - vollständigere Abtrennung des MAP
 - maximale Phosphorrückgewinnung

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).

Airlift Schlaufenreaktor

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

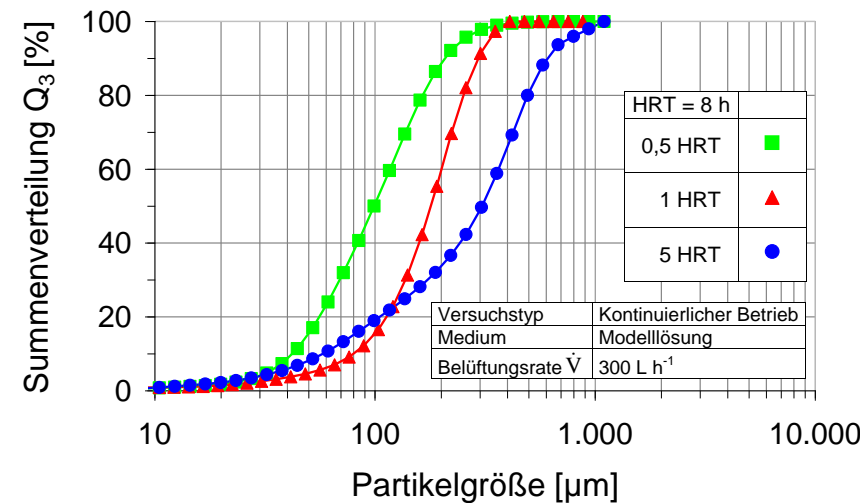
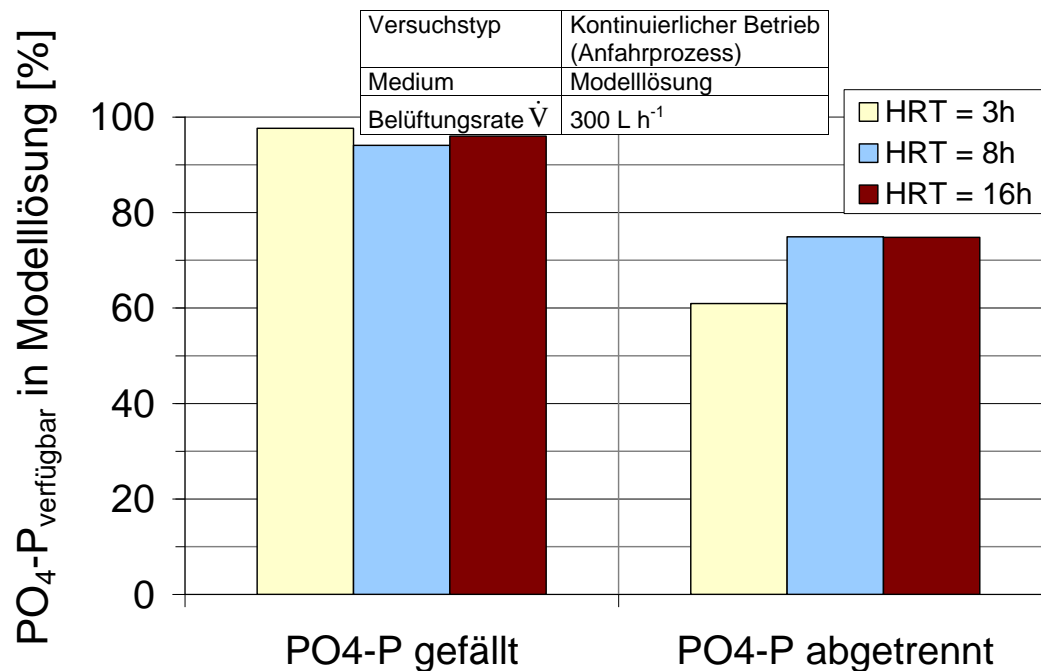


- drei hydraulische Verweilzeiten
- MAP-Fällung sehr effektiv (90 % des verfügbaren Phosphates gefällt)
- Verluste durch Feinstpartikelaustrag
- bessere Abtrennung im Vergleich zum alten Schlammvorlagebehälter, da MAP-Kristalle länger in Schwebelage gehalten werden

Schema und Foto des 45 L-Airliftschlaufenreaktors

Ergebnisse der Pilotanlagenversuche

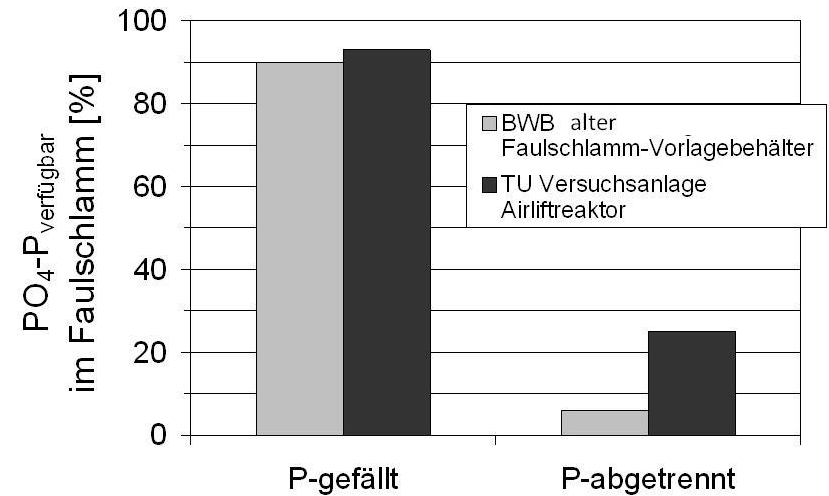
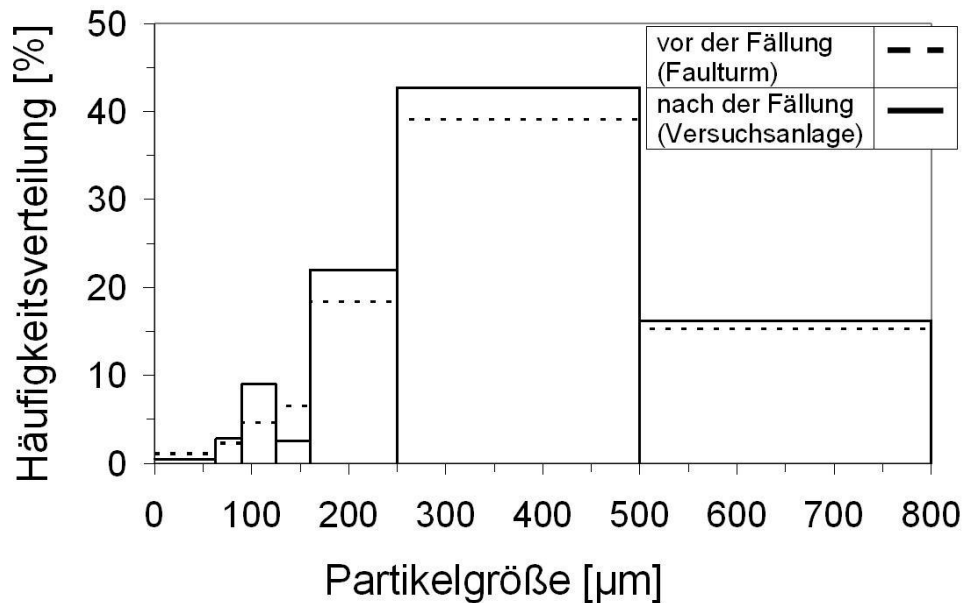
- Fällungsgrade und Abtrennungsgrade bei der MAP-Kristallisation in der Modelllösung bei unterschiedlichen hydraulischen Verweilzeiten (HRT) im Anfahrprozess eines kontinuierlichen Betriebes ($= 300 \text{ L h}^{-1}$)



- Partikelgrößenverteilungen in der Modelllösung bei mehrfachen hydraulischen Verweilzeiten (HRT) und stetiger MgCl_2 -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

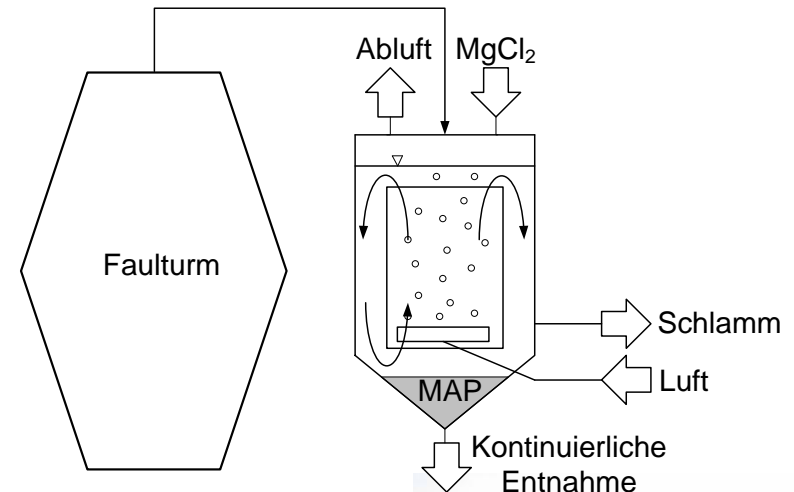
Reinigung des MAP-Fällungsproduktes



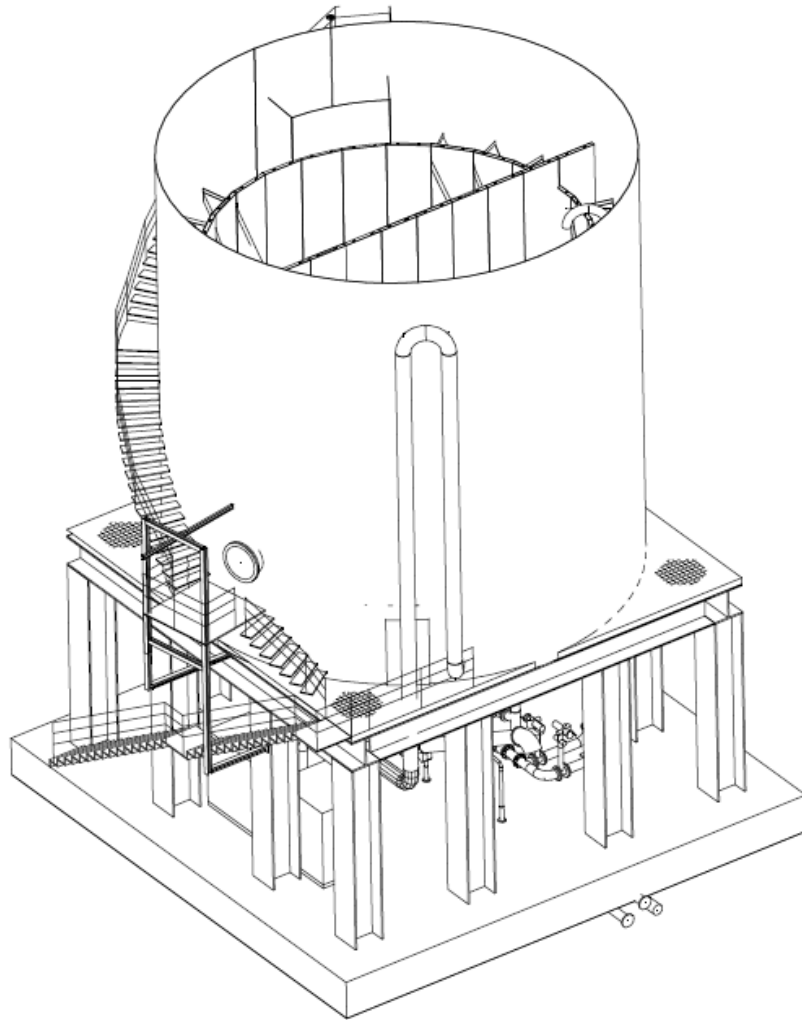
- Sandwäscher, Funktionsprinzip Aufstromklassierung (Firma Passavant)
- Mischungsverhältnis: Faulschlamm : MAP = 1 : 2
- ca. 650 kg MAP-Schlamm-Gemisch pro Versuch
- Versuchsparameter: Volumenstrom, Waschwasser, Höhe des MAP-Bettes
- Bett aus MAP am Behälterboden
 - Waschwasser strömte hindurch
 - geringe 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

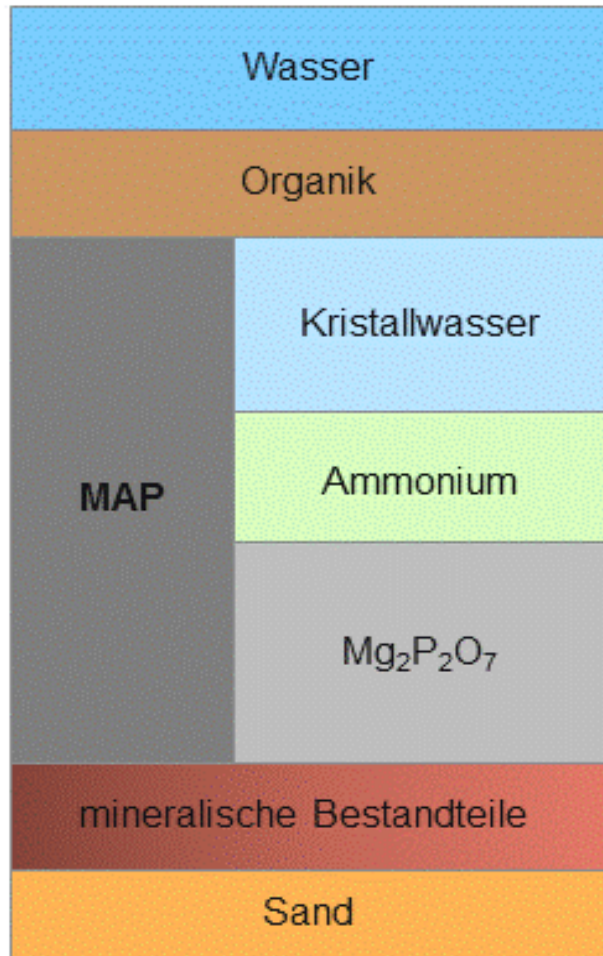
- Wäscher: unbelüfteter Sandwäscher
kontinuierliche Durchmischung
Spülwasserrückführung



5. Wissenschaftliche Begleitung des Einfahrprozesses

- Ziel: Ermittlung optimaler Betriebsparameter
- 14. Juli bis 12. November 2010 und 18. April bis 30. August 2011
- 3 Belüftungsphasen
 - 1. Phase: zwei Gebläse - maximaler Lufteintrag = 3000 m³/h
 - 2. Phase: ein Gebläse - maximaler Lufteintrag = 1500 m³/h
 - 3. Phase: zwei Gebläse (Drosselung eines Gebläses) = 2000 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

Beschaffenheit des MAP-Produktes



MAP-Produkt

- In allen drei Phasen Phosphatkonzentrationen im Tagesmittel meistens deutlich unter 50 mg/l PO₄-P
- Annahme mineralische Bestandteile betragen 15 % am Glührückstand - folgende Anteile: MAP rd. 60 bis 70 % (Tagesmittelwerte), Wasser (Feuchtigkeit) ca. 10 %; Sand rd. 9 - 10 % und Organik rd. 10 %.
- Ertrag MAP-Produkt / MAP-Gehalt:
rd. 1,53 t/d / 68% bei 3000 m³/h
rd. 0,94 t/d / 61 % bei 1500 m³/h
rd. 0,58 t/d / 65% bei 2000 m³/h.
- Wirkungsgrad der P-Rückgewinnung bezogen auf die gesamte Phosphorfracht im Zulauf zur Kläranlage Waßmannsdorf ca. 3,5 – 8 % je nach Belüftungsstufe

6. Bewertung des MAP - Produktes

- Ermittlung von Nährstoffgehalten und Verunreinigungen im MAP-Produkt
- Vergleich mit verschiedenen, gesetzlich zugelassenen Düngerarten (Superphosphat, Dikalziumphosphat, 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 →

7. 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. 3,5 - 8 % je nach Belüftungsstufen (1500 bis 3000 m³/h), damit ca. 0,5 – 1,5 t MAP / Tag
- MAP hat mit anderen Düngern vergleichbare Nährstoffgehalte, niedrige Schadstoffgehalte, z.B. Schwermetalle, gute Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit, damit Einsatz als Langzeitdünger (Berliner Pflanze) möglich

8. Ausblick

- Weiterführung der wissenschaftlichen Begleitung des Einfahrprozesses
 - optimaler Lufteintrag bzgl. maximaler MAP-Fällung und Abtrennung
 - Betrieb des MAP-Behälters über signifikante Zeiträume mit verschiedenen Lufteinträgen (3000 m³/h; 2500 m³/h; 2000 m³/h; 1500 m³/h)
 - Bestimmung der genauen Zusammensetzung des MAP-Produktes (Wasser - Feuchtigkeit, Sand, Phosphor, mineralische Bestandteile sowie Metalle)
 - Bestimmung der Gehalte an TR, Sand, Phosphor, Phosphat (PO₄-P) und Metallen für den Zu- und Ablauf des MAP-Behälters
 - Erstellen von Massenbilanzen
 - Analyse des Waschwassers und Optimierung des Waschprozesses
- Weitere mögliche Optimierungsansätze
 - Installation einer Siebanlage nach MAP-Wäsche (Erhöhung der Qualität des MAP-Produktes)
 - Ausschleuseintervalle am Behälterboden verändern

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