

Vom Praktiker für den Praktiker Phosphor- Rückgewinnung – eine zukunftsorientierte Strategie in der Abwasseraufbereitung

Von Wolfgang Ewert und Andreas Lengemann*

Die optimierte biologische Phosphatelimination mit kontrollierter MAP-Fällung – Ein Beispiel aus dem Klärwerk Waßmannsdorf bei Berlin

Wenn von einer vermehrten biologischen Phosphatelimination gesprochen wird (oder in Kurzform "Bio-P Verfahren"), meint man die "luxuriöse Mehraufnahme" von Phosphorverbindungen in den Zellen bestimmter Bakterien im Abwasser. Dieses Verfahren basiert auf dem Wechsel zwischen anaeroben und aeroben Bedingungen für die Mikroorganismen in Belebungsbecken. Eine Reihe von größeren und kleineren Klärwerken wenden das Bio-P Verfahren an, so dass nur noch in Ausnahmefällen Metallsalze zum Fällen eingesetzt werden.

Auf Tagungen und interdisziplinären Treffen hört man immer wieder von Problemen, die mit dieser biologischen Phosphatelimination verbunden sind. Schwierigkeiten bei der Einhaltung von Grenzwerten bei niedrigen Temperaturen gehören ebenso dazu wie Betriebsstörungen durch Kristallisation an Rohrwandungen. Wie man heute weiß, bestehen bei dieser Verfahrenstechnik die Kristalle aus Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Sehr häufig ist auch von einer erheblichen Verschlechterung der Schlamm-entwässerungsergebnisse sowie des erhöhten Bedarfes an Flockungshilfsmitteln zu hören. Diese angesprochenen Probleme veranlassen viele Betreiber dazu, trotz eines erheblichen Einsparpotenzials an Fällmitteln und der Vorteile einer sehr "naturnahen" Methode, dieses Verfahren nicht anzuwenden und somit zur Fällung mit Metallsalzen zurückzukehren.

Das Klärwerk Waßmannsdorf (eine Anlage der Berliner Wasserbetriebe) betreibt seit Anfang der neunziger Jahre diese vermehrte biologische Phosphatelimination. Auch hier traten nach einiger Zeit die eingangs angesprochenen Probleme auf, wobei in diesem Klärwerk vordergründig die Problematik der Kristallisation zu nennen ist, als auch eine deutliche Verschlechterung der Schlamm-entwässerungseigenschaften des behandelten Faulschlammes.

Durch intensive Untersuchungen lernte man diese Zusammenhänge, die sich durch das Bio-P Verfahren ergeben, besser zu verstehen und konnte durch verfahrenstechnische Optimierungen bis zum heutigen Tag ein Bio-P Verfahren betreiben ohne jedoch die angesprochenen Nachteile und Probleme in Kauf nehmen zu müssen.

An dieser Stelle sollen einige der chemischen Zusammenhänge dargelegt werden, die sich aus der Anwendung des Bio-P-Verfahrens ergeben:

Die bereits angesprochene Anreicherung von Phosphaten (Polyphosphate) in den Aerobakterien führt letztlich zur gewünschten Ausschleusung der P-Verbindungen aus dem Wasserreinigungssystem, aber gleichzeitig natürlich auch zu einem Import von Phosphaten in die weitere Schlammbehandlung. In der sich anschließenden anaeroben Stufe, dem Faulturn, wird ein erheblicher Teil dieser gespeicherten Polyphosphate zurückgelöst und liegt somit als gelöstes Orthophosphat in der wässrigen Phase des Faulschlammes vor. Da Phosphor grundsätzlich ein sehr reaktives Element ist und sich im Faulschlammssystem weitere gelöste Ionen befinden, verwundert es nicht, dass sich unkontrolliert neue Verbindungen bilden, die durchaus zu den angesprochenen Problemen führen können.

Zunächst kann sich mit dem vorhandenen Ammonium- und Magnesiumion das schon erwähnte MAP bilden, das unter bestimmten pH- und Konzentrationsbedingungen im weiteren Verlauf der Schlammbehandlung kristallisieren kann. Bild 1.



Bild 1

Durch andere Untersuchungen wurde weiterhin nachgewiesen, dass eine hohe Konzentration an Phosphationen (100 bis 400 mg/L PO₄) die Wasserbindung im Faulschlamm erhöht, so dass es zu der negativen Beeinflussung der Schlammentwässerung kommen kann. Im Übrigen werden Phosphorverbindungen in Lebensmitteln z.B. Fleisch und Fisch eingesetzt, um genau diese Wasserbindung zu erreichen, was als Effekt im Bereich der Schlamm-entwässerung natürlich sehr nachteilig ist. Bild 2.

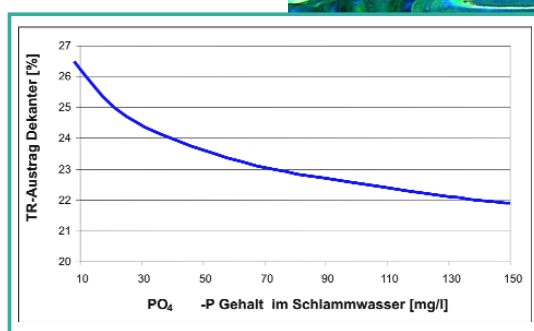


Bild 2

Nach der Fest- Flüssigtrennung mittels Zentrifugen oder Filteranlagen wird das mit löslichen Phosphaten hoch belastete Schlammwasser dem Klärwerk wieder zugeleitet, womit ein erheblicher Anteil an recyceltem Phosphat entsteht, was sich in der P-Bilanz wieder negativ auf die Ablaufwerte der Kläranlage niederschlägt.

Weitere Maßnahmen im Klärwerk Waßmannsdorf führten zu einer zunächst unbeabsichtigten Verschärfung der Problematik. Insbesondere die Aufkonzentrierung der Schlämme durch statische und maschinelle Eindickung erhöhten natürlich auch zwangsläufig die Konzentration an gelösten Ionen, wie z.B. Magnesium,

Letztlich sah man sich nach Einführung des Bio-P-Verfahrens genau mit dieser Situation konfrontiert und erkannte recht bald die Notwendigkeit, sich nicht nur um die Ausschleusung der P-Verbindungen aus der Wasserbehandlungsstrecke zu beschäftigen, sondern die Prozesstechnik konsequent chemisch weiter so zu optimieren, dass diese unkontrollierten Reaktionen des wieder frei gesetzten Phosphors ausgeschlossen werden konnten.



Eine Lösung wurde mit der Entwicklung eines sogenannten MAP-Fällungsverfahrens erreicht. Vereinfacht ausgedrückt, werden durch eine gezielte Fällung von MAP nach dem Faulturn und vor der Schlamm-entwässerung eine konsequente Entfernung der freien Orthophosphationen aus dem Schlamm erreicht und die erwähnten Probleme somit beseitigt. Seit einigen Jahren kann unter Einsatz des Bio-P-Verfahrens auf der Kläranlage Waßmannsdorf erfolgreich und wirtschaftlich gearbeitet werden. Bild 4.

Dieses Verfahren wurde im Jahre 2001 zum Patent angemeldet und steht mittlerweile im Rahmen einer

Dem Verfahren liegt die grundsätzliche Überlegung zugrunde, die Reaktionen des Phosphors, die sich zunächst unkontrolliert in allen möglichen Anlagenteilen der Schlammbehandlung auswirken, an einem Punkt gezielt ablaufen zu lassen, so dass die weitere Prozessführung problemfrei bleibt.

Zu diesem Zweck wird in einem Reaktionsbehälter nach der Faulung der Faulschlamm gesammelt und in einem Durchlaufbetrieb durch einblasen von Luft das überschüssige CO₂ entfernt, wodurch der pH-Wert von ca. 7,2 auf 7,8 - 8 angehoben wird. Gleichzeitig wird die zur Fällung geeignete Menge an Magnesiumchlorid (MgCl₂) zugegeben, so dass eine zumindest 90 %ige Ausfällung des MAP's in diesem Fällbehälter stattfindet. In diesem zunächst provisorisch angelegten, sogenannten Striptank wurde eine Bodenbelüftung eingebaut, die nicht nur für eine Ausstrippung des CO₂ sorgt, sondern auch für eine weitgehende Homogenisierung des Schlammes, das heißt eine sehr gute Durchmischung ist gewährleistet. Es war zunächst nicht das Ziel, die sich bildenden MAP-Kristalle zu extrahieren, sondern diese mit dem gesamten Feststoff des Schlammes in der betriebenen Zentrifugenanlage abzutrennen. Die Kristalle verbleiben also weitgehend im Schlamm und das abgetrennte Zentrat ist zu ca. 85 bis 90 % von Phosphationen befreit. Die Rückführung von gelösten Orthophosphaten wurde somit unterbunden, worauf sich nach einiger Zeit eine deutliche Verbesserung der Phosphatlaufwerte einstellte. Heute kann dauerhaft ein P-Grenzwert von < 0,5 mg/l eingehalten werden. Eisenfallsalze werden nur noch in geringer Menge zur Entschwefelung des Faulgases zugegeben.

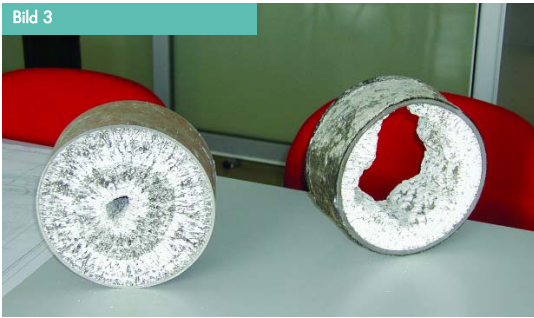
Die sehr schweren und sich sehr groß ausbildenden MAP-Kristalle (Bild 5), die eine bestimmte Masse überschreiten, setzen sich trotz der aufströmenden Luft unter dem Freiraum der Belüftungskörzen ab und werden von Zeit zu Zeit manuell aus dem System geräumt. Würde man diese Räumung nicht durchführen, würden sich die Belüftungselemente am Boden mit MAP-Kristallen versetzen und der angestrebte pH-Wert von 7,8 bis 8 könnte nicht mehr erreicht werden.

Ammonium und Phosphor im Klärschlamm. Besonders durch die Zunahme der Ammoniumionen durch den anaeroben Abbau wird zusätzlich noch der pH-Wert gesteigert, was ebenfalls das Kristallisationsproblem verschärft. Bild 3.

Lizenzanwendung zwischen den Berliner Wasserbetrieben und der Firma P.C.S. GmbH Hamburg zur Verfügung.



Bild 3



Bei der zur Diskussion stehenden Neuplanung der Anlage ist an eine vermehrte Gewinnung von MAP durch entsprechende konstruktive Veränderungen gedacht, da bei steigenden Phosphatpreisen ein Recycling immer interessanter wird. MAP wurde schon häufiger als wertvoller Zusatz zu Düngemitteln diskutiert, da es die wesentlichen Pflanzennährstoffe Magnesium, Stickstoff und Phosphor enthält. Bild 6.

Nach Einführung der MAP-Fällung reduzierte sich der Flockungshilfsmittelbedarf auf ca. 8 kg pro Tonne TR und es können heute im Mittel zwischen 27 und 28 % TR im Zentrifugenaustrag erreicht werden. Die Kosten für das eingesetzte Magnesiumchlorid sind dagegen vergleichsweise gering und es konnte eine jährliche Einsparung von 150.000 EUR realisiert werden.

Mittlerweile wurde auch das Großklärwerk Mönchengladbach-Neuwerk (Niersverband) auf dieses Verfahren umgerüstet, so dass auch auf dieser Kläranlage mit dem Bio-P Verfahren und nachgeschalteter MAP-Fällung ähnlich erfolgreich gearbeitet wird. Wie bereits erwähnt, gewinnt die Rückgewinnung des Fallsalzes MAP zunehmend an Bedeutung, weshalb die Technologie zur Extraktion der Kristalle und die weitere Aufbereitung bzw. Verwertung des gewonnenen MAP weiterentwickelt wird.

Wiederholte Analysen des in Waßmannsdorf gewonnenen MAP bestätigten die Reinheit der Kristalle. Nach Auswaschung der Schlammbestandteile lagen alle Parameter deutlich unterhalb der Grenzwerte gemäß der Düngemittelverordnung.

Informationen zum MAP-Fällungsverfahren erhalten Sie unter der Tel. 040/ 6391705-24/20 der Firma P.C.S. GmbH Hamburg Herm Ewert. Oder www.pcs-consult.de

*Für Rückfragen steht auch der Autor Andreas Lengemann (Abwasserentsorgung, Klärwerk Waßmannsdorf) zur Verfügung

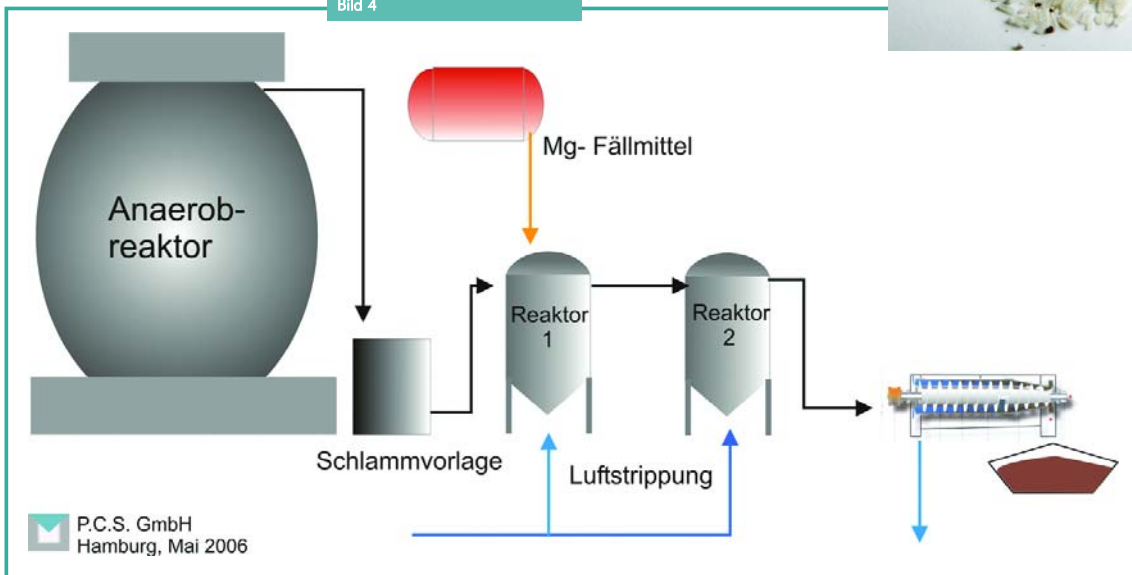
Autoren:
Andreas Lengemann
Abwasserentsorgung
Klärwerk Waßmannsdorf

Berliner Wasserbetriebe
Straße am Klärwerk 4
12529 Schönefeld
Tel.: +49 30 8644-7060
Fax: +49 30 8644-7111
Andreas.Lengemann@bwb.de

Bild 5



Bild 4



Diese kontrollierte MAP-Fällung hat sich über die letzten Jahre als eine sehr erfolgreiche Ergänzung zum Bio-P Verfahren herausgestellt und bewiesen, dass mit einer derartigen Prozessführung und einer konsequenten Behandlung des freigesetzten Phosphors ein erfolgreicher Einsatz der vermehrten biologischen Phosphatelimination möglich ist.

Nach Einführung dieser MAP-Fällung konnte im Laufe von einigen Wochen beobachtet werden, dass sich nicht nur die Ablaufwerte in Bezug auf Phosphor verbesserten und die konsequente Reduktion von Fallsalzen möglich wurde, sondern dass auch die Schlammwässerung erheblich verbessert wurde. Vor dieser Maßnahme wurde ein mittlerer Flockungshilfsmittelverbrauch für die Faulschlammwässerung von ca. 11 bis 13 kg pro Tonne TR gefahren. Die Zentrifugenaustragswerte im entwässerten Schlamm lagen bei ca. 24 bis 25 %, was letztlich zu erhöhten Schlammtransportkosten führte.



Bild 6
MAP als wertvoller Mg-N-D Dünger