



Publikationen des Umweltbundesamtes

Phosphorrecycling durch MAP-Fällung im kommunalen Faulschlamm

Daniel Stumpf

2007

Umwelt Bundes Amt

Für Mensch und Umwelt



Für Mensch und Umwelt

Publikation des Umweltbundesamtes

Phosphorrecycling durch MAP-Fällung im kommunalen Faulschlamm

Dipl.-Ing. Daniel Stumpf

Technische Universität Berlin

Redaktionelle Betreuung:

Dr. Thomas Brinkmann (Umweltbundesamt)

Dipl. Biol. Christine Galander (Umweltbundesamt)

Dipl. Chem. Bettina Uhlmann (Umweltbundesamt)

Dr. Bernd Heinzmann (Berliner Wasserbetriebe)

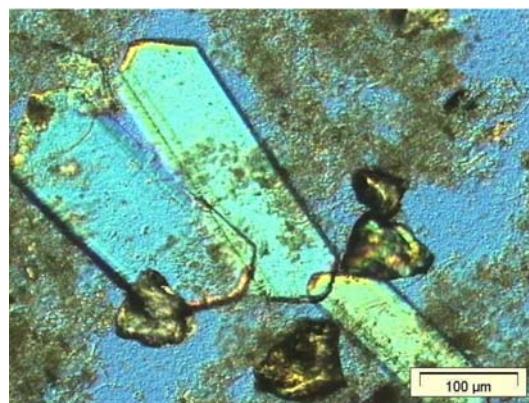
Berlin 2007

Phosphorrecycling durch MAP-Fällung im kommunalen Faulschlamm

Bericht für das Umweltbundesamt
Berlin 2007

Dipl.-Ing. Daniel Stumpf

Technische Universität Berlin, FG Verfahrenstechnik, Prof. Kraume,
in Zusammenarbeit mit den Berliner Wasserbetrieben und dem
Umweltbundesamt



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	3
1 Einleitung	4
2 Ergebnisse der Literaturrecherche.....	6
2.1 Motivation	6
2.2 Stand der P-Rückgewinnung bei den Berliner Wasserbetrieben	7
2.3 Geeignete Verfahren zur MAP-Fällung	8
2.3.1 Das AirPrex MAP-Verfahren.....	8
2.3.2 Das Phosnix-Verfahren	9
2.3.3 Pilot-Anlage zur MAP-Kristallisation auf der KA Brisbane (Australien)	11
2.3.4 Pilot-Anlage als Airliftschlaufenapparat für MAP-Kristallisation mit Meerwasser als Magnesium-Quelle in Kitakyushu (Japan).....	12
2.3.5 MAP-Fällung auf der KA Treviso (Italien).....	14
2.4 Mögliche Verfahren und Apparate zur Abtrennung des Fällungsprodukts MAP....	16
2.4.1 Mögliche Abtrennung durch Siebe	16
2.4.2 Abtrennung durch Hydrozyklone.....	17
2.4.3 Abtrennung durch Zentrifugen.....	18
3 Batchversuche zur Fällung des MAP	20
3.1 Motivation	20
3.2 Versuchsaufbau	20
3.3 Verwendete Salzlösungen	21
3.4 Messungen.....	23
3.4.1 Phosphat	23
3.4.2 Magnesium und Ammonium.....	23
3.4.3 Feststoffmassenbestimmung	23
3.5 Ergebnisse der Fällversuche.....	24
4 Zusammenfassung	26
5 Literaturverzeichnis.....	28
6 Anhang	30
6.1 Ergänzende Daten	30
6.2 Abbildungsverzeichnis	31
6.3 Tabellenverzeichnis.....	31

1 Einleitung

Phosphor ist lebensnotwendig für alle Organismen und ein essentieller Nährstoff für Pflanzenwachstum. Ungedüngte Böden enthalten in der Regel zu wenig pflanzenverfügbares Phosphat, deshalb muss es in Form von Düngemitteln zugeführt werden. Phosphor ist eine nicht erneuerbare Ressource, d.h. die Phosphorressourcen sind begrenzt. Eine Vorhersage über die Reichweite ist schwierig, da sich die Prognosen aufgrund verbesserter Förderungstechniken und neu fundener Lagerstätten ständig verändern. Man schätzt, dass die derzeit abbauwürdigen Vorkommen noch für ca. 90 Jahre reichen [1]. Deutschland verfügt über keine eigenen Phosphatlagerstätten und importierte im Jahr 2005 rund 87.000 t an ungemahlenen Phosphaten [2].

Kommunaler Faulschlamm aus Kläranlagen mit Biologischer Phosphatelimination stellt einen reichhaltigen Pool für Phosphor dar. Eine mögliche Rückgewinnung des Phosphors in wieder verwertbarer Form ist die Kristallisation und Fällung als Magnesiumammoniumphosphat (MAP) aus dem Faulschlamm und aus Schlammwasser. Dafür wird z.B. nach einem bei den Berliner Wasserbetrieben angewandten Verfahren der Faulschlamm belüftet, um, durch die dadurch erreichte CO₂-Strippung, den pH-Wert zu erhöhen und bei gleichzeitiger Zugabe von Magnesiumchlorid das MAP auszufällen [3]. Nach einer entsprechenden Aufbereitung kann es so als Düngemittel zur Verfügung stehen.

Das Verfahren der Berliner Wasserbetriebe soll optimiert und wissenschaftlich begleitet werden. Eine Aufgabe war es, innerhalb einer Vorstudie ein dazu entsprechendes Konzept zu erarbeiten. Die wissenschaftlichen Arbeiten laufen unter dem Thema: „Gezielte Phosphorausfällung aus kommunalem Faulschlamm zur Wiederverwendung als Magnesiumammoniumphosphat (MAP) für Düngemittel“. Innerhalb der Vorstudie wurde zur Ermittlung des Standes des Wissens eine Literaturrecherche betrieben. Diese soll einen Überblick über bestehende Verfahren zum Phosphorrecycling durch Fällung von MAP aus dem Faulschlamm und aus Prozesswässern der Schlammbehandlung geben und mögliche Verfahren zur Aufbereitung des Fällungsprodukts aufzeigen.

Des Weiteren wurden orientierende Fällversuche in 1-L-Batchversuchen durchgeführt, um die Kinetik der MAP-Fällung zu überprüfen und eine Grundlage für eine mögliche Maßstabsübertragung bezüglich des Verfahrens der Berliner Wasserbetriebe zu ermöglichen.

Die Methodik und erste Ergebnisse der Batchversuche werden in diesem Bericht beschrieben und diskutiert. Abschließend wird als Fazit der wissenschaftlichen Untersuchungen ein Ausblick auf weitere Forschungsschwerpunkte gegeben, mit dem Ziel der Rückgewinnung und Wiederverwertung von Phosphor aus kommunalem Klärschlamm.

2 Ergebnisse der Literaturrecherche

2.1 Motivation

Ziel der Recherche war es, einen Überblick über bestehende Verfahren zum Phosphorrecycling durch Fällung von MAP zu geben und mögliche Verfahren zur Abtrennung des Fällungsprodukts aufzuzeigen. Magnesiumammoniumphosphat (MAP) ist eine weiße kristalline Substanz, die sich aus gelösten Magnesium-, Ammonium- und Phosphationen bei Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichts durch Erhöhung des pH-Werts nach Gleichung (1) bildet:

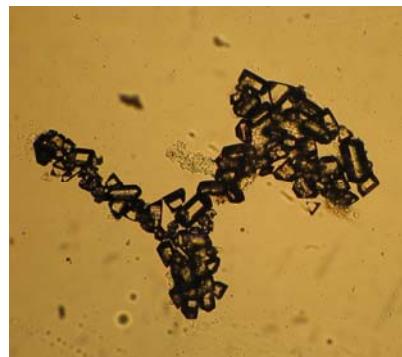
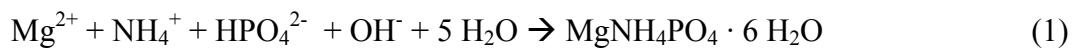


Abbildung 1: Typische Struktur von MAP-Kristallen

Typische Anlagen, die für die MAP-Kristallisation verwendet werden, sind Fließbettreaktoren (FBR) oder spezifische Fällungsreaktoren. Die größten in Betrieb befindlichen Installationen sind in Japan verwirklicht worden [4]. Bei einem Fließbettreaktor durchströmt meist Filtrat- oder Zentratwasser aus der Schlammwäscherung eine Schicht aus Quarzsand (oder eine in Schwebewehrt gehaltene Schicht aus Kristallisationskeimen). Die Feststoffpartikel dienen als Kristallisationskeime. Bei den Fällungsreaktoren wird zwischen Reaktoren unterschieden, bei denen der pH-Wert durch Belüftung oder durch Zugabe von Lauge erhöht wird. Die belüfteten Fällungsreaktoren sind im Gegensatz zu den anderen Varianten dreiphasig (Schlammwasser, MAP, Luft) und können auch als spezifische Form der Blasensäule bezeichnet werden. Beim Vorliegen der entsprechenden Voraussetzungen können die im Kristallisationsprozess als Magnesiumammoniumphosphat gewonnenen Nährstoffe direkt in der Landwirtschaft zu Düngezwecken eingesetzt werden. Ansonsten ist eine industrielle Aufbereitung notwendig [5]. Im Folgenden werden die verschiedenen Verfahren der MAP-Gewinnung beschrieben.

2.2 Stand der P-Rückgewinnung bei den Berliner Wasserbetrieben

Bei spontaner MAP-Fällung, durch CO₂-Entgasung aus dem Faulschlamm, besteht die Gefahr von Inkrustationen durch Ablagerungen der MAP-Kristalle in technischen Anlagen der Schlammbehandlung [3]. Um Rohrleitungen und Zentrifugen zu schützen, wird derzeit eine gezielte MAP-Fällung in der Berliner Kläranlage Waßmannsdorf in einem Vorlagebehälter zwischen Faulung und Faulschlammentwässerung betrieben (Abbildung 2). Untersuchungen von Heinzmann und Engel [3] zeigten eine erfolgreiche Anreicherung von Phosphor in Form von MAP im Unterlauf von Hydrozyklenen. Für einen hohen Abscheidegrad im Fällbehälter und eine optimale Trennung des MAPs vom Faulschlamm sind die Strömungsverhältnisse und die Luftstrippung des Fällbehälters zu optimieren [3]. Nach einer nachfolgenden Reinigung kann das MAP als Düngemittel wieder verwendet werden.

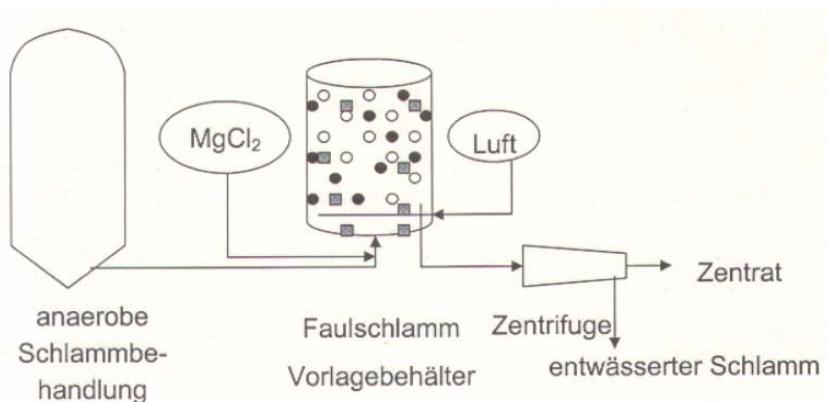


Abbildung 2: Gezielte MAP-Fällung bei den Berliner Wasserbetrieben [3]

2.3 Geeignete Verfahren zur MAP-Fällung

2.3.1 Das AirPrex MAP-Verfahren

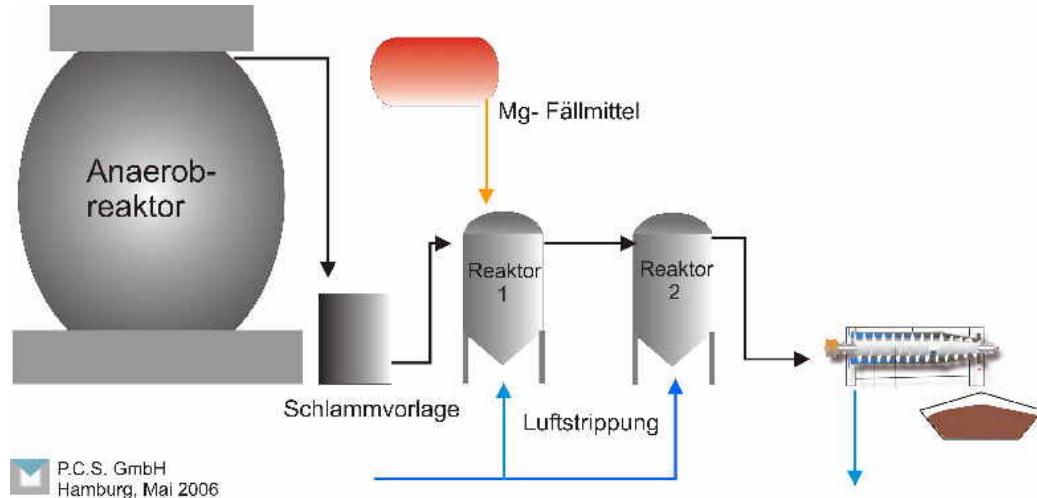


Abbildung 3: AirPrex MAP-Verfahren

Kommunaler Faulschlamm wird unmittelbar nach dem Faulturm einem mehrstufigen Reaktorsystem zugeführt und einer Luftstripping im Faulschlamm unterzogen. Durch das Ausgasen von CO₂ steigt der pH-Wert deutlich an und dadurch fällt MAP kristallin aus. Für eine erfolgreiche Prozessführung müssen die Parameter pH, P-Gehalt sowie Menge und Art des Fällmittels genau aufeinander abgestimmt sein. Nach bisherigen Erfahrungen ist die Prozessführung im Normalbetrieb kaum korrekturbedürftig, da der Faulschlamm in einer recht einheitlichen Form vorliegt [6]. In Tabelle 1 sind die technischen Parameter des AirPrex-MAP-Verfahrens zusammengefasst.

Tabelle 1: Parameter des AirPrex MAP-Verfahren

Reaktortyp:	belüfteter Fällungsreaktor, zweistufig (spezifische Form einer Blasensäule)
Betriebsart:	kontinuierlich
MAP-Fällung im:	Faulschlamm
Art der pH-Wert-Erhöhung (pH-Bereich)	durch Belüftung
Magnesiumquelle:	Mg-Fällmittel
Reaktionszeit:	k.A. (keine Angaben)
Eigenschaften des Endproduktes:	MAP-Kristall, ca. 11-14 µm, weiß, Dichte: 1,33 g/cm ³ (20°C)
Vorteile:	deutliche Verbesserung der Schlammwässe rung (erhebliche Steigerung der Trockenstoffgehalte bei der mechanischen Entwässerung); Betriebssicherheit durch Vermeidung von Inkrustationen bei der Schlammwässe rung; zweistufige Luftstripping zur Betriebssicherheit (Redundanz)

2.3.2 Das Phosnix-Verfahren

Die Abbildung 4 zeigt das Phosnix-Verfahren auf der Kläranlage (KA) Shimane in Japan. Das Phosnix-Verfahren wurde von der Firma Unitika Ltd. entwickelt. Der Prozess basiert auf dem Prinzip einer Blasensäule. Da hier Lauge hinzugegeben wird, um den pH-Wert zu erhöhen, dient die Belüftung hauptsächlich einer Vermischung. Die MAP-Kristalle werden durch den Luftstrom in Schwebef gehalten.

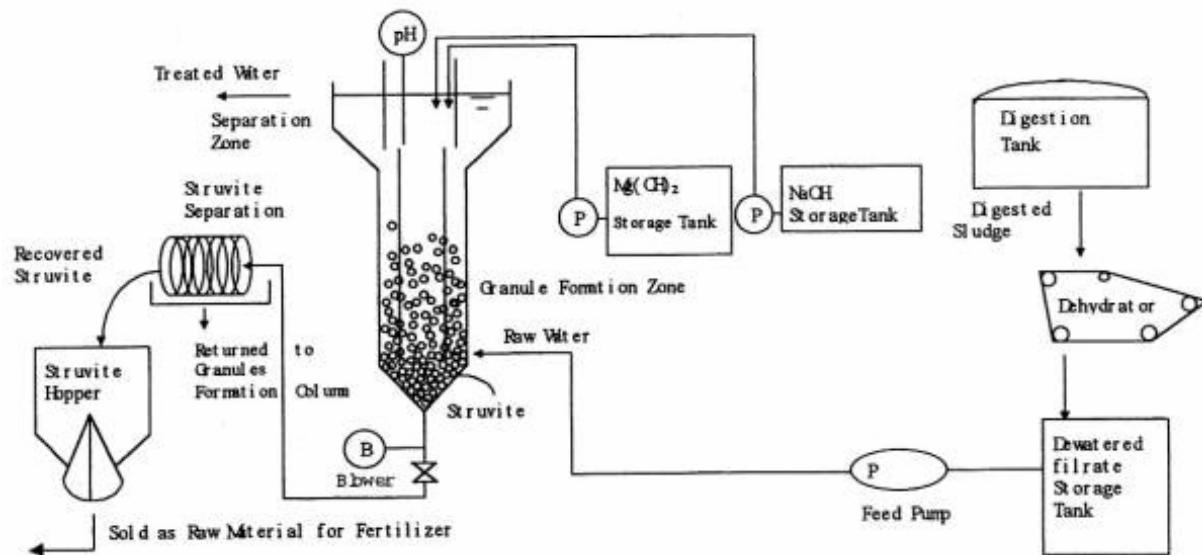


Abbildung 4: Phosnix-Verfahren der KA Shimane

Das Filtratwasser aus der Faulschlammentwässerung kommt am unteren Teil des Reaktors herein. Magnesiumhydroxid wird zugegeben, um das molare Verhältnis Mg:P bei 1 einzustellen; Natriumhydroxid wird dosiert, um den pH bei 8,2 – 8,8 einzustellen. Mit einer Retentionszeit der Kristalle von ca. 10 Tagen wachsen die MAP-Partikel zu einer granulierten Form von 0,5 bis 1 mm. Die MAP-Partikel werden aus dem unteren Teil des Reaktor-Aufsatzes extrahiert und durch Siebung getrennt. Die feinen MAP-Partikel, die in der getrennten Flüssigkeit zurückgeblieben sind, werden in den Rektor als Impfkristalle zurückgebracht. In einem so genannten MAP-Trocknungsbehälter wird der Wassergehalt des Kristallisats auf 10% oder weniger verringert [7].



Abbildung 5: Phosphor-Rückgewinnung (Struvit) im Betriebsmaßstab aus industriellem Abwasser der KA Shimane, Japan. (48 m³/Tag); konstruiert von Unitika Ltd, Osaka, im Betrieb seit 1995 [8].

Das Produkt wird von den Düngemittelfirmen vermarktet. Die aus dem Abwasser in Form von MAP gewonnenen Phosphate, werden für ca. 200 bis 250 Euro/t (ohne Transportkosten) verkauft. Um einen Kaliumgehalt zur Verfügung zu stellen, werden weitere Produkte zugesetzt und das so entstandene Düngemittelprodukt im Handel für 10 bis 15 Euro pro 20 kg Beutel verkauft [9].

Tabelle 2: Technische Parameter des Phosnix-Verfahrens auf der KA Schimane (Japan)

Reaktortyp:	Fällungsreaktor, doppelt zylinderförmig
Betriebsart:	kontinuierlich; Entnahme des MAP-Produkts diskontinuierlich
MAP-Fällung im:	Filtratwasser des entwässerten Faulschlamms (nach Bandfilterpresse)
Art der pH-Wert-Erhöhung (pH-Bereich)	durch Laugenzugabe (NaOH, pH-Wert: 8,2-8,8)
Magnesiumquelle:	Mg(OH) ₂
Reaktionszeit:	10 Tage
Eigenschaften des Endproduktes:	MAP-Kristall, Korngröße: 0,5 bis 1 mm
Vorteile:	MAP-Partikel leicht zu trennen; feine MAP-Partikel werden als Kristallisatonskeim zurück zum Reaktor geführt; läuft bereits im Langzeit-Betrieb (Betriebsmaßstab)

2.3.3 Pilot-Anlage zur MAP-Kristallisation auf der KA Brisbane (Australien)

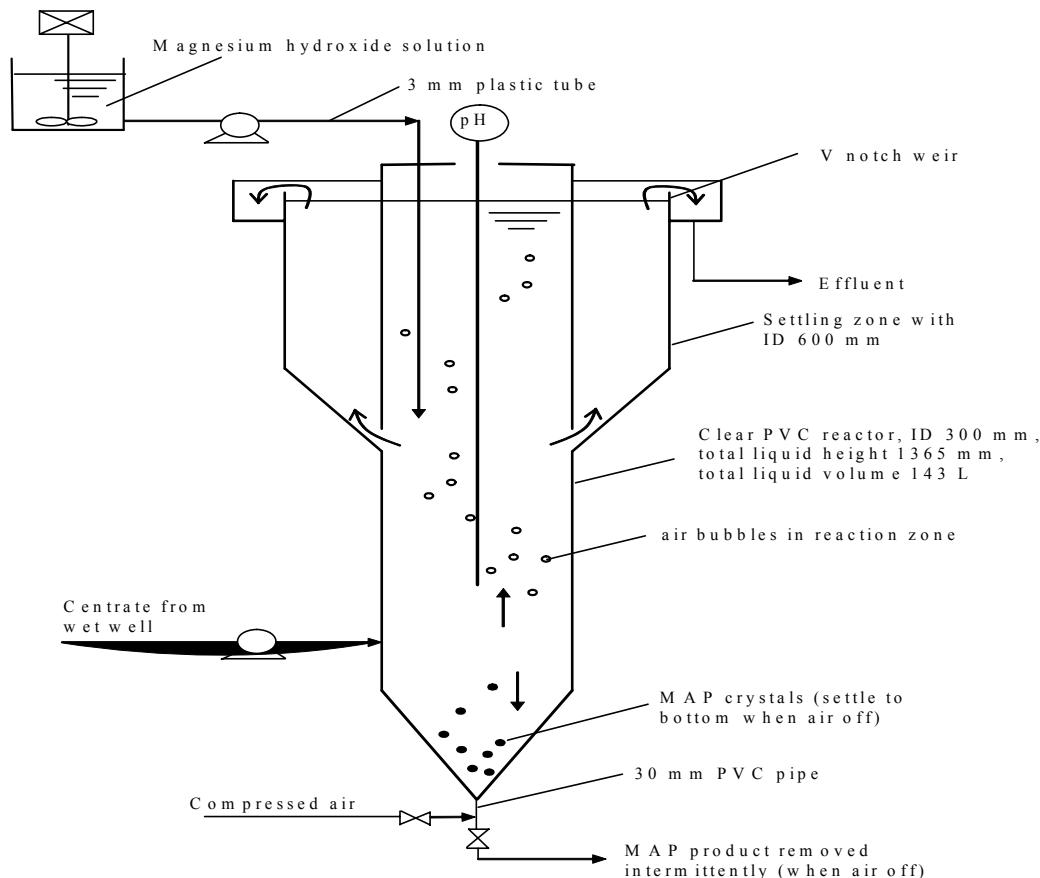


Abbildung 6: Schema des Pilot-MAP-Reaktors (spezifische Form einer Blasensäule, 143 L von v. Münch und Barr 2001 [10]).

Die Resultate aus dem Forschungsprogramm werden im Folgenden kurz beschrieben und sind in Tabelle 3 nochmals zusammengefasst:

- Die verwendete Alkali- und Magnesiumquelle war eine 60%ige-Magnesium-Hydroxid-Mischung (MHS-60). Der Fällungsreaktor wurde bei einem pH von ca. 8,5 betrieben.
- Das MAP-Fällungsverfahren kann in einem Einbehälter-Betrieb (spezifische Form einer Blasensäule) mit kurzen hydraulischen Aufenthaltszeiten verwirklicht werden (1 bis 2 Stunden).
- Das MAP-Produkt erfüllt alle Anforderungen für seinen Gebrauch als pflanzenverfügbares Düngemittel in Queensland, weil Kadmium, Blei und die Quecksilberkonzentrationen deutlich unterhalb der zugelassenen Grenzen sind [10].

Tabelle 3: Technische Parameter der MAP-Pilotanlage der KA Brisbane (Australien)

Reaktortyp:	belüfteter Fällungreaktor, zylinderförmig, (spezifische Form einer Blasensäule)
Betriebsart:	diskontinuierlich
MAP-Fällung im:	Zentratwasser des entwässerten Faulschlamms (nach Zentrifuge)
Art der pH-Wert-Erhöhung (pH-Bereich)	durch Belüftung und Laugenzugabe (60%ige Magnesium-Hydroxid-Mischung; pH-Wert:8,5)
Magnesiumquelle:	60%ige Magnesium-Hydroxid-Mischung
Reaktionszeit:	1 bis 2 Stunden
Eigenschaften des Endproduktes:	MAP-Kristall, puderförmig oder Körnchen mit verschiedener Körngröße
Vorteile:	Geeignet bei der Abwasserbehandlung von Tierzuchtbetrieben und KA mit Bio-P (Zentratwasser)

2.3.4 Pilot-Anlage als Airliftschlaufenapparat für MAP-Kristallisation mit Meerwasser als Magnesium-Quelle in Kitakyushu (Japan)

Die MAP-Versuchsanlage wurde auf der Hiagari Kläranlage (HSTP) in der Stadt Kitakyushu konstruiert. Durch die Fällung von Phosphor zu MAP-Partikeln, wird die Konzentration des Phosphors im Hauptstrom verringert. Außerdem war es weiteres Ziel, MAP-Partikel als Düngemittel aufzubereiten. Der als spezifische Form einer Blasensäule entwickelte Fällungsreaktor wird in Abbildung 7 gezeigt.

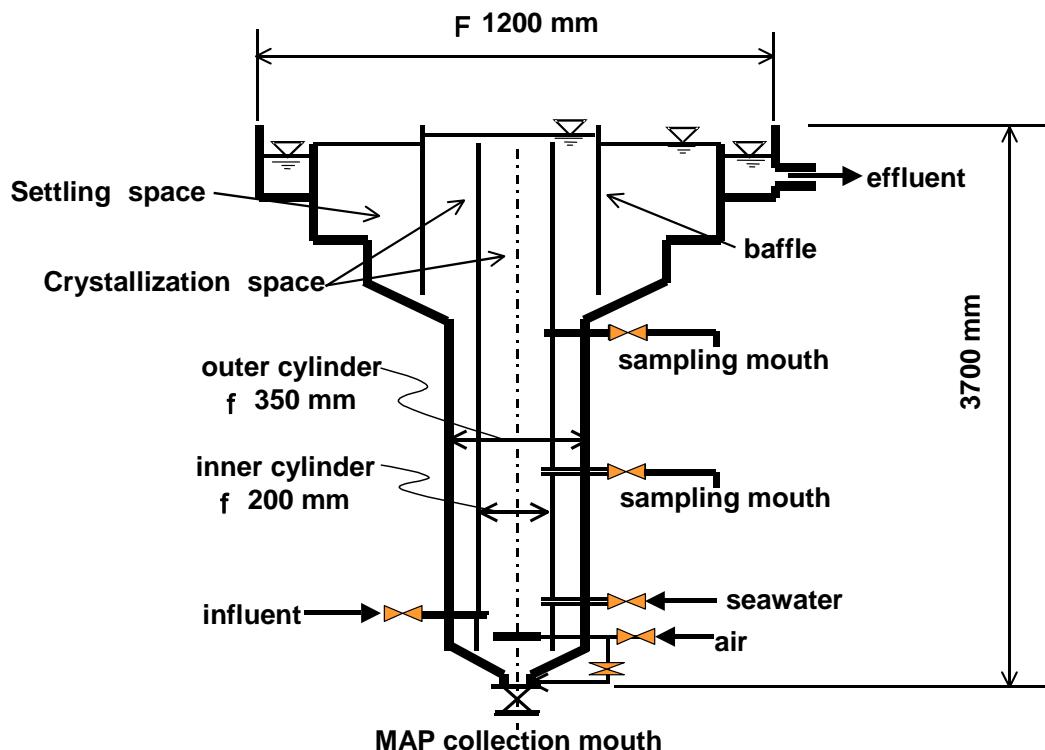


Abbildung 7: Schema des Fällungs-Reaktors (Airliftschlaufe) der Pilotanlage auf der KA Hiagari

Er ist als konzentrischer Zylinder aufgebaut. Der obere Teil des Reaktors hat einen größeren Durchmesser. Die Trennung des behandelten Abwassers und der MAP-Partikel findet in diesem Abschnitt statt. In den inneren Zylinder wird Luft geblasen (Blasensäule). Das verursacht einen nach oben gerichteten Fluss im inneren Zylinder und einen Fluss nach unten zwischen den Innen- und Außenzylinder (Airliftschlaufenapparat). Meerwasser und MAP-Partikel werden so gemischt und verteilt, um MAP-Partikel durch Kristallisation größer wachsen zu lassen. Die Mischflüssigkeit fließt zum Sedimentier-Bereich, wo die MAP-Partikel sedimentieren. Das behandelte Abwasser läuft auf der Oberseite des Sedimentier-Bereichs über. Das behandelte Wasser wird zum Hauptstrom zurückgeleitet. Es gibt Leitbleche im Sedimentier-Bereich, die zum Abwärtsfluss führen. Die produzierten MAP-Partikel werden von der Unterseite des Reaktors mit Wassers abgezogen, indem man das Magnetventil für ungefähr eine halbe Minute öffnet.

Die produzierten MAP-Partikel sind von weißer Farbe, ungefähr 1 mm im Durchmesser und hartes granulierte Material. Das Wasser lässt sich durch feine Siebe mit 0.2 bis 0.3 mm Stababstand leicht trennen [11]. Die niedrigen Konzentrationen an Schwermetallen, erlauben eine direkte Verwendung der MAP-Partikel als Düngemittel [11]. Die Betriebsparameter der Pilotanlage sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Technische Parameter der Pilotanlage zur MAP-Fällung der KA Hiagari (Japan)

Reaktortyp:	belüfteter Fällungsreaktor, zylinderförmig mit innerem Zylinder, (spezifische Form einer Blasensäule als Airliftschlaufenapparat)
Betriebsart:	diskontinuierlich
MAP-Fällung im:	Filtratwasser des entwässerten Faulschlamms (z.B. nach Bandfilterpresse) oder Zentratwasser (nach Zentrifuge)
Art der pH-Wert-Erhöhung (pH-Bereich)	durch Laugenzugabe (NaOH, pH-Wert: 7,65-8,4)
Magnesiumquelle:	Meerwasser
Reaktionszeit:	1,5 bis 29 Minuten
Eigenschaften des Endproduktes:	MAP-Kristall, weiße Farbe, Korngröße: ungefähr 1 mm
Vorteile:	Meerwasser als Magnesiumquelle kann Kosten sparen und hat keinen Einfluss auf den KA-Betrieb

2.3.5 MAP-Fällung auf der KA Treviso (Italien)

Eine Großanlage zur MAP-Fällung wird in Treviso, Italien betrieben. Die Anlage in Treviso setzt sich aus zwei Apparaten zusammen, einem Luftstripper und einem Fließbettreaktor (FBR). Der pH-Wert des Schlammwassers wird allein durch Belüftung im Luftstripper auf Werte zwischen 8,3 und 8,7 angehoben, wenn die Alkalinität niedrig ist (<1000 mg CaCO₃/L). Vom Luftstripper wird Filtratwasser (nach der Faulschlammentwässerung durch die Bandfilterpresse) in den FBR geleitet. Der FBR ist mit Quarzsand gefüllt, welcher eine heterogene Keimbildung begünstigen soll [12]. Der Quarzsand dient als Kristallisationskeim für die MAP-Kristallisation.

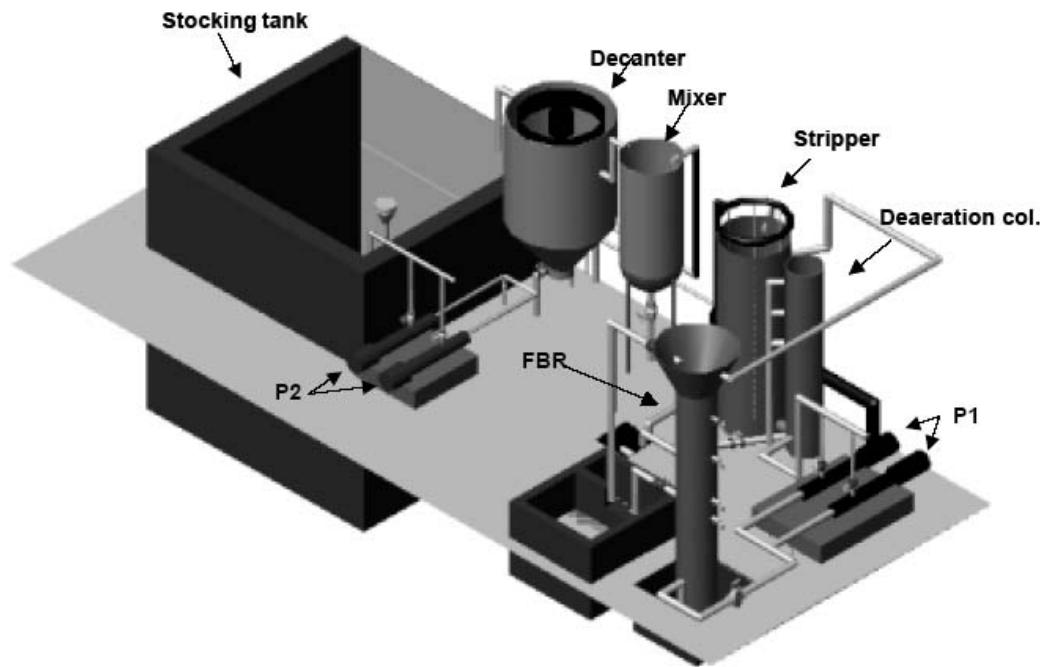


Abbildung 8: MAP-Fällung in Treviso [13]

Tabelle 5 gibt einen Überblick der wichtigsten Parameter des FBR.

Tabelle 5: Technische Parameter der MAP-Fällungs-Anlage der KA Treviso (Italien)

Reaktortyp:	Luftstripper mit anschließendem Fließbettreaktor
Betriebsart:	kontinuierlich
MAP-Fällung im:	Filtratwasser des entwässerten Faulschlamms (nach Bandfilterpresse)
Art der pH-Wert-Erhöhung (pH-Bereich)	durch Belüftung (pH-Wert: 8,3-8,7)
Magnesiumquelle:	ohne zusätzliche Dosierung
Reaktionszeit:	k.A.
Eigenschaften des Endproduktes:	MAP-Kristall oder HAP-Kristall (der Hydroxylapatit (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂) auf Quarzsand)
Vorteile:	Quarzsand begünstigt heterogene Keimbildung

2.3.5.1 Entwicklung eines Verfahrens der Phosphorrückgewinnung mit dem Fließbettreaktor (Japan)

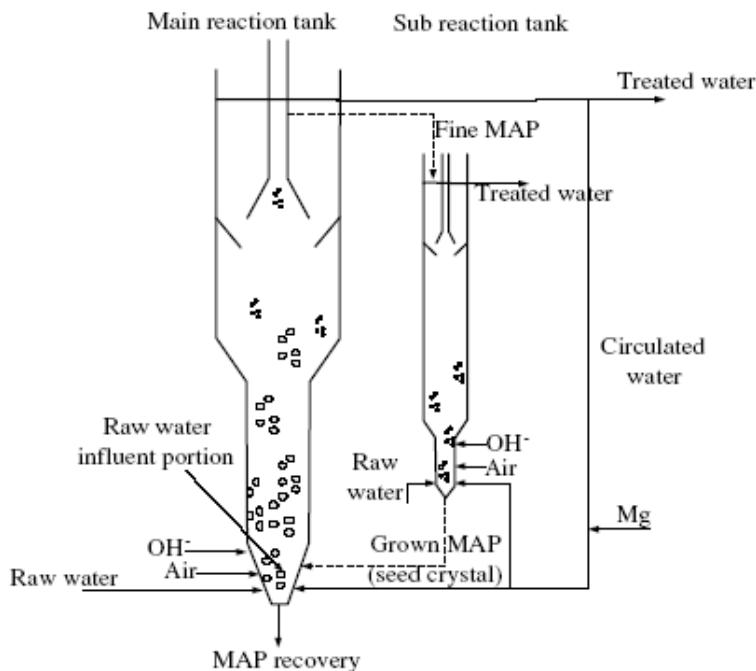


Abbildung 9: Versuchs-Fällungsanlage für MAP, Tokio (Japan)

Dieser Apparat besteht aus einem Hauptbehälter und einem Nebenbehälter. Der Nebenbehälter dient zur Bildung von Kristallisationskeimen, während im Hauptbehälter MAP ausgefällt wird. Im Hauptbehälter sind relativ große MAP-Partikel (0,5 bis 1,5 mm) verteilt. Auf den Oberflächen der MAP-Partikel werden neue MAP-Partikel ausgefällt, d.h. sie wirken als Kristallisationskeime. Große, abgesunkene MAP-Kristalle werden in unregelmäßigen Abständen durch die Unterseite des Hauptbehälters herausgenommen. Die Korngröße der MAP-Partikel wird im Haupreaktionsbehälter konstant gehalten, indem man das Impfkristall (über 0,3 mm) alle 3 bis 4 Tage vom Nebenbehälter liefert. Die feinen MAP-Partikel (0,05 bis 0,25 mm) schwimmen im oberen Teil des Haupreaktionsbehälters und werden alle 3 bis 4 Tage in den Nebenbehälter gebracht, wo sie bis zu ungefähr 0,3 mm aufwachsen. Diese gewachsenen MAP-Partikel werden komplett in den Haupreaktionsbehälter zurückgebracht, wo sie als Impfkristalle benutzt werden [14]. Durch diesen Prozess wird Phosphor in Form von reinen MAP-Kristallen zurückgewonnen.

Tabelle 6: Technische Parameter der Versuchs-Fällungsanlage für MAP, Tokio (Japan)

Reaktortyp:	belüfteter Fließbettreaktor, zweistufig (zweiter Reaktionsbehälter zur Keimbildung)
Betriebsart:	kontinuierlich
MAP-Fällung in:	Salzlösung
Art der pH-Wert-Erhöhung (pH-Bereich)	durch Laugenzugabe (k.A. zum pH)
Magnesiumquelle:	<chem>MgCl2</chem>
Reaktionszeit:	k.A.
Eigenschaften des Endprodukts:	MAP-Kristall, Korngröße: 0.5 bis 1 mm
Vorteile:	Die feinen MAP-Partikel wachsen in den Nebenbehälter als Keimbildner auf

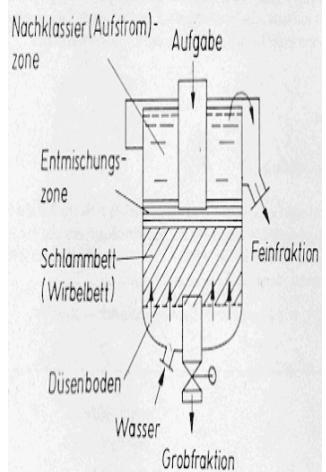
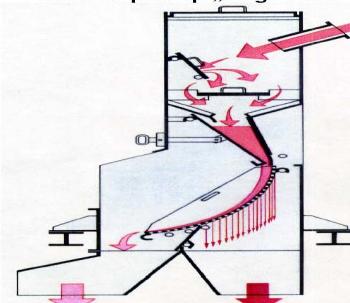
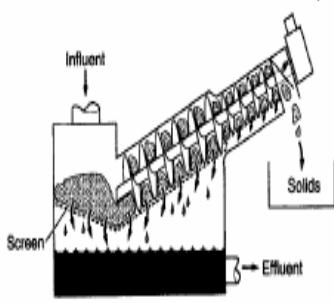
2.4 Mögliche Verfahren und Apparate zur Abtrennung des Fällungsprodukts MAP

Nach dem Fällen des MAP im kommunalen Faulschlamm müssen die MAP-Kristalle in geeigneter Weise vom Faulschlamm abgetrennt und aufbereitet werden, um sie einer möglichen Düngemittelverwertung zuzuführen. Durch den Einsatz des MAP als Düngemittel ist die Wiederverwertung des Phosphors gegeben. Im Rahmen der Literaturrecherche wurden auch Möglichkeiten zur Abtrennung und Aufbereitung des Fällprodukts MAP zusammengetragen, die in diesem Kapitel kurz dargestellt sind.

2.4.1 Mögliche Abtrennung durch Siebe

Die ausgefällten MAP-Kristalle haben einen Durchmesser von ca. 1 mm und eine stabile Struktur. Sie sind somit durch feinmaschige Siebe abtrennbar. Die folgende Tabelle zeigt einige mögliche Sieb-Varianten auf.

Tabelle 7: Abtrennung durch Siebe

Trommelsiebe		Vermutung: Dabei werden möglicherweise größere MAP-Kristalle zerkleinert.
Aufstromklassierer		Mit den entsprechenden Baugrößen werden je nach Aufgabemenge Trennschritte im Bereich 0,1 - 1,0 mm gewährleistet.
Bogensieb		Vorteil: Größere Trennfläche auf kleinem Raum.
Schneckenpresse		Mit Hilfe der Schneckenpresse können MAP-Kristalle vom Abwasser getrennt und auch gewaschen werden.

2.4.2 Abtrennung durch Hydrozyklone

Hydrozyklone sind typische Klassierer, die in der Aufbereitungstechnik im Trennkorngrößenbereich von 5 bis 250 µm (bis 700 µm für Sonderbauarten) sehr vielseitig für verschiedenste Trennaufgaben einsetzbar sind [15]. Sie sind in Größen zwischen 10 und 1.600 mm Durchmesser im Einsatz.

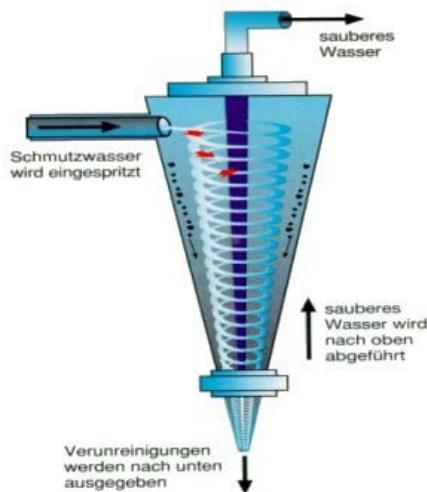


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Hydrozyklon

Die Trennkorngröße d_T ist direkt proportional der Wurzel des Hydrozyklondurchmessers D_c . Der obere Trennkorngrößenbereich ist für normale zylindrisch-konische Hydrozyklone mit großem Durchmesser auf $d_T = 100$ bis $250 \mu\text{m}$ begrenzt. Höhere Trennkorngrößen können durch stumpfkonische ($\beta=150^\circ$) bzw. vollzylindrische Hydrozyklone, sog. Flachbodenzyklone, erreicht werden [16]. Bei den Berliner Wasserbetrieben wurden bereits erste Pilotversuche mit Hydrozyklonen durchgeführt, die zeigten, dass dieses Verfahren zur Abtrennung von MAP-Partikeln geeignet ist [3].

2.4.3 Abtrennung durch Zentrifugen

Die Apparateauswahl erfolgt mit wenigen Prozess-Parametern, die auch ohne Versuche schon eine Grobauswahl zulassen. So spielen Partikelgrößen, Feststoffkonzentration der Suspension und Dichteunterschiede zwischen Fest- und Flüssigphase eine entscheidende Rolle [16]. Abhängig von der Partikelgröße werden Zentrifugen in diskontinuierliche Zentrifugen und in kontinuierliche Zentrifugen unterteilt. Kontinuierliche Zentrifugen erreichen Durchsatzleistungen, die ein Vielfaches über denen von diskontinuierlichen Zentrifugen liegen. In der Tabelle 8 werden die, für die Abtrennung der verschiedenen Partikelgrößen, zum Einsatz kommenden Zentrifugentypen beschrieben.

Tabelle 8: Überblick Abtrennung durch Zentrifugen [15]

Partikelgröße	Zentrifugentyp	Beschreibung
deutlich <10 µm und niedriger Feststoffgehalt	Sedimentationsapparate (Dekantierzentrifugen, Tellerseparatoren Vollmantelzentrifugen)	
10-100 µm	Vertikalzentrifuge(diskontinuierliche Zentrifuge)	Vorteil: perfektes Befüllen entgegen der Schwerkraft mittels rotierendem Füllverteiler; vollständiges Entleeren mittels pneumatischer Festschichtentfernung; berührungslose Füllstandskontrolle Nachteil: relativ niedrige Drehzahlen und die zur Schwerkraft senkrecht stehenden Fliehkräfte
	Horizontalzentrifugen (Schälzentrifuge; mit/ohne Rotationssiphon, diskontinuierliche Zentrifuge)	kann auch bei hoher Drehzahl den Feststoff mithilfe eines hydraulisch angetriebenen Schälmessers austragen; weil die Fliehkräfte parallel zur Schwerkraft zeigen, ist die Produktverteilung gleichmäßiger; die Horizontalzentrifuge mit Rotationssiphon fügt der Zentrifugalkraft eine Druckdifferenz hinzu, diese erhöhte treibende Kraft beschleunigt die Filtration und erniedrigt die kapillare Steighöhe im Filterkuchen; dies erhöht die Leistung und verbreitert den Anwendungsbereich der Zentrifuge
	Stülpfilterzentrifuge (diskontinuierliche Zentrifuge)	nur die Art der Entleerung unterscheidet sich von der Schälzentrifuge; eignet sich insbesondere für nicht schälbare Filterkuchen
>100 µm	Schubzentrifuge (kontinuierliche Zentrifuge)	die begrenzte Kuchenverweilzeit schränkt die Kuchenwäsche ein; die Suspension sollte voreingedickt sein
	Siebschneckenzentrifuge (kontinuierliche Zentrifuge)	der Filterkuchen wird durch eine Förderschnecke transportiert, die mit geringer Differenzdrehzahl läuft; Sieb und Schnecke sind hohem Verschleiß ausgesetzt; die Kristalle werden zerkleinert (Mahleffekt).
	Taumelzentrifuge (kontinuierliche Zentrifuge)	für sehr grobkörnige Suspensionen erreichen diese Zentrifugen sehr hohe Durchsätze; eine Kuchenwäsche ist nur eingeschränkt möglich

3 Batchversuche zur Fällung des MAP

3.1 Motivation

Auf den KA der Berliner Wasserbetriebe (z.B. KA Waßmannsdorf) kam es immer wieder zur Bildung von Inkrustationen (spontanes Ausfallen von MAP) und damit verbundenen Betriebsstörungen. Um diese unkontrollierten Fällreaktionen zu verhindern, eine sichere Betriebsführung zu gewährleisten und ein Verfahren zur gezielten MAP-Gewinnung und somit zum P-Recycling zu entwickeln, sind umfangreiche Kenntnisse der Kinetik der MAP-Fällungsprozesse erforderlich. Fällversuche mit Modelllösungen sollen zur Überprüfung der Kinetik der MAP-Fällung dienen. Auf dieser Grundlage soll nach Möglichkeiten gesucht werden, die beobachteten spontanen Ausfällungen in ein gezieltes P-Recycling-Verfahren zu überführen. Die Fällversuche wurden in 1-L-Batchversuchen durchgeführt. In diesen Batchversuchen sollte die MAP-Kristallisation in Abhängigkeit vom pH-Wert und der zugegebenen Magnesiummenge untersucht werden. Als Medium diente eine Salzlösung, die fast ausschließlich aus den Bestandteilen des MAPs (Magnesium, Ammonium und Phosphat) zusammengesetzt war, um störende Einflüsse anderer Ionen auszuschließen. Die Zusammensetzung der Magnesium-, Ammonium- und Phosphationenkonzentration der Modelllösung entsprach der des Faulschlamms aus dem Klärwerk Waßmannsdorf. Die Lösungen wurden aus verschiedenen Salzen in destilliertem Wasser angesetzt. Zum Anheben des pH-Werts wurde zunächst eine 1-Molare Natronlauge verwendet. In späteren Experimenten soll die pH-Werterhöhung durch Luftstripping erreicht werden. Die Lösung in dem 1-L-Batchversuch wurde durch einen motorbetriebenen Rührer vermischt. Der Versuchsaufbau und die Methodik wurden aus der Diplomarbeit von Cordula Mohr [17] übernommen und sind nach ihrer Zusammenstellung im Folgenden beschrieben.

3.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 11 dargestellt. Die Versuche mit Salzlösungen wurden in einem 1-Liter-Reaktor aus Plexiglas durchgeführt, dieser hatte einen Durchmesser $D_{Reaktor}=10,8\text{ cm}$. Es wurde ein Scheibenrührer (6 Blatt) aus Teflon verwendet. Die Oberfläche von Teflon ist glatter als die von rostfreiem Stahl. Die Rauhigkeit der Oberfläche ist ein wichtiger Parameter bei der Anlagerung von MAP-Kristallen [17]. Das Anlagern von MAP-Kristallen an den Rührer konnte durch die Verwendung eines Teflonrührers reduziert werden. Der Durchmesser des Rührers war im Verhältnis von etwa 1:3 an den Reaktor

angepasst, dRührer=4 cm. Im Reaktor waren vier Strombrecher positioniert. Um eine konstante Temperatur von 25 °C während der Versuche zu gewährleisten, war der Rührbehälter von einem Wasserbad umgeben. Ein Thermostat (Julabo HC/4, FP 50 HC/4) lieferte Wasser konstanter Temperatur. Der Reaktor wurde durch einen außenliegenden Deckel als Spritzschutz verschlossen. Durch Öffnungen konnten eine pH-Sonde im Reaktor positioniert, Natriumhydroxidlösung zugegeben und Proben genommen werden. Die pH-Sonde (Mettler Toledo InLabr 415) enthielt ein PT-1000-Thermoelement zur Temperaturmessung. Alle Versuche wurden bei konstanten pH-Wert (pH 8,0) durchgeführt. Der pH-Wert wurde kontinuierlich durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydroxidlösung (1 M) mittels einer Bürette auf pH 8 gehalten. Ein Verdünnungseffekt konnte durch diese minimale Gesamtzugabe ausgeschlossen werden. Zur Probenahme diente ein in die Lösung ragender Schlauch. Die Probe wurde mit einer Spritze aus dem Reaktor entnommen.

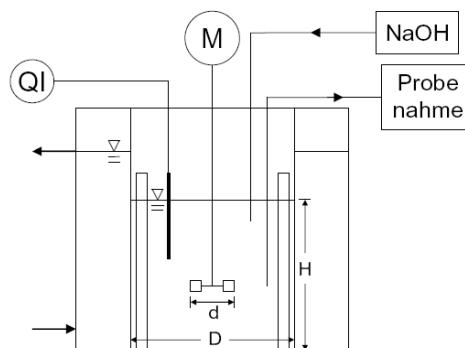


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des Batchreaktors zur MAP-Fällung

3.3 Verwendete Salzlösungen

Die verwendete Salzlösung (Stammlösung) entsprach hinsichtlich ihrer Phosphat- und Ammoniumkonzentration dem realen System (Ablauf der zweiten Faulungsstufe, Klärwerk Waßmannsdorf, Werte aus 2006). Die Phosphatkonzentration betrug 330 mgL^{-1} und die Konzentration des Ammoniums 1.250 mgL^{-1} . Um diese Konzentrationen zu erhalten, wurde als Phosphat- und Ammoniumquelle Ammoniumdihydrogenphosphat $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ in entionisiertem Wasser gelöst. Um die hohe Ammoniumkonzentration zu erreichen, wurde in diese Lösung zusätzlich noch Ammoniumchlorid NH_4Cl gegeben. Diese Stammlösung wies immer die gleichen Konzentrationen auf. Es wurde soviel Magnesium zugegeben, dass das molare Verhältnis zum Zeitpunkt t=0 ($n_{\text{Mg}} : n_{\text{P}}$) den Wert 1,0 aufwies. Als Magnesiumquelle

diente Magnesiumchlorid-Hexahydrat $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. In der Kläranlage Waßmannsdorf wird aus wirtschaftlichen Betrachtungen und für eine bessere Entwässerbarkeit des Schlammes $MgCl_2$ verwendet. Um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern, wurde das Magnesium getrennt vom Phosphat und Ammonium in entionisierten Wasser gelöst. Die drei verwendeten Salze wurden gewählt, da sie sehr gut löslich sind.

In den Batchversuchen wurden pH-Werte von 8,0 eingestellt. Als Vorlage wurde in den Behälter entionisiertes Wasser gefüllt. Das Wasservolumen war so groß, dass das Gesamtvolumen ($V_{ges} = V_{H_2O} + V_{NH_4/PO_4\text{-Lösung}} + V_{Mg\text{-Lösung}}$) am Anfang des Versuches $V_{ges} = 1.000 \text{ mL}$ betrug. Es wurden 100 mL der Ammonium/Phosphatlösung in den Rührbehälter gegeben und temperiert. Die Versuchstemperatur betrug ca. $T = 25 \text{ °C}$. Der pH-Wert der Vorlage lag im Bereich von $\text{pH} = 4,5\text{-}4,7$. War die Temperatur von $T = 25 \text{ °C}$ im Reaktor erreicht, wurde der pH-Wert des Versuches durch die Zugabe von NaOH (1 M) eingestellt. Danach wurde die erste Probe genommen, um den Ausgangszustand zu bestimmen. Alle Versuche wurden mit einer Rührerdrehfrequenz $n_R = 1.000 \text{ min}^{-1}$ durchgeführt.

Der Versuch startete mit der Zugabe der Magnesiumchloridlösung. Es wurde der Versuchsbedingung entsprechend ($N_{Mg} : N_P = 1$) 100 mL in den Reaktor gegeben. Direkt im Anschluss wurde eine Probe genommen. Das Probenvolumen betrug ca. $V_{Pr} = 5 \text{ mL}$. Aufgrund des pH-Werts der Magnesiumchloridlösung (pH ca. 6,0) sank der pH-Wert im Reaktor ab. Mittels tropfenweiser Zugabe einer Natriumhydroxidlösung (1 M) wurde dies ausgeglichen. Durch die Kristallisation des MAPs sank im Verlaufe des Versuchs der pH-Wert. Mit der weiteren Zugabe von NaOH (1 M) wurde der pH-Wert konstant gehalten. Es wurden zwischen 17 und 25 mL NaOH im Verlaufe der Versuche zugegeben. Zu Beginn des Versuchs wurden die Proben in Abständen von 2-5 Minuten genommen. Nach erfolgter Kristallisation, erkennbar daran, dass der pH-Wert ohne Zugabe von Lauge konstant blieb, wurden noch zwei weitere Proben im Abstand von bis zu 30 Minuten genommen, um sicher zu stellen, dass der Gleichgewichtszustand erreicht war.

Die Proben wurden direkt nach der Entnahme aus dem Reaktor mit einem Celluloseacetate-Filter (Porengröße 0,2 µm, dF = 25 mm) filtriert, um die gebildeten MAP-Kristalle zu entfernen. Um ein weiteres Ausfallen des MAPs zu verhindern, wurden 20 µL Salzsäure (1 M) in die Probe gegeben. Mit fallendem pH-Wert steigt die Löslichkeit vom MAP [16].

Der pH-Wert sank auf ca. pH 2 ab. Nach Ende des Versuchs wurde die gebildete MAP-Masse wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben bestimmt.

3.4 Messungen

3.4.1 Phosphat

Die Phosphatkonzentration wurde mittels Ionenchromatographie gemessen. Für die Bestimmung von Anionenkonzentrationen wurde ein Ionenchromatograph der Firma Dionex vom Typ DX 100 Ion verwendet, zum Einsatz kam eine AS 4A SC-Trennsäule. Der Messbereich erforderte verschiedene Verdünnungen der Proben. Die Verdünnungen wurden mit Reinstwasser vorgenommen. Zur Kontrolle wurden einige Proben photometrisch mit dem Küvettentest LCK 349 (Messbereich: 0,05-1,5mgL⁻¹) der Firma Dr. Lange gemessen. Die Auswertung des Tests erfolgte mit einem Photometer der Firma Dr. Lange vom Typ ISiS 9000 MDA Photometer.

3.4.2 Magnesium und Ammonium

Die Konzentrationen der Magnesium- und Ammoniumionen wurden mit einem zweiten Ionenchromatographen gemessen. Die beiden Geräte sind vom gleichen Typ. Zur Messung der Kationen wurde eine CS 12 A-Trennsäule verwendet. Der jeweilige Messbereich für die analysierten Kationen erforderte verschiedene Verdünnungen, die mit Reinstwasser vorgenommen wurden. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter der Firma WTW vom Typ 340 und einer pH-Sonde der Firma Melter Toledo vom Typ InLabr 415 (Messbereich pH: 0-14; T: 0-60°C) gemessen. Die Sonde ist mit einem Pt1000-Thermoelement ausgestattet. Dies ermöglichte die parallele Messung der Temperatur.

3.4.3 Feststoffmassenbestimmung

Nach Ende des Versuchs wurde die gebildete Menge MAP bestimmt. Dazu wurde der Reaktorinhalt filtriert. Es wurden Celluloseacetat-Filter vom Sartorius (Porengröße 0,2 µm, dF=47 mm) verwendet. Der Filter wurde zuerst gewogen und danach in einer Filternutsche befestigt. Das untere Ende der Filternutsche wurde über einen Schlauch mit einer Glasflasche verbunden, an diese war eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Nach der Filtration wurde der Filter getrocknet. Der getrocknete Filter mit dem Filterkuchen wurde gewogen. Alle Messungen wurden an einer Analysenwaage von Sartorius vom Typ BP221S vorgenommen. Mit der Gleichung (2) konnte die Masse des gebildeten MAPs bestimmt werden.

$$m_{\text{MAP}} = m_{\text{ges}} - m_F \quad (2)$$

3.5 Ergebnisse der Fällversuche

In Abbildung 12 ist exemplarisch das Ergebnis eines der Fällversuche dargestellt. Aufgetragen wurden die Ionenkonzentrationen aus dem Batchversuch über die Zeit. Da die Proben jeweils membranfiltriert waren, sind die Konzentrationen der in der Lösung verbliebenen Ionen abzulesen, d.h. eine Abnahme der Ionenkonzentration bedeutet eine Zunahme an ausgefallenem MAP. Dass es sich um MAP handelte, lässt sich an dem stöchiometrischen Verbrauch der an der Kristallbildung beteiligten Ionen nachweisen. Das Verhältnis im MAP an Ammonium, Magnesium und Phosphat ist 1:1:1. Es erfolgte außerdem eine mikroskopische Kontrolle, in der die typischen Strukturen eines MAP-Kristalls wiedergefunden werden konnten. Für die ersten Versuche innerhalb der Vorstudie wurde dieses Vorgehen als Nachweis für MAP gewählt. In Zukunft soll durch Auflösen des Feststoffs in destilliertem Wasser und durch die Bestimmung von Magnesium, Stickstoff und Phosphor in dieser Lösung, der Nachweis des Fällungsprodukts als MAP bekräftigt werden.

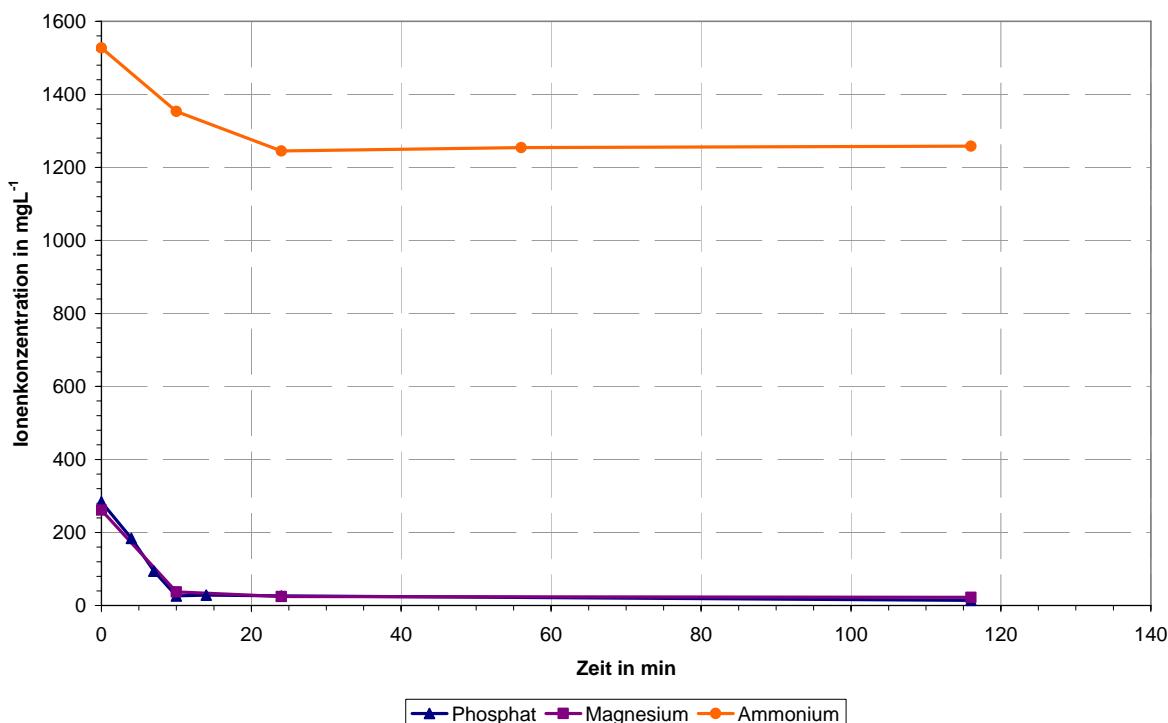


Abbildung 12: MAP-Fällversuch im 1-L-Batch. Ionenrestkonzentration der Fällösung über die Zeit.

In der Abbildung ist weiterhin zu sehen, dass die MAP-Fällung in einer relativ kurzen Zeit von ca. 10 Minuten abgeschlossen war, da sich ab dieser Zeit die Ionenkonzentrationen in der Lösung nicht mehr änderten. Das bedeutet, dass sich eine maximale Phosphatfixierung in MAP-Kristallen in einer für ein kontinuierliches Verfahren günstigen Zeit realisieren lässt.

Der Verbrauch an gelösten Ionen, ermittelt anhand von Fällversuchen mit dem Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe nachempfundenen Modelllösungen, lässt auf einen bestimmten Prozentsatz an möglicher MAP-Bildung schließen. Dieser beträgt für den in Abbildung 12 dargestellten Versuch ca. 92,5 %. Dieser Wert wurde auch in vergleichbaren Fällversuchen wieder gefunden. Anhand des Versuches lässt sich Phosphat zu einem hohen Prozentsatz in Form von Kristallen wiedergewinnen. Das Potenzial für ein P-Recycling durch MAP-Fällung ist enorm.

Diese Vorgänge lassen sich auch im Faulschlamm wieder finden. Aufgrund der pH-Werterhöhung verschiebt sich das Löslichkeitsgleichgewicht zugunsten des Feststoffs und MAP fällt kristallin aus. Dies hängt vom Verschieben des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts ab. Diese Verschiebung beruht im realen System auf dem Ausstripfen des Kohlendioxids durch Luft. Nach Abschluss der Arbeiten zu diesem Bericht wurden in nachfolgenden Untersuchungen Batchtests durchgeführt, in denen der pH-Wert durch eine Luftstrippung erhöht wurde, um dem realen Fällungsmechanismus näher zu kommen [18, 19]. Diese Versuche wurden auch mit realem Faulschlammwasser durchgeführt, um einen Einfluss der komplexen Faulschlamm-Matrix auf die Fällungskinetik zu erfassen und zu untersuchen.

Um unter anderem genauere Aussagen zur benötigten Luftmenge zum Ausstripfen des Kohlendioxids machen zu können und um bessere Vorhersagen zur Partikelgröße zu treffen, ist dann in einem sinnvollen weiteren Schritt zukünftiger Untersuchungen eine Maßstabsübertragung auf eine kleine Pilotfällungsanlage notwendig [20], die dem realen System nachempfunden werden muss. Hier kann durch vielseitige Einflussnahme auf den simulierten Prozess (z.B. unterschiedliche Belüftung, Modifikationen am Schlaufenreaktoraufbau) ein Schwerpunkt auf eine Maximierung der MAP-Bildung gelegt werden, um das angestrebte Phosphorrecycling möglichst vollständig zu erreichen.

4 Zusammenfassung

Phosphor ist eine endliche Ressource, die lebensnotwendig für alle Organismen ist. Das Phosphorecycling ist daher von großer Bedeutung. Ein Weg Phosphor wiederzugewinnen, ist die Fällung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP) aus kommunalem Faulschlamm. Besonders der Faulschlamm der Kläranlagen mit Biologischer Phosphorelimination hat hohe Phosphorkonzentrationen aufzuweisen [2]: Eine gute Voraussetzung für eine hohe Phosphorrückgewinnung. Verschiedene Verfahrensansätze scheinen dafür geeignet zu sein, wobei es immer darum geht, das Löslichkeitsgleichgewicht des MAP durch Erhöhung des pH-Werts zu verschieben und Phosphor, ausgefällt als kristallines MAP, für eine mögliche Düngemittelaufbereitung zu gewinnen. Dabei sind auch ökonomische Aspekte wie Energiekosten (z.B. bei der Belüftung) zu berücksichtigen. Auch zur Aufbereitung gibt es mehrere Möglichkeiten, wobei die Voraussetzungen der Düngemittelverordnung zur Einordnung des gewonnenen MAP-Kristalls als Düngemittel zu beachten sind (siehe Anhang). Als weiteres Fazit aus der Literaturrecherche können die folgenden Punkte zusammengefasst werden:

- Typische Reaktoren zur MAP-Fällung sind Fällungsreaktoren und Fließbettreaktoren (z.B. Quarzsandbett als Keimbildner), bei denen der pH-Wert durch Laugenzugabe oder durch Luftstripping (spezifische Form einer Blasensäule) erhöht wird.
- In einer anderen Variante wird ein Innenrohr als zusätzliches Bauteil im Fällungsreaktor verwendet, um eine bessere Ausnutzung der Reaktions-Zone (Kristallisation) zu erreichen (geringere Chemikaliendosierung, höherer pH-Wert). Bei diesem belüfteten Fällungsreaktor mit Innenrohr entsteht die Vermischung durch Ausbildung einer Airliftschlaufe.
- MAP kann direkt aus dem Faulschlamm aber auch aus dem Prozesswasser der Schlammentwässerung (Filtratwasser (nach Bandfilterpresse) bzw. Zentratwasser (nach Zentrifuge)) ausgefällt werden. Bei der Schlammentwässerung löst sich gebundenes Phosphat wieder im Prozesswasser.
- Zur Abtrennung des ausgefällten MAP's können Siebe, Hydrozyklone oder Zentrifugen verwendet werden. Ein Einsatz des erhaltenen MAP-Produkts als Düngemittel ist erst zulässig, wenn es allen Anforderungen der Düngemittelverordnung entspricht. Dazu sind gegebenenfalls weitere Aufbereitungsschritte, auf die im Bericht nicht näher eingegangen wurde, nötig.

- In durchgeführten eigenen Versuchen mit Modelllösungen, deren Zusammensetzung, hinsichtlich Phosphat, Ammonium und Magnesium, in etwa dem Faulschlamm des Klärwerks Berlin Waßmannsdorf (Ablauf zweite Faulungsstufe) entsprach, ergab sich bei einer Reaktionszeit von ca. 10 Minuten eine mögliche MAP-Bildung von ca. 90 %. Dies lässt bei einer gezielten Verfahrensführung auf ein enormes Potential der MAP-Fällung auf der KA Waßmannsdorf schließen und gibt Anlass für weitere Projekte mit dem Ziel der Entwicklung eines praxistauglichen P-Recycling-Verfahrens.

Um das hohe Potential des Phosphorrecyclings durch MAP-Fällung aus kommunalem Faulschlamm zur Wiederverwendung als Düngemittel zu nutzen, sind weitere Untersuchungen notwendig, die auf der Literaturrecherche und den Laborversuchen aufbauen. Dies soll in Form einer Pilotfällungsanlage realisiert werden [20]. Weiterführende Versuche werden auch mit realem Faulschlammwasser durchgeführt, um einen Einfluss der komplexen Faulschlamm-Matrix auf die Fällungskinetik zu erfassen und zu untersuchen. Nach Abschluss der Arbeiten zu diesem Bericht sind zwischenzeitlich entsprechend weitere Versuche durchgeführt worden [18, 19]. Durch praktische Erfahrungen und tiefer gehende Ergebnisse zur Fällungskinetik und der pH-Werterhöhung durch Belüftung und Kohlendioxidstrippung wäre eine Optimierung eines solchen Verfahrens möglich, um ein möglichst vollständiges Phosphorrecycling im Sinne eines nachhaltigen Umweltschutzes zu erreichen.

5 Literaturverzeichnis

- [1] ATV-DVWK Arbeitsgruppe AK-1.1: "Phosphorrückgewinnung". Korrespondenz Abwasser: Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 50: 805-814
- [2] Röhling, S.; 2007: Wie lange reichen die Rohstoffe für die Mineraldüngerproduktion noch aus? Vortrag zur Tagung des VLK und des BAD: Rohstoffverfügbarkeit für Mineraldünger – Perspektiven unter hohen Energiekosten und begrenzten Ressourcen. Würzburg 2007.
- [3] Heinzmann, B.; Engel, G.; 2005: Stand der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination der Berliner Wasserbetriebe, 75. Darmstädter Seminar, Schriftenreihe WAR 167, Darmstadt 2005.
- [4] Struvite Recovery: 13-jun-2006, STOWA
<http://www.stowa-selectedtechnologies.nl/Sheets/Sheets/Struvite.Recovery.html>
- [5] Stratful, 1999: Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. Environmental Technology, Vol.20, Seite 681-695.
- [6] AirPrex MAP-Verfahren, 2006: <http://www.pcs-consult.de/html/airprex3.html>
- [7] PHOSNIX-process, Unitika, Ltd: http://www.gec.jp/WATER/data/water_25-1.html
- [8] Euro-CASE workshop 2001: wastewater sludge as a challenge.
http://www.euro-case.org/Activities/wastewater_sludge_010425/Piekema.pdf
- [9] Ueno, Y.; Fujii M.; 2001: 3 years operating experience selling recovered struvite from full scale plant.
- [10] v. Münch, A. Benesovsky-Scott, J. Josey and K. Barr; 2001: Making a business from struvite crystallization for wastewater treatment, Brisbane Water 240 Donaldson Road, Rocklea, QLD 4106, Australia.
- [11] Kumashiro, K.; Ishiwatari, H.; Nawamura, Y.; 2001: A Pilot Plant Study on using Seawater as Magnesium Source for Struvite Precipitation, 1Water Quality Control Section, Construction Bureau, 96-3 Nishiminato-Mati, Kokurakita-Ku, Kitakyushu, 803-0801, Japan.
- [12] Battistoni P.; Boccadoro, R.; Pavan, P.; Cecchi; F.; 2001: Struvite crystallisation in sludge dewatering supernatant using air stripping: the new-full scale plant at Treviso

- (Italy) sewage works, 2nd international conference on recovery of phosphate from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Holland.
- [13] Venicereport for CEEP BIT a CEFIC Sector Group; 2002: Study of operating results and process optimisation of the struvite crystallisation process at the Treviso municipal waste water treatment plant (wwtp).
- [14] Shimamura, K.; Tanaka, T.; Miura, Y. und Ishikawa, H.; 2003: Water Science and Technology Vol 48 No1pp 163-170, Development of a high-efficiency phosphorus recovery method using a fluidized-bed crystallized phosphorus removal system Ebara Corporation, Japan.
- [15] Filterzentrifugen: Kontinuierliche Fahrweise oder Batch-Betrieb möglich
http://209.85.135.104/search?q=cache:QHrO_fSN44oJ:www.process.de/fachartikel/pr_fachartikel_521292.html+Sch%C3%A4tztrifuge&hl=de&ct=clnk&cd=16&gl=de&lr=lang_zh-TW|lang_zh-CN|lang_de|lang_en&client=firefox-a
- [16] Luckert, K. ; 2004: Handbuch der mechanischen Fest-Flüssigtrennung. ISBN 3802721969
- [17] Mohr, C.; 2006: Kinetik der P-Entfernung aus dem Ablauf eines Faulbehälters durch MAP-Fällung. Diplomarbeit am FG für Verfahrenstechnik der TU Berlin
- [18] Stumpf, D.; Zhu, H.; Heinzmann B.; Kraume, M.; 2008: Kinetics of MAP Precipitation in Aerated Systems for Phosphorus Recovery. International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering (SIDISA), Florence 2008, proceedings (*accepted*).
- [19] Stumpf, D.; Zhu, H.; Heinzmann, B.; Kraume, M.; 2008: Phosphorus Recovery in Aerated Systems by MAP Precipitation: Optimizing Operational Conditions. 5th IWA Leading-Edge Technology, Zurich 2008, proceedings (*accepted*).
- [20] Stumpf, D.; Gros, S.; Heinzmann, B.; Kraume, M.; 2008: Phosphorus Recovery by Induced MAP-Precipitation. 17th International Conference Process Engineering and Chemical Plant Design, Krakow 2008, proceedings (*accepted*).

6 Anhang

6.1 Ergänzende Daten

Tabelle 9: Mögliche Einordnung des MAP nach der Düngemittel-Verordnung

Typenbezeichnung	Mindestgehalte	Typenbestimmende Bestandteile: Nährstoffformen und Nährstoffslöslichkeiten	Angaben zur Nährstoffbewertung/ weitere Erfordernisse
Dicalciumphosphat mit Magnesium	20%P ₂ O ₅ 6% MgO	Alkalisch-ammoncitratlösliches Phosphat/Gesamt-Magnesiumoxid	Phosphat bewertet als alkalisch-ammoncitratlösliches P ₂ O ₅ ; Siebdurchgang: 98% bei 0,63 mm, 90% bei 0,16 mm, Toleranzen: 0,8% P ₂ O ₅ , 0,9% MgO [13]

Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV vom 26. November 2003).

Tabelle 10: Messdaten des dargestellten Batchversuchs (Kapitel 3.5), einige Ionenkonzentrationen wurden punktuell bestimmt

(N _{Mg} ,0:N _{PO4} ,0) _{ist} =		1:1 V _{Vorlage} = 900 mL, V _{zulauf} = 100 mL							
Probe	Zeit	pH-Wert	Temperatur	cPO ₄ -P	cMg	cNH ₄ -N	V ^{zu} NaOH	cNa	VF
	[min]	[-]	[°C]	[mgL ⁻¹]	[mgL ⁻¹]	[mgL ⁻¹]	[mL]	[mgL ⁻¹]	
1	-5	8,0	24,4	358,0	-	-	0,0	-	50
2	0	7,9	24,5	284,1	261,7	1527,2	14,0	248,6	50
3	4	8,0	24,6	184,3	-	-	15,9	-	50
4	7	8,0	24,7	94,2	-	-	23,1	-	50
5	10	8,0	24,8	26,1	37,2	1353,4	23,6	372,4	50
6	14	8,0	24,8	28,4	-	-	23,6	-	50
7	24	8,0	24,8	26,5	24,6	1244,7	23,7	354,5	50
9	56	8,0	25,0	k.A.	-	1254,0	-	-	50
10	116	8,0	25,0	17,7	22,7	1258,0	23,9	417,3	50

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Typische Struktur von MAP-Kristallen	6
Abbildung 2: Gezielte MAP-Fällung bei den Berliner Wasserbetrieben [3]	7
Abbildung 3: AirPrex MAP-Verfahren.....	8
Abbildung 4: Phosnix-Verfahren der KA Shimane	9
Abbildung 5: Phosphor-Rückgewinnung (Struvit) im Betriebsmaßstab aus industriellem Abwasser der KA Shimane, Japan. ($48\text{m}^3/\text{Tag}$); konstruiert von Unitika Ltd, Osaka, im Betrieb seit 1995 [8].	10
Abbildung 6: Schema des Pilot-MAP-Reaktors (spezifische Form einer Blasensäule, 143 L von v. Münch und Barr 2001 [10]).	11
Abbildung 7: Schema des Fällungs-Reaktors (Airliftschlaufe) der Pilotanlage auf der KA Hiagari	12
Abbildung 8: MAP-Fällung in Treviso [13]	14
Abbildung 9: Versuchs-Fällungsanlage für MAP, Tokio (Japan).....	15
Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Hydrozyklon	18
Abbildung 11: Schematischer Aufbau des Batchreaktors zur MAP-Fällung	21
Abbildung 12: MAP-Fällversuch im 1-L-Batch. Ionenrestkonzentration der Fälllösung über die Zeit.....	24

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Parameter des AirPrex MAP-Verfahren	8
Tabelle 2: Technische Parameter des Phosnix-Verfahrens auf der KA Schimane (Japan)	10
Tabelle 3: Technische Parameter der MAP-Pilotanlage der KA Brisbane (Australien).....	12
Tabelle 4: Technische Parameter der Pilotanlage zur MAP-Fällung der KA Hiagari (Japan)	13
Tabelle 5: Technische Parameter der MAP-Fällungs-Anlage der KA Treviso (Italien).....	14
Tabelle 6: Technische Parameter der Versuchs-Fällungsanlage für MAP, Tokio (Japan)	16
Tabelle 7: Abtrennung durch Siebe.....	17
Tabelle 8: Überblick Abtrennung durch Zentrifugen [15]	19