

# Stickstoffelimination aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Tobias Morck

aus Düsseldorf

Tag der mündlichen

Prüfung: 11.02.2011

Hauptreferent: em. Prof. Dr.-Ing. E.h. Hermann H. Hahn, Ph.D.

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Josef Winter

Karlsruhe 2011

Dissertation genehmigt von der Fakultät für  
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) 2011

Hauptreferent: em. Prof. Dr.-Ing. E.h. Hermann H. Hahn, Ph.D., Karlsruhe

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Josef Winter, Karlsruhe

Tobias Morck

Stickstoffelimination aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse

Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft, 2011

Schriftenreihe SWW Karlsruhe - Band 140

Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2011

ISBN 978-3-9813069-3-4

**ISBN 978-3-9813069-3-4**

Alle Rechte vorbehalten

Satz: Institut für Wasser und Gewässerentwicklung

Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Druck: Wilhelm Stober GmbH, Druckerei und Verlag, 76344 Eggenstein

Printed in Germany

## Vorwort des Herausgebers

Konzepte zur Abwasserreinigung und zu der damit verbundenen Schlammbehandlung und die daraus entwickelten Verfahren haben sich seit der Intensivierung des Umweltschutzgedankens signifikant verändert. Galt es anfangs noch die sichtbare Verschmutzung der Gewässer, oder später die sich indirekt manifestierende Belastung aus der Sauerstoffzehrung zu vermindern oder sogar weitgehend zu eliminieren, so hat sich die Zielsetzung der Abwasser- und Schlammbehandlung mehr und mehr zu einer ressourcenschonenden, ja zum Teil prozessintegrierten Verfahrensweise entwickelt. Es genügt nicht mehr, den Abwasserstrom zu einem fast dem natürlichen Wasser ähnelnden Strom aufzubereiten und die abgetrennten Stoffe, also den Schlamm, weitgehend schadlos abzulagern. Vielmehr wird heute angestrebt, den Aufwand für die Reinigung des Wassers und die dabei entstehenden Sekundärbelastungen zu minimieren; dies kann im Idealfall dazu führen, dass ein Großteil der Komponenten des gebrauchten Wassers, nach Durchlaufen der verschiedenen, energiesparenden Aufarbeitungs- und Behandlungsstufen wieder verwendet werden kann, sei es als landwirtschaftliches Bewässerungswasser, sei es als Sekundärrohstoff bei Phosphor und Stickstoff.

Gerade im Falle der Inhaltsstoffe Phosphor und Stickstoff sind diese Entwicklungen zu einer wiederverwendungsadäquaten Rückhaltetechnik erst im Entstehen. - Hier ist die Dissertationsschrift von Tobias Morck mit seinen verfahrenstechnischen Erkundungen und Laborarbeiten zur Stickstoffelimination und -rückgewinnung angesiedelt. Da die bisher zur Reduzierung der Stickstoffbelastung von Abwässern eingesetzten Verfahren meist den Stickstoff in seine reaktionsträglichste, molekulare Form zu überführen suchten und ihn dann in die Atmosphäre transferierten, war an Rückgewinnung des in seiner Ausgangsform Ammonium energiereichen Stickstoffs nicht zu denken. Und die immer noch dem sog. Stand der Technik zuzurechnenden biochemischen Oxidations- und Reduktionsverfahren für die verschiedensten Stickstoffverbindungen schieden für das ehrgeiziger definierte Ziel der Wiederverwendung von abwasserbürtigem Ammonium aus. Morck wandte sich also mit seinen Arbeiten der Erkundung von Möglichkeiten und Grenzen physikalisch-chemischer Verfahren zu.

Aus dem oben Gesagten wird deutlich, dass Tobias Morck verfahrenstechnische oder genauer gesagt wassertechnologische Bausteine zur Fixierung und Remobilisierung von Ionen, vornehmlich Ammoniumionen, in seine Betrachtungen einzubeziehen

hatte. Entfernung von Ammonium aus wässrigen Lösungen mittels Ionenaustausch ist immer wieder vorgeschlagen, untersucht, ja halb- und großtechnisch angewandt worden. Einen Durchbruch im Sinne eines Ersatzes der bisherig angewandten biochemischen Stickstoffoxida- und -reduktionsprozesse hat die Ionenaustauschtechnologie noch nicht erreicht. Der Hauptgrund mag in den verhältnismäßig hohen Kosten des Ionenaustauschmaterials, meist natürlicher Zeolithe, liegen und der verständlicherweise damit gekoppelten Wiederaufbereitung oder Regeneration des Austauschermaterials. - Will man dieses Konzept einer Entfernung von Stickstoff aus dem Abwasser mit der Option der Wiederverwendung des Stickstoffs weiter verfolgen, so ist einerseits ein günstiger(er) natürlicher Ionenaustauscher zu suchen und auf seine Brauchbarkeit hin zu testen und andererseits die energie- und hilfsstoffschonende Regeneration dieser Austauschermaterialien zu demonstrieren.

Dies hat der Autor dieser Schrift im Sinne einer Grundsatzuntersuchung gemacht. Sein Ausgangspunkt war das Auffinden eines Zeoliths, der im Vergleich zum bisher am häufigsten untersuchten Klinoptilolith günstiger ist. Dies Material, das im eigentlichen eine Mischung von zwei Zeolithtypen darstellt, hat er in verfahrenstechnisch rigoroser Form untersucht, im Hinblick auf direkte Rückhalteleistung von Ammoniumionen aus wässrigen Lösungen die Interferenzen und den Wettbewerb durch andere (vorwiegend kationische) Wasserinhaltsstoffe, die bei einem Vielstoffgemisch, wie es Abwasser ist, stets zu erwarten sind und die Wiederherstellung der Austauscherleistungsfähigkeit durch Regeneration zunächst mittels chemischer Verfahren, also hochkonzentrierter Kationenlösungen (Natriumchlorid, resp. Natriumhydroxid). In einem zweiten, wohl dem innovativeren und anspruchsvolleren Teil der Arbeit ersetzt der Autor die konventionelle chemische Regeneriertechnik durch eine in der Wassertechnologie bisher noch nicht verbreiteten elektrolytischen, genauer gesagt, elektrodialytischen Regeneration. - Auch bei der Elektrodialyse handelt es sich um ein wassertechnologisches Werkzeug, das seit langer Zeit als verfügbar gilt, das aber ebenso lange eine Art Dornröschenschlaf führt. Dies mag nicht zuletzt daraus resultieren, dass es etwa im Vergleich mit den in der (Ab)Wassertechnologie üblichen biochemischen Verfahren wesentlich mehr Analyse- und Steuerungsaufwand zu verlangen scheint und der Vorteil einer weitgehenden Entfernung von Ionen aus wässrigen Systemen oder sogar einer spezifischen Ionentrennung nicht im Vordergrund der Überlegungen stand.

Mir scheint, dass es dem Autor gelungen ist, zwei bislang in der Siedlungswasserwirtschaft noch nicht eingesetzte verfahrenstechnische Werkzeuge so zu kombinie-

ren, dass eine weitgehend ungelöste oder unlösbare Aufgabe gelöst werden kann. Zumindest hat Morck die grundsätzliche Machbarkeit demonstriert und mit seinen Anregungen zu weiteren Untersuchungen gezeigt, wo noch Entwicklungsbedarf und Optimierungspotenzial besteht. Er hat einen ersten Schritt in eine neue Richtung gemacht und gezeigt, wie dieser Schritt zu gehen ist. Er hat aber auch gleichzeitig gezeigt, dass es sich lohnt diesen Schritt zu gehen.

Karlsruhe im März 2011

Hermann H. Hahn



## Kurzfassung

Die stoffverändernden Prozessschritte der Schlammbehandlung bewirken umfangreiche Nährstofffreisetzungen. Durch die Rückführung der Schlammwässer werden dadurch die Verfahren der Abwasserreinigung beeinflusst. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Problem der Stickstoffrückbelastung aus stickstoffreichen Schlammwässern. Bei einer Mitbehandlung im Hauptstrom einer Kläranlage kann eine Rückbelastung von etwa 15 – 25 % bezogen auf die N-Zulaufmengen auftreten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neben der Erprobung einer neuartigen Verfahrenstechnik zur Stickstoffreduktion im Teilstrom, das Rückgewinnungspotenzial von Stickstoff aus Schlammwasser zu nutzen. Dies wird an einem Hybridverfahren aus Ionenaustausch und Elektrodialyse untersucht.

Zunächst wurde das Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-ZEOLITH, einem natürlichen Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit, aus Modell- und Schlammwasser detailliert beschrieben. In Batchversuchen zeigte sich, dass ein für die Sorption günstiges Gleichgewicht vorliegt, mit einer hohen Austauschkapazität und einer raschen Gleichgewichtseinstellung. Mit zunehmender Komplexität der Abwasserzusammensetzung veränderte sich das Sorptionsverhalten. In Filterversuchen konnten Selektivitätseffekte bezüglich der Sorption aus Schlammwasser herausgearbeitet werden. Dabei wurde das Ammoniumion als die von PC-ZEOLITH bevorzugteste Komponente charakterisiert.

Die Regeneration der mit Ammonium beladenen Austauscher wurde mit Kochsalzlösung und Natronlauge untersucht. Der Wirkungsgrad der Regeneration stieg mit der Natriumkonzentration und mit dem pH-Wert im Regenerationsmittel. Im periodischen Wechsel von Beladung und Regeneration wurden hohe Zyklenzahlen erzielt.

Bei der elektrodialytischen Regeneration wird der beladene Austauscher im elektrischen Feld regeneriert. Die rückgetauschten Ammoniumionen werden als Ammoniumsulfat in einer Konzentratlösung angereichert. Bei den Untersuchungen konnten die folgenden Einflussfaktoren erarbeitet werden: (I) Eine höhere Stromdichte führt zu höheren Natriumüberschüssen in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer. Damit steigt der Regenerationsgrad. (II) Befinden sich kleinere Sorbenskörner in der Ionenaustauscherkammer steigt die überführte Masse an Ammonium in den

Konzentratkreislauf; zusätzlich sinkt der spezifische Energiebedarf. (III) Über das Schlammwasser werden neben Ammonium weitere Kationen in das System eingebracht. Dadurch steigt der Regenerationsgrad etwas langsamer und die erzielten Stromausbeuten sind etwas geringer.

## Abstract

In the process of anaerobic sludge treatment, an extensive release of nutrients takes place. Mainstream processes at wastewater treatment plants are largely influenced by anaerobic digester dewatering flows. This work deals with the sidestream treatment of nitrogen-rich sludge return liquors. Approximately 15 – 25 % of the total nitrogen load on the treatment plant arises from return liquors.

This work aims to investigate a novel sidestream treatment configuration for nitrogen removal and recovery by using a hybrid process combining ion exchange and electrodialysis.

First, the selective elimination of ammonium ions from synthetic wastewater and sludge dewatering liquid is studied by using a phillipsite/chabasite-type natural zeolite (PC-ZEOLITE). Batch experiments showed a favourable equilibrium isotherm with high exchange capacity and short time to reach equilibrium. With higher complexity of the wastewater composition the sorption behaviour changed. Selectivity effects were presented in detail in fixed bed filter experiments. Ammonium was distinguished to be the most favoured ion for the sorption onto PC-ZEOLITE from sludge dewatering liquid.

Regeneration of the ammonium loaded ion exchanger was carried out using sodium chloride and sodium hydroxide. Regeneration efficiency increased as sodium concentration and pH value increased in the regeneration medium. A large number of cycles was achieved in periodically alternating loading and regeneration runs.

During electro-dialytic regeneration the loaded exchanger is regenerated inside an electric field. Re-exchanged ammonium ions are concentrated as ammonium sulphate in solution form. Within the experiments the following effects could be observed: (I) A higher current density results in a higher overplus of sodium in the liquid phase of the ion exchange chamber and increases the grade of regeneration. (II) The use of smaller sorbent grain sizes inside the electro-dialysis cell enhances the mass of permeating ammonium ions into the concentrate chamber. In addition, a decrease of specific energy demand is observed. (III) Besides ammonium, other cations are introduced into the system by using sludge dewatering liquid. Thus, the grade of regeneration increases slower and the achieved current efficiency is slightly smaller.



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2005 bis 2010 am Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn em. Prof. Dr.-Ing. E.h. Herrmann H. Hahn, Ph.D., für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die mir gewährten Freiheiten bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Josef Winter danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. h.c. Dipl.-Ing. Erhard Hoffmann für die kritisch geführten Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Der erste Teil der Arbeit entstand während meiner Zeit als Stipendiat im vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Stipendiatenprogramm „IPSWaT - International Postgraduate Studies in Water Technologies“. Der zweite Teil der Arbeit basiert auf Forschungsergebnissen eigener Projektarbeiten, die im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsvorhabens „Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozessabwässern“ (DBU, AZ 27151) erzielt wurden. Beiden Institutionen danke ich für die finanziellen Zuwendungen.

Der Firma DEUKUM GmbH und ihrem Geschäftsführer, Herrn Dr. Hans-Jürgen Rapp, danke ich für die professionelle und sehr angenehme Zusammenarbeit.

Der Firma Zeolith Umwelttechnik GmbH und ihrem Geschäftsführer, Herrn Peter Kodewitz, danke ich für die kostenlose Bereitstellung des Ionenaustauschermaterials.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft, bedanke ich mich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die fachliche und persönliche Unterstützung.

Weiterhin gilt mein Dank dem Werkstatt- und Laborpersonal des Instituts für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergüte-

wirtschaft, auf deren fachliches Können ich stets zurückgreifen durfte.

Für die kritische Durchsicht der Arbeit danke ich meinen Freunden Philipp Klingel und Maximilian Philipp.

Ganz besonders danke ich meiner Familie für ihre Geduld und moralische Unterstützung in den letzten Jahren.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xvii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xxi</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Problematik . . . . .	1
1.2 Zielstellung der Arbeit . . . . .	3
1.3 Aufbau der Arbeit . . . . .	5
<b>2 Grundlagen und Stand des Wissens</b>	<b>7</b>
2.1 Rückläufe aus der Schlammbehandlung . . . . .	7
2.1.1 Schlammwasseranfall . . . . .	7
2.1.2 Beschaffenheit der Schlammwässer . . . . .	8
2.1.3 Verfahren zur separaten Schlammwasserbehandlung . . . . .	10
2.2 Natürliche Zeolithe als Sorptionsmaterialien . . . . .	13
2.2.1 Allgemeines . . . . .	13
2.2.2 Zusammensetzung und Struktur natürlicher Zeolithe . . . . .	14
2.2.3 Sorptionseigenschaften natürlicher Zeolithe . . . . .	15
2.2.4 Natürliche Zeolithe in der Abwassertechnik . . . . .	17
2.3 Beschreibung von Sorptionsphänomenen . . . . .	20
2.3.1 Sorptionsgleichgewicht . . . . .	20
2.3.2 Sorptionskinetik . . . . .	24
2.3.3 Durchbruchverhalten in Sorptionsfiltern . . . . .	27
2.4 Elektrodialytische Verfahren zur Ionentrennung . . . . .	30
2.4.1 Prinzip der Elektrodialyse . . . . .	30
2.4.2 Ionenaustauschermembranen . . . . .	31
2.4.3 Grenzstromdichte . . . . .	32
2.4.4 Elektrodialyseverfahren mit Ionenaustauschern . . . . .	35
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>37</b>
3.1 Charakterisierung des Schlammwassers . . . . .	37
3.2 Charakterisierung des Sorbens . . . . .	38
3.2.1 Mineralogische Untersuchungen . . . . .	38
3.2.2 Bodenphysikalische und bodenchemische Untersuchungen . . . . .	38
3.2.3 PC-Zeolith . . . . .	39

3.3	Durchführung der Batchversuche . . . . .	43
3.4	Durchführung der Filterversuche . . . . .	47
3.5	Durchführung der Versuche zur elektrodialytischen Regeneration . . .	50
3.5.1	Versuchsanlagen . . . . .	50
3.5.2	Bestimmung der Grenzstromdichte . . . . .	53
3.5.3	Versuche zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration . . . . .	54
3.6	Analytik . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und deren Interpretation</b>	<b>59</b>
4.1	Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-ZEOLITH . . . . .	59
4.1.1	Sorptionsgleichgewichte . . . . .	59
4.1.1.1	Einfluss der Sorptivausgangskonzentration . . . . .	59
4.1.1.2	Einfluss konkurrierender Kationen . . . . .	61
4.1.1.3	Einfluss des pH-Wertes . . . . .	62
4.1.1.4	Einfluss der Abwasserzusammensetzung . . . . .	64
4.1.1.5	Einfluss der SorbenskorngroÙe . . . . .	65
4.1.1.6	Einfluss der Kontaktzeit . . . . .	67
4.1.2	Sorption im Festbett . . . . .	67
4.1.2.1	Einfluss der SorbenskorngroÙe . . . . .	67
4.1.2.2	Einfluss des Volumenstroms . . . . .	69
4.1.2.3	Einfluss der Abwasserzusammensetzung . . . . .	71
4.2	Regenerationsverhalten ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE . . . . .	75
4.2.1	Regeneration im Batchexperiment . . . . .	75
4.2.2	Regeneration im Filterbetrieb . . . . .	78
4.3	Wiederbeladung regenerierter Austauscher im Batchexperiment . . .	80
4.4	Elektrodialytische Regeneration . . . . .	81
4.4.1	Grenzstromdichte . . . . .	81
4.4.2	Einfluss der Stromdichte . . . . .	83
4.4.3	Einfluss der SorbenskorngroÙe . . . . .	86
4.4.4	Einfluss der Abwasserzusammensetzung . . . . .	89
4.4.5	Wiederbeladung elektrodialytisch regenerierter Austauscher .	93
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>95</b>
5.1	Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-Zeolith . . . . .	95
5.2	Elektrodialytische Regeneration . . . . .	98
5.3	Verfahrenstechnische Optimierungsmöglichkeiten . . . . .	102

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
<b>A Anhang</b>	<b>107</b>
<b>Literatur</b>	<b>117</b>
<b>Schriftenreihe SWW - Karlsruhe</b>	<b>133</b>



## Abbildungsverzeichnis

1.1	US-Preisentwicklung für Stickstoffdünger von 1990 bis 2009 . . . . .	2
2.1	Ammoniumrückbelastung auf Kläranlagen mit anaerob mesophiler Stabilisierung . . . . .	10
2.2	Massenbilanz verschiedener Prozessschritte bei der biologischen Stickstoffelimination . . . . .	11
2.3	Sekundäre Baueinheiten (SBU) der verschiedenen Zeolithstrukturen .	14
2.4	Isothermendarstellung nach dem Modell von LANGMUIR mit Arbeitsgerade und Grenzfallbereichen . . . . .	22
2.5	Konzentrations- und Beladungsprofil nach dem Modell der Filmdiffusion	25
2.6	Konzentrations- und Beladungsprofil nach dem Modell der Oberflächendiffusion . . . . .	26
2.7	Ausbildung unterschiedlicher Konzentrationsprofile längs des Filterbetts	28
2.8	Einfluss der Kinetik auf die Form der Durchbruchskurve . . . . .	29
2.9	Durchbruchskurven eines Austausches mit zwei Ionenarten im Filterzulauf . . . . .	30
2.10	Prinzip der Elektrodialyse . . . . .	31
2.11	Schematische Darstellung der Ionenverteilung und des Potenzialverlaufs zwischen einer Elektrolytlösung und einer Kationenaustauschermembran . . . . .	33
2.12	Schematische Darstellung der Konzentrationspolarisation an der Oberfläche einer Kationenaustauschermembran bei angelegtem elektrischen Feld . . . . .	34
2.13	Bestimmung der Grenzstromdichte . . . . .	35
2.14	Schematische Darstellung des Verfahrensprinzips der elektrodialytischen Regeneration eines mit Ammoniumionen beladenen Ionenaustauschers . . . . .	36
3.1	Röntgendiffraktogramm des in dieser Arbeit verwendeten PC-ZEOLITHS	40
3.2	Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus von Phillipsit . .	41
3.3	Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus von Chabasit . .	41
3.4	Schematischer Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung der Filterversuche . . . . .	48
3.5	Schema der Versuchsanlagen zur elektrodialytischen Regeneration . .	50
3.6	Laborprototypanlage zur elektrodialytischen Regeneration . . . . .	52
3.7	Halbtechnische Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration .	52
3.8	Befüllung der Ionenaustauschkammer . . . . .	53

3.9	Frontrichtung der Beladung und der elektrodialytischen Regeneration einer Ionenaustauscherschüttung . . . . .	54
4.1	Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH in Modellabwasser . . . . .	59
4.2	Eliminationsgrade für Ammonium durch die Sorption an PC-ZEOLITH in Anwesenheit von unterschiedlichen Konkurrenzkationen . . . . .	62
4.3	Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH als Funktion des pH-Wertes in Modellabwasser . . . . .	63
4.4	Isothermen der Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH bei unterschiedlichen Abwassermatrizes, Anpassung nach LANGMUIR . . . . .	64
4.5	Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH als Funktion der SorbenskorngroÙe in filtriertem Schlammwasser . . . . .	66
4.6	Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH als Funktion der Kontaktzeit in filtriertem Schlammwasser . . . . .	68
4.7	Konzentrationsverläufe am Filterausgang für Filterexperimente in Modellabwasser bei unterschiedlicher SorbenskorngroÙe von PC-ZEOLITH . . . . .	69
4.8	Durchbruchskurven für Filterexperimente in Modellabwasser bei unterschiedlichem Volumenstrom . . . . .	70
4.9	Konzentrationsverlauf am Filterausgang und Beladungsverlauf während eines Filterexperiments in filtriertem Schlammwasser . . . . .	71
4.10	Normierte Konzentrationsverläufe am Filterausgang für Ammonium und Kalium während eines Filterexperiments in filtriertem Schlammwasser . . . . .	72
4.11	Normierter Konzentrationsverlauf am Filterausgang für Kalium während eines Filterexperiments in filtriertem Schlammwasser . . . . .	74
4.12	Sorptivmassenbezogene Durchbruchskurven für Filterexperimente in Modellabwasser und filtriertem Schlammwasser bei gleichem Volumenstrom . . . . .	75
4.13	Wirkungsgrad der Eluierung des Ammoniums bei unterschiedlichen Natriumkonzentrationen und pH-Werten . . . . .	76
4.14	Wirkungsgrad der Eluierung des auf PC-ZEOLITH befindlichen Ammoniums als Funktion der Kontaktzeit in Natriumchloridlösung . . . . .	77
4.15	Konzentrationsverläufe für Ammonium und Kalium am Filterausgang bei einem Wechsel von Beladung in Schlammwasser und Regeneration mit NaCl (1 mol/l) . . . . .	78
4.16	Konzentrationsverläufe für Ammonium und Kalium am Filterausgang und Regenerationsverläufe bei der Regeneration mit NaCl (1 mol/l) . . . . .	79

---

4.17	Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH als Funktion der Beladungsnummer in Modellabwasser für sechs Wiederholungsversuche	80
4.18	Grafische Ermittlung der Grenzstromdichte aus gemessenen Strom-Spannungskurven . . . . .	82
4.19	Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration bei unterschiedlicher Stromdichte . . . . .	84
4.20	Gemessener zeitlicher Verlauf der regenerierten Ammoniummasse bei elektrodialytischer Regeneration von unterschiedlichen Sorbenskorngrößen von PC-ZEOLITH . . . . .	86
4.21	Gemessener Verlauf der Stromausbeute als Funktion des Beladungsgrades bei unterschiedlicher Sorbenskorngröße von PC-ZEOLITH . . .	88
4.22	Gemessener zeitlicher Verlauf der in den Konzentratstrom transportierten Natriummasse bei elektrodialytischer Regeneration ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE . . . . .	89
4.23	Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration bei unterschiedlicher Abwasserzusammensetzung . . . . .	91
4.24	Mittlere Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH in der Ionenaustauscherkammer der halbtechnischen Versuchsanlage als Funktion der Beladungsnummer mit Modellabwasser . . . . .	93
5.1	Dimensionslose Darstellung der Sorptionsgleichgewichte von Ammonium an PC-ZEOLITH in Modellabwasser . . . . .	96
5.2	Fließschema einer Anlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externem Beladungsverfahren . . . . .	104



## Tabellenverzeichnis

2.1	Schlammwassermengen bei der Entwässerung in Abhängigkeit der Entwässerbarkeit der Schlämme . . . . .	8
2.2	Verfahrensparameter der Luft- und Dampfstrippung . . . . .	13
2.3	Chemische Zusammensetzung, theoretische Kationenaustauschkapazität und Si/Al-Verhältnisse ausgewählter Zeolithminerale . . . . .	17
2.4	Verfahrenstechnische Größen zur Beschreibung des Filterbetriebs . . .	30
3.1	Beschaffenheit des Schlammwassers (Kammerfilterpressen-Filtrat der GKA Baden-Baden/Sinzheim) . . . . .	37
3.2	Übersicht über die Gerüstdichten und Porensysteme der in dieser Arbeit eingesetzten Zeolithstrukturen . . . . .	42
3.3	Kationenaustauschkapazität und primäre Kationen von PC-ZEOLITH	43
3.4	Weitere Materialkennwerte von PC-ZEOLITH . . . . .	43
4.1	Parameter der Isothermenanpassung mit ISOFIT 1.2 . . . . .	60
4.2	Mittlere Beladungswerte von PC-ZEOLITH im Festbett für definierte Durchbruchgrade bei unterschiedlichem Volumenstrom . . . . .	71
4.3	Grafisch ermittelte Grenzstromdichten aus gemessenen Strom-Spannungskurven . . . . .	82
5.1	Beladungen verschiedener zeolithischer Sorbentien in ammoniumreichen Abwässern . . . . .	97
5.2	Spezifische Energiebedarfswerte der elektrodialytischen Regeneration ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE verschiedener Korngrößen . . . .	99
5.3	Störstofffrachten und -konzentrationen in der Konzentratlösung aus der elektrodialytischen Regeneration von vorab mit filtriertem Schlammwasser beladenen PC-ZEOLITHEN . . . . .	101



# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

$A$	$m^2$	Fläche
$c$	$g/l$	Konzentration
$D$	$m^2/s$	Diffusionskoeffizient
$d$	$m$	Durchmesser oder Tag oder
	$\text{\AA}$	Gitterebenenabstand
$\Delta G$	$J/mol$	Gibbsche freie Enthalpie
$dn$	$mol$	Stoffmenge
$I$	$A$	Elektrischer Strom
$i$	$A/m^2$	Elektrische Stromdichte
$K$	je nach Modell	Gleichgewichtskonstante
$l$	$m$	Länge
$M$	-	Kationen oder
	$g/mol$	Molmasse
$m$	$g$	Masse oder Anzahl Messwerte
$N$	-	Anzahl Versuche
$n$	-	Freundlich-Exponent oder Wertigkeit
	-	
$\dot{n}$	$mol/m^2 \cdot s$	Spezifischer Stoffstrom
$p$	-	Anzahl Parameter
$Q$	$m^3/s$	Volumenstrom
$q$	$g/g$	Beladung
$q_0$	$g/g$	Beladung, die mit $c_0$ im Gleichgewicht steht oder Beladung zum Zeitpunkt $t = 0$
$\bar{q}$	$g/g$	Mittlere Beladung
$R$	$\Omega$	Elektrischer Widerstand
$R_y$	-	Korrelationskoeffizient
$s$	je nach Fall	Standardfehler
$T$	$K$	Absolute Temperatur oder Tetraederelement
$t$	$s$	Zeit

$U$	$V$	Elektrische Spannung
$u$	$m^2/V \cdot s$	Ionenbeweglichkeit
$V$	$L$	Volumen
$v$	$m/s$	Geschwindigkeit
$w$	-	Wichtungsfaktor
$X$	-	Dimensionslose Konzentration
$x$	$m$	Ortskoordinate oder
	-	Molanzahl oder
	-	Messwert
$Y$	-	Dimensionslose Beladung
$z$	-	Elektrochemische Wertigkeit oder
	$m$	Filterkoordinate

### Griechische Buchstaben

$\delta$	$m$	Grenzschichtdicke
$\varepsilon$	-	Hohlraumanteil, Porosität
$\eta$	-	Stromausbeute
$\Theta$	$^\circ$	Beugungswinkel
$\Lambda$	$S \cdot m^2/mol$	molare Leitfähigkeit
$\lambda$	$\text{\AA}$	Wellenlänge oder
	$S \cdot m^2/mol$	molare Ionenleitfähigkeit
$\rho$	$g/l$	Dichte
$\sigma$	je nach Fall	Standardabweichung
$\tau$	$s$	Effektive Aufenthaltszeit
$\Phi$	je nach Fall	Zielfunktion
$\varphi$	$V$	Elektrisches Potential

### Indizes

*	an der Phasengrenze
0	aus der Ausgangslösung oder zum Zeitpunkt $t = 0$ oder Grenz-
$a$	im Ablauf oder
	Aufenthalt
DS	Dickschlamm
DüS	Dünnschlamm
<i>eli.</i>	eliminiert

---

<i>eq</i>	im Gleichgewicht
<i>exp.</i>	experimentell ermittelt
<i>F</i>	Filter oder Freundlich
FI	Durchflussmessung
<i>gel.</i>	gelöst
<i>Grenz.</i>	Grenzfall
<i>i</i>	der Komponente i
<i>Konz.</i>	Konzentrat
<i>L</i>	Langmuir
<i>max.</i>	maximal
<i>mittel</i>	mittlere
<i>M.Ob.</i>	Membranoberfläche
<i>mod.</i>	modelliert
<i>org.</i>	organisch
PI	Druckmessung
Reg.	Regeneration
stöch.	stöchiometrisch
SW	Schlammwasser
<i>theor.</i>	theoretisch
<i>Ü</i>	Überströmung
<i>überf.</i>	überführt
<i>zeo.</i>	Zeolith

### Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AAM	Anionenaustauschermembran
AICc	Korrigiertes Akaike Informationskriterium
BV	Bettvolumen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cultan	Controlled Uptake Long Term Ammonium Nutrition
ED	Elektrodialyse
EW	Einwohner
FD	Framework density
GKA	Gemeinschaftskläranlage
ISE	Ionenselektive Elektrode

KAK	Kationenaustauschkapazität
KAM	Kationenaustauschermembran
KK	Konkurrenzkaation
LCD	Limiting Current Density, Grenzstromdichte
LF	Elektrische Leitfähigkeit
MTZ	Mass Transfer Zone
oTS	organische Trockensubstanz
PC	Phillipsit-Chabasit
pH	<i>pondus Hydrogenii</i> oder <i>potentia Hydrogenii</i>
SBU	Secondary Building Unit
StatBA	Statistisches Bundesamt Deutschland
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen
TM	Trockenmasse
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
USDA	United States Department of Agriculture
WSSE	Weighted Sum of Squared Error

### Konstanten

$F$	$96.486 \text{ A} \cdot \text{s}/\text{mol}$	Faradaykonstante
$R$	$8,314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$	Universelle Gaskonstante

# 1 Einleitung

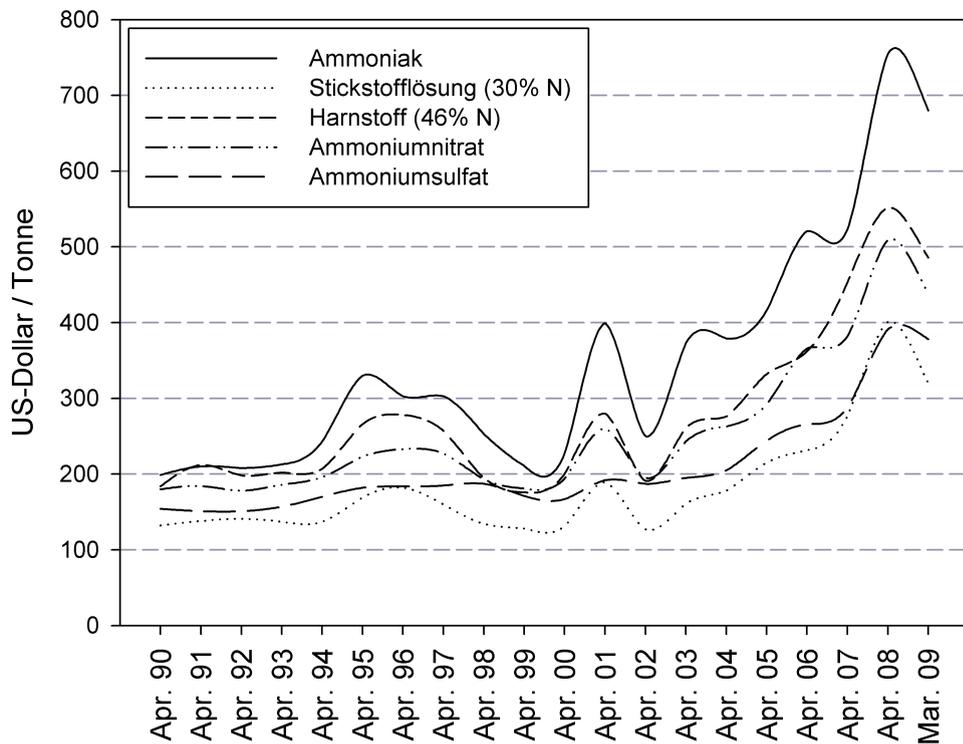
## 1.1 Problematik

Verfahren zur direkten Nährstoffrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammmasche werden in jüngerer Vergangenheit vermehrt untersucht. Dabei steht bisher die Rückgewinnung des Phosphors im Mittelpunkt, da seine weltweiten fossilen Reserven begrenzt sind. Ausgehend von verschiedenen Szenarien wird eine Phosphor-Reichweite von etwa 100 bis 250 Jahren angegeben (JOHNSTON und STEEN, 2000).

Der Rückgewinnung von Stickstoff aus Abwasser wird bislang kaum Aufmerksamkeit geschenkt. Die hohen energetischen Aufwendungen zur Herstellung von Stickstoffdünger werden aktuell als noch wenig kritisch eingestuft. Dies könnte sich jedoch schon in naher Zukunft ändern, da die steigenden Weltmarktpreise für die Rohstoffe Ammoniak und Harnstoff in den letzten Jahren für außerordentliche Preissprünge bei den Stickstoffdüngern sorgten (vgl. Abb. 1.1). Die Stickstoffdüngerpreise folgten dabei den Erdgasnotierungen. Erdgas gilt als wichtigster Energielieferant für die Stickstoffdüngerproduktion. Obwohl ein starker Preisrückgang bei Düngemitteln im Jahr 2009 zu verzeichnen war (−31 % in Deutschland), bewegen sich die Preise nach wie vor auf sehr hohem Niveau. Der im Jahr 2008 beobachtete Preisanstieg von +137 % (Oktober 2008 gegenüber Oktober 2007 in Deutschland) wurde 2009 nur teilweise ausgeglichen (DECHENT et al., 2010). Seit Anfang des Jahres 2010 ziehen die Preise für Düngemittel und Stickstoffverbindungen wieder an (STATBA, 2010).

Für einen landwirtschaftlichen Betrieb, der einen möglichst hohen Deckungsbeitrag auf seinem Ackerbaustandort erzielen möchte, bedeuten die hohen Stickstoffdüngerpreise, dass das ökonomische Optimum der Stickstoffdüngung meist unterhalb der Stickstoffgabe, die zum Ertragsmaximum führen würde, zu liegen kommt. Dabei hat der Landwirt im Falle eines geringen Stickstoff-Bodenvorrates mit einem Rückgang der pflanzlichen Produktion zu rechnen (ZORN, 2007).

Im Abwasser ist rein quantitativ gesehen Stickstoff nach Kohlenstoff die wichtigste Komponente. Ins kommunale Abwasser gelangen Stickstoffverbindungen fast ausschließlich durch Ausscheidungen vom Menschen, pro Tag eine spezifische Einwohnerfracht von etwa  $10 - 12 \text{ g TKN/EW} \cdot \text{d}$ . In organisch gebundener Form liegen Stickstoffverbindungen im kommunalen Abwasser u.a. als Eiweißkörper, Peptide, Aminosäuren und Harnstoff vor. Anorganisch ist der Stickstoff überwiegend in Form des



**Abb. 1.1:** US-Preisentwicklung für Stickstoffdünger von 1990 bis 2009 (nach US-DA, 2010)

Ammoniumions ( $\text{NH}_4^+$ ) mit geringem Ammoniakanteil ( $\text{NH}_3$ ) gebunden (RHEINHEIMER et al., 1988). Bereits bei der Ableitung der Abwässer in der Kanalisation wird der Harnstoff, hydrolytisch unter Einwirkung des Enzyms Urease, und ein Teil der Eiweißverbindungen in Ammoniumstickstoff umgewandelt (Ammonifikation). Im Zulauf der kommunalen Kläranlage liegt somit der größte Teil des Stickstoffs bereits als Ammoniumstickstoff vor.

Stand der Technik bei der biologischen Stickstoffelimination im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung ist die Kombination von Nitrifikation und Denitrifikation. Über die Stickstoff-Inkorporation in Biomasse werden organische Stickstoffverbindungen der Schlammbehandlung zugeführt. Für den Aufbau von 1 g Biomasse werden 0,08 g  $\text{NH}_3\text{-N}$  benötigt (GALLERT und WINTER, 1999). Während der Schlammstabilisierung werden in einem mehrstufigen Abbauprozess bis zu 50% des organischen Stickstoffs als Ammonium freigesetzt (SIEGRIST, 1996). Dadurch entsteht bei der Rückführung der Schlammwässer in die Abwasserreinigungsanlage eine interne Stickstoffrückbelastung im Hauptstrom, die etwa  $1,5 \text{ g N/EW} \cdot \text{a}$  bzw. 15 – 25% bezogen auf den Gesamtstickstoff im Zulauf zur biologischen Stufe beträgt (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.3, 2005). Die Auswirkungen auf die Nitrifikation lassen

sich in vielen Fällen durch eine vergleichmäßigte Rückführung der Schlammwässer über Ausgleichsspeicher bei gleichzeitiger Deckung des zusätzlichen Sauerstoffbedarfs kompensieren. Für die Denitrifikation ist jedoch insbesondere dort, wo bereits im Zulauf zur Belebung ein ungünstiges CSB/N-Verhältnis vorliegt, mit einer „überproportionalen Erhöhung des erforderlichen Denitrifikationsvolumens“ zu rechnen (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.3, 2000). So entstehen ungünstige Auswirkungen auf den Betriebsmittelbedarf, den Schlammanfall und die Kreislaufführung.

Aus verfahrenstechnischen aber auch wirtschaftlichen Gründen schätzen Betreiber von weitgehend ausgelasteten Kläranlagen eine separate Behandlung der Schlammwässer im Teilstrom vermehrt als sinnvolle Alternative zu einer Anlagenerweiterung bzw. einer Zugabe externer Kohlenstoffträger und/oder erhöhten Kreislaufführung ein. In den letzten zehn bis zwanzig Jahren hat die getrennte Schlammwasserbehandlung zur Entlastung der Belebungsstufe eine breite Bedeutung in der Praxis erfahren.

Eine großtechnische Umsetzung erfolgt mit teils unterschiedlichen Erfolgen in Prozessvarianten der biologischen und physikalischen Schlammwasserbehandlung. Die biologischen Verfahren haben gemein, dass Ammonium-Stickstoff zu molekularem Stickstoff oxidiert wird, der dann zu großen Teilen als Luftstickstoff in die Atmosphäre entweicht. Für eine zielgerichtete Rückgewinnung steht dieser Stickstoff somit nicht zur Verfügung. Bei der Schlammwasserbehandlung wird eine Stickstoffrückgewinnung nur in den Luft- und Dampfstrippanlagen zur physikalischen Ammoniumausschleusung erreicht, wobei teilweise sehr hohe Energie- und Betriebsmittelbedarfe anfallen. Vor diesem Hintergrund stellen vor allem neuartige Verfahren, die neben einer Stickstoffentfernung auch eine Rückgewinnung des Stickstoffs bewirken, eine wesentliche Fortentwicklung der separaten Schlammwasserbehandlung dar.

## **1.2 Zielstellung der Arbeit**

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neben der Erprobung einer neuen, innovativen Verfahrenstechnik zur Stickstoffreduktion im Teilstrom, das Rückgewinnungspotenzial von Stickstoff aus Schlammwasser zu nutzen. Dies wird an einem Hybridverfahren aus Ionenaustausch und Elektrodialyse untersucht.

Die Untersuchungen umfassen zunächst die Abtrennung von Ammoniumionen aus Schlammwasser mittels Ionenaustauschverfahren. Der Einsatz von Ionenaustausch-

prozessen zur Ammoniumabtrennung aus Schlammwasser ist noch weitestgehend unerforscht. Als Ionenaustauschmaterial wird in der vorliegenden Arbeit ein natürlicher Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit (PC-ZEOLITH) verwendet. Aufgrund seiner Materialeigenschaften ist eine selektive Sorption von Ammonium zu erwarten. Der reversible Ionenaustausch erfolgt dabei in mehrmaligen, aufeinander folgenden Beladungszyklen. Dies setzt eine Regeneration des ammoniumbeladenen Zeoliths voraus. Herkömmlich geschieht dies unselektiv in hoch konzentrierter Kochsalzlösung. Die Produktlösung enthält hierbei allerdings hohe Restkonzentrationen an Natrium- und Chloridionen, was die Weiterverwendung des rückgewonnenen Stickstoffs erheblich erschwert (MARR und KONČAR, 1990). Eine meist betriebskostenintensive Aufbereitung der Regenerationsflüssigkeit, die je nach Verfahrensführung einen beträchtlichen Aufwand an Fremdchemikalien wie Natronlauge und Schwefelsäure sowie an Energie in Form von Luft oder Dampf erfordert, ist anzuschließen.

Die weiteren Untersuchungen setzen an diesem Punkt an. Sie umfassen die Erprobung der Verfahrenskombination aus Ionenaustausch und Elektrodialyse. Mit der Kombination der beiden Trennverfahren wird eine Selektivität in der elektrodialytischen Abtrennung ermöglicht, eine hohe Aufkonzentrierung gewährleistet und eine abwasserfreie Regeneration erreicht. Dabei sitzt der beladene Zeolith in einer Elektrodialysezelle zwischen zwei Kationenaustauschermembranen und wird dort im elektrischen Feld regeneriert. Im Konzentrat der Elektrodialysezelle wird eine konzentrierte Ammoniumsulfatlösung produziert. Eine Weiterverwendung zu Düngierzwecken soll ermöglicht werden. Denn Ammoniumsulfatlösung ist ein gängiger Bodenhilfsstoff, der zur Schwefel- und Stickstoffdüngung eingesetzt wird. Die Applikation von Ammoniumsulfatlösung zur Depotdüngung wurde in den letzten Jahren mit dem CULTAN-Verfahren erfolgreich zur Praxisreife geführt (SPIESS und MEIER, 2008). CULTAN steht für „Controlled Uptake Long Term Ammonium Nutrition“ und meint „eine an der Intensität des Wachstums orientierte langfristige Ernährung der Pflanze mit Stickstoff als Ammonium“ (SOMMER und SCHERER, 2009). Mit speziellen Injektionsmaschinen wird das Ammonium als Depot in den Wurzelraum der Pflanze eingebracht. Eine stabile Stickstoffversorgung der Pflanze wird garantiert und das Aus- und Abwaschungsrisiko von Nitrat erheblich reduziert (SOMMER, 2005).

Zur Verfolgung der Zielstellung gliedert sich die vorliegende Arbeit konzeptionell in die drei Teilgebiete:

- Ermittlung des Sorptionsverhaltens unter Batchbedingungen,
- Kennzeichnung des Sorptionsverhaltens im Festbett und
- Untersuchungen zur elektrodialytischen Regeneration.

Vorrangiges Ziel der Batchversuche ist es, Informationen über das Beladungsverhalten zu erarbeiten. Dafür werden Sorptionsisothermen aufgenommen und ausgewertet, Austauschkapazitäten ermittelt, Selektivitäten beschrieben und Untersuchungen zur Austauschkinetik durchgeführt. Ergänzend zur Beladung wird zusätzlich das Regenerationsverhalten der beladenen Zeolithproben aufgezeigt.

Die Filterversuche dienen der Beschreibung des Sorptionsverhaltens im Festbett. Im Gegensatz zum Batchversuch kann dabei eine große Anzahl lokaler Gleichgewichtseinstellungen realisiert werden. Mittels Durchbruchkurven wird die Kapazitätsausnutzung des Filters unter verschiedenen Randbedingungen bestimmt und bewertet.

Mit den Untersuchungen zur elektrodialytischen Regeneration in Verfahrenskombination aus Ionenaustausch und Elektrodialyse wird das Regenerationsverhalten im elektrischen Feld beschrieben. Dabei werden Fragen zum möglichen Regenerationsgrad und zur Wiederverwendung des Ionenaustauschers aufgegriffen, sowie Zusammenhänge zum spezifischen Energiebedarf und zur Produktqualität der zurückgewonnenen Ammoniumverbindung erarbeitet. Abschließend werden aus wissenschaftlicher Perspektive gezielte Fragestellungen für weiterführende Forschungsarbeiten abgeleitet.

### **1.3 Aufbau der Arbeit**

Entsprechend der Zielsetzung gliedert sich die vorliegende Arbeit in vier Hauptabschnitte. Für das Verständnis der Arbeit erfolgt zunächst im zweiten Kapitel eine Einführung der grundlegenden Begriffe und eine Erhebung des Standes des Wissens. In diesem Zusammenhang wird auf die Schlammwasserrückbelastung, auf das natürliche Sorptionsmaterial Zeolith, auf die Beschreibung von Sorptionsphänomenen und auf die elektrodialytische Ionentrennung eingegangen. Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Materialien und Methoden. Das Kapitel behandelt dabei den Versuchsaufbau und die Durchführung der verschiedenen Versuchsabschnitte. Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse dargestellt und erste Erkenntnisse in einer Diskussion herausgearbeitet. Das fünfte Kapitel widmet sich der abschließenden

Diskussion der Ergebnisse und den sich hieraus ergebenden Schlussfolgerungen sowie Erwartungen an weiterführende Forschungsarbeiten. Die Arbeit schließt mit einer zusammenfassenden und bewertenden Betrachtung der wesentlichen Erkenntnisse.

## 2 Grundlagen und Stand des Wissens

### 2.1 Rückläufe aus der Schlammbehandlung

#### 2.1.1 Schlammwasseranfall

Nach DIN-EN-1085 meint der Begriff Schlammwasser die „vom Schlamm abgetrennte Flüssigkeit“. Damit kann u.a. das Überstandswasser aus einem Eindicker, das Filtrat aus einer Filterpresse oder auch das Zentrat aus einer Zentrifuge gemeint sein. Die auf kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen üblichen Verfahren der Schlamm-Wasser-Trennung erfolgen vor, nach oder bei der anaeroben Schlammstabilisierung. Die Rückführung der dort anfallenden Schlammwässer in den Zulauf der Belebungsanlage bedeutet eine interne Zusatzbelastung für den Betrieb der Abwasserreinigung (JARDIN et al., 2005).

Die Menge der täglich anfallenden Schlammwässer ist im Wesentlichen abhängig vom zu behandelnden Dünnschlammvolumenstrom und vom Aufkonzentrierungsgrad (KÜHN, 2000). Mit Hilfe einer Feststoffbilanz um die jeweilige Fest-Flüssig-Trennung ergibt sich für den Volumenstrom der anfallenden Schlammwässer der folgende Zusammenhang (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.3, 2000):

$$Q_{\text{SW}} = Q_{\text{Düs}} \cdot \left( \frac{\text{TR}_{\text{DS}} - \text{TR}_{\text{Düs}}}{\text{TR}_{\text{DS}} - \text{TR}_{\text{SW}}} \right) \quad [m^3/h \text{ oder } l/EW \cdot d] \quad (2.1a)$$

$$Q_{\text{SW}} = Q_{\text{Düs}} \cdot \left( 1 - \frac{\text{TR}_{\text{Düs}}}{\text{TR}_{\text{DS}}} \right) \quad [m^3/h \text{ oder } l/EW \cdot d] \quad (2.1b)$$

mit dem Schlammwasseranfall  $Q_{\text{SW}}$  [ $m^3/h$  oder  $l/EW \cdot d$ ], dem Dünnschlammfall vor der Fest-Flüssig-Trennung  $Q_{\text{Düs}}$  [ $m^3/h$  oder  $l/EW \cdot d$ ], dem Feststoffgehalt des Dünnschlammes  $\text{TR}_{\text{Düs}}$  [ $g/l$  oder  $\%$ ], dem Feststoffgehalt des Dickschlammes  $\text{TR}_{\text{DS}}$  [ $g/l$  oder  $\%$ ] und dem Feststoffgehalt des Schlammwassers  $\text{TR}_{\text{SW}}$  [ $g/l$  oder  $\%$ ].

Der Zusammenhang aus Gleichung 2.1b impliziert die Annahme, dass der Feststoffgehalt des Schlammwassers  $\text{TR}_{\text{SW}}$  deutlich niedriger ist als der Feststoffgehalt des Dickschlammes  $\text{TR}_{\text{DS}}$ . Sind die relevanten Dünnschlammengen und Feststoffgehalte bekannt, kann mit Gleichung 2.1b die anfallende Schlammwassermenge ermittelt werden. Die Gesamtschlammwassermenge beträgt etwa 0,5 – 2% der Zulaufwassermenge (IMHOFF und IMHOFF, 2007). JARDIN (2008) teilt in Abhängigkeit der Entwässerbarkeit der Schlämme die Schlammwassermengen bei der Entwässerung beispielhaft in drei Klassen ein (vgl. Tab. 2.1). Bei der Entwässerung stabilerer Schlämme ist somit eine Schlammwassermenge von  $1 - 3 l/EW \cdot d$  zu erwarten,

**Tab. 2.1:** Schlammwassermengen bei der Entwässerung in Abhängigkeit der Entwässerbarkeit der Schlämme (nach JARDIN, 2008)

Entwässerbarkeit	ohne Stabilisierung $l/EW \cdot d$	mit Stabilisierung <sup>a</sup> $l/EW \cdot d$
schlecht	0,8 - 1,4	0,8 - 2,7
mittel	0,4 - 1,6	1,0 - 2,8
gut	0,5 - 1,7	1,1 - 2,9

<sup>a</sup>berechnet anhand eines Schlammanfalls nach der Stabilisierung von  $50 - 60 g^{TR}/EW \cdot d$  und eines Feststoffgehaltes des stabilisierten Schlammes von  $2 - 4\%$

vorausgesetzt es erfolgte bereits eine Schlamm-Wasser-Trennung der Rohschlämme. Die bei einer nachfolgenden Trocknung anfallende Schlammwassermenge aus Kondensaten von Brüden ist vergleichsweise gering und kann vernachlässigt werden (JARDIN, 1996).

### 2.1.2 Beschaffenheit der Schlammwässer

Die bei der Rohschlammeindickung anfallenden Schlammwässer unterscheiden sich in ihrer Beschaffenheit dadurch, ob Primär- und Überschussschlamm separat oder gemeinsam aufkonzentriert werden. Bei der alleinigen Eindickung von Primär- und Überschussschlamm tritt eine Freisetzung von Nährstoffen nur bei einer Aufenthaltszeit im Eindickaggregat von  $t_a > 1$  d auf (JARDIN, 2008). Schlammwässer aus der getrennten Überschussschlammeindickung können in der Regel problemlos rückgeführt werden. Im Idealfall entspricht die gelöste Phase des Schlammwassers qualitativ dem Ablauf der Abwasserreinigungsanlage. Die Rückläufe aus der separaten Überschussschlammeindickung beeinträchtigen den Betrieb der Belebungsanlage daher kaum.

Bei einer Vorversäuerung des Primärschlammes hingegen, welche häufig zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Denitrifikation und der biologischen Phosphorelimination eingesetzt wird, kann die Rückführung des durch Hydrolyse freigesetzten Stickstoffs eine Stickstoffrückbelastung von etwa  $1 - 2\%$  bezogen auf den Zulauf zur Belebungsanlage erzeugen (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.3, 2000).

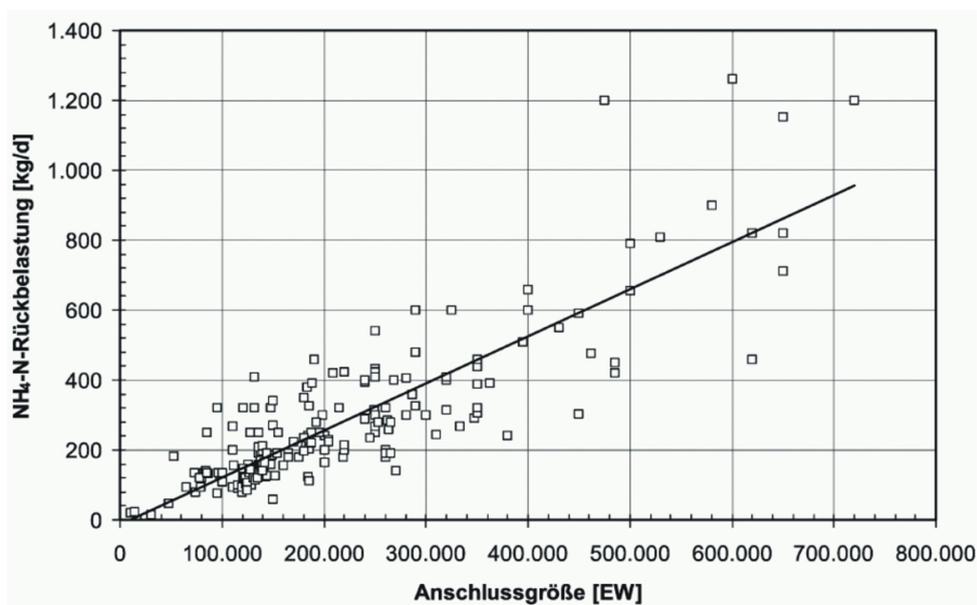
Bei der Mischschlammeindickung werden Primär- und Überschussschlamm gemeinsam, meist im Vorklärbecken, eingedickt und anschließend zusätzlich in einem Eindicker bzw. einer Entwässerung aufkonzentriert. Abhängig von der Aufenthaltszeit in der Vorklärung, der Temperatur und eines unzureichenden Abscheidegrades können

erhöhte Belastungen des Schlammwassers auftreten. Vor allem auf Anlagen mit biologischer Phosphorelimination ist mit einer Rücklösung des biologisch gebundenen Phosphats zu rechnen.

Deutlich umfangreichere Nährstofffreisetzungen bewirken jedoch die stoffverändernden Prozessschritte der Schlammbehandlung, wie beispielsweise die Stabilisierung von Mischschlamm. Das nach Änderung der stofflichen Schlammzusammensetzung abgetrennte Schlammwasser ist erheblich belastet und führt zu einer entsprechend hohen Rückbelastung der Abwasserreinigungsanlage. Hierbei müssen vor allem die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor beachtet werden. Die Beeinträchtigung des Kohlenstoffabbaus in der Belebungsanlage durch Rückführung von gelöstem CSB fällt im Regelfall vergleichsweise gering aus. Im Folgenden werden detaillierte Überlegungen bezüglich der zu erwartenden Stickstoffrückbelastung angestellt. Die Phosphatrückbelastung wird in dieser Arbeit nicht näher betrachtet. Hier sei auf die Literatur verwiesen (HIERSE, 1982; JARDIN, 1995; WILD, 1997).

Rund ein Drittel der organischen Bestandteile im Rohschlamm sind Proteine. Bei der Stabilisierung werden diese durch mehrstufige Abbaureaktionen zu Ammonium umgewandelt, welches insbesondere aus dem Aminosäurenabbau stammt. Die sich hieraus ergebende Stickstoffrückbelastung bezogen auf die Gesamtstickstofffracht im Zulauf zur Belebungsanlage ( $10 \text{ g N/EW} \cdot \text{d}$ ) beträgt etwa 15 – 25 % (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.3, 2005). In der Regel liegen dabei mehr als 80 % des im Schlammwasser gelösten Stickstoffs in Form von Ammonium vor. Daraus resultieren Stickstoffkonzentration von 400 – 1.600  $\text{mg/l N}$  (JARDIN, 2008). Abbildung 2.1 zeigt hierzu die Ammoniumrückbelastung auf mehr als 200 deutschen Kläranlagen mit anaerob mesophiler Stabilisierung (GRÖMPING et al., 1998).

Um zu prüfen, wie die gelösten organischen Stickstoffverbindungen im Schlammwasser anaerob stabilisierter Schlämme einzustufen sind, als refraktär oder ammonifizierbar, führte KÜHN (2000) detaillierte Untersuchungen an feststofffreien Schlammwässern mit  $\text{NH}_4\text{-N/TKN}$ -Verhältnissen von  $< 1$  durch. Er wies nach, dass in der Belebungsanlage von einer Ammonifikation der im Schlammwasser gelösten organischen Stickstoffverbindungen auszugehen ist. Damit stehen die gelösten reduzierten Stickstoffverbindungen im Schlammwasser anaerob stabilisierter Schlämme nach Rückführung ins Belebungsbecken nahezu vollständig als Substrat für die Nitrifikation zur Verfügung und wirken dort demnach rückbelastend auf die Abwasserreinigung.



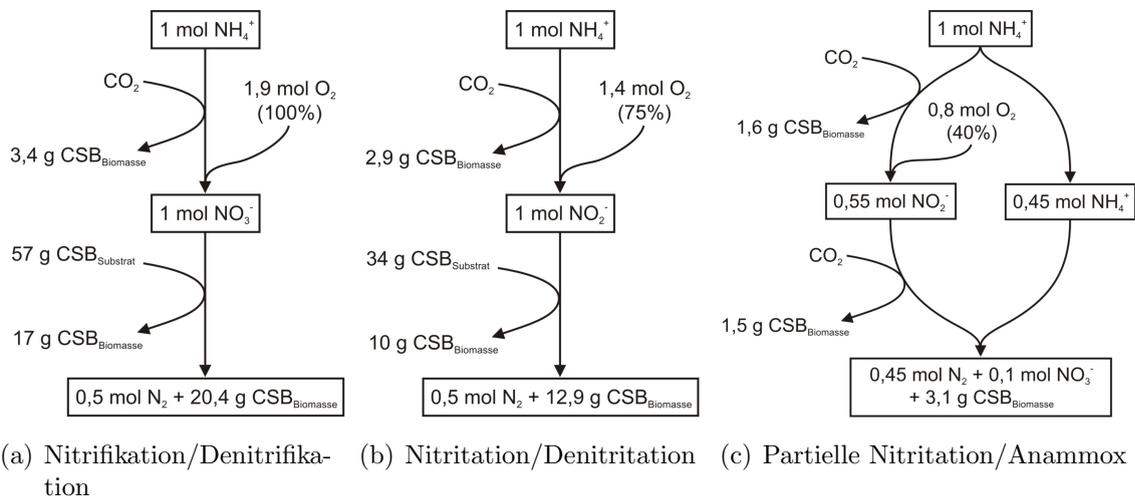
**Abb. 2.1:** Ammoniumrückbelastung auf Kläranlagen mit anaerob mesophiler Stabilisierung (nach GRÖMPING et al., 1998)

Der Einsatz einer zusätzlichen Desintegration der Überschussschlämme ist mit einer erhöhten Nährstofffreisetzung in der nachfolgenden Stabilisierung verbunden. Durchschnittlich ist mit einer Erhöhung der Stickstoffrückbelastung um den Faktor 1,5 - 2 durch Überschussschlamm-desintegration zu rechnen (KOPP et al., 1997). Gleichwohl wird mit der verbesserten biologischen Verfügbarkeit der Kohlenstofffraktion nach Desintegration von Überschussschlamm die Denitrifikation in der biologischen Abwasserreinigung maßgeblich unterstützt.

### 2.1.3 Verfahren zur separaten Schlammwasserbehandlung

In der Praxis haben sich in den letzten Jahren bei den Verfahren zur getrennten Schlammwasserbehandlung unterschiedliche Varianten zur biologischen Stickstoffelimination und die physikalische Desorption in die Gasphase durchgesetzt (JARDIN, 2008). Die häufig zur gezielten Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm eingesetzte Kristallisation und Fällung als Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit) hat sich bei der Stickstoffentfernung aus Schlammwasser u.a. aufgrund des erheblichen Schlammanfalls bisher nicht praktisch durchsetzen können (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.3, 2005; PINNEKAMP et al., 2007).

Die wesentlichen Prozessschritte der verschiedenen Verfahrensvarianten zur biologischen Schlammwasserentstickung sind in Abbildung 2.2 zusammengefasst. Beim



**Abb. 2.2:** Massenbilanz verschiedener Prozessschritte bei der biologischen Stickstoffelimination (nach SIEGRIST et al., 2008; erweitert)

klassischen Verfahren der Nitrifikation/Denitrifikation wird für die heterotrophe Nitratatmung eine erhebliche Menge an organischem Kohlenstoff erforderlich (vgl. Abb. 2.2(a)). Das meist ungünstige C/N-Verhältnis im Schlammwasser bedingt den Einsatz externer oder interner Kohlenstoffquellen (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.3, 2005).

Beim Verfahren der Nitritation/Denitritation wird der zweite Oxidationsschritt durch eine Nitratationshemmung bei erhöhter Ammoniakkonzentration bzw. limitierter Sauerstoffversorgung oder durch eine Auswaschung der Nitritoxidierer unterdrückt (vgl. Abb. 2.2(b)). Das hierbei erzeugte Nitrit wird also nicht weiter zu Nitrat oxidiert, sondern in einem zweiten Prozessschritt direkt zu molekularem Stickstoff reduziert. Auf diese Weise können im Vergleich zur Nitrifikation/Denitrifikation erhebliche Ressourceneinsparungen (25 % des Sauerstoff- und 40 % des Kohlenstoffbedarfs) umgesetzt und deutliche Einsparungen bei den Betriebskosten erzielt werden (ABELING, 1994). Die Prozessführung von Nitritation und Denitritation zur biologischen Schlammwasserbehandlung wurde überwiegend im SBR-Verfahren und im SHARON<sup>®</sup>-Verfahren realisiert und umgesetzt (FUX et al., 2003; FUX et al., 2006; HELLINGA et al., 1998; MULDER et al., 2001).

Die sogenannte Deammonifikation ermöglicht mit ihrem geringen Sauerstoff- und Kohlenstoffbedarf eine im Vergleich zur Nitritation/Denitritation noch ressourcenschonendere biologische Schlammwasserbehandlung. Der Deammonifikationsprozess umfasst dabei zwei autotrophe Teilprozesse: zuerst die aerobe partielle Nitritation

von etwa 55 % des Gesamtammoniums und anschließend die anaerobe autotrophe Ammoniumoxidation mit Nitrit (vgl. Abb. 2.2(c)). Die für die anaerobe Ammoniumoxidation verantwortlichen Mikroorganismen konnten von STROUS et al. (1999) molekularbiologisch der Ordnung *Planctomycetales* zugeordnet werden. Im Vergleich zur Nitrifikation/Denitrifikation kann bei der Deammonifikation auf die Zudosierung von organischem Kohlenstoff vollständig verzichtet und 60 % des Sauerstoffbedarfs eingespart werden. Bei den bisherigen großtechnischen Umsetzungen wird der zwei-stufige Reaktionsprozess entweder räumlich getrennt (VAN DONGEN et al., 2001a; VAN DONGEN et al., 2001b; THÖLE et al., 2005) oder zusammen in einem Schlamm-system (WETT, 2006; WETT und HELL, 2008) realisiert. Hinsichtlich ihrer Prozessstabilität haben sich die Verfahren inzwischen etablieren können (WETT, 2007; OEHLKE und WEBER, 2009).

Die physikalische Ammoniumausschleusung aus Schlammwasser beruht auf der Umwandlung von Ammonium in Ammoniak und der anschließenden physikalischen Überführung des im Wasser gelösten Ammoniaks in die Gasphase. Nach der Desorption von Ammoniak wird dieses aus der Gasphase durch saure Wäsche ausgewaschen oder durch Rektifizieren aufkonzentriert. Das Dissoziationsgleichgewicht des Stoffsystems  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wird durch pH-Wert und Temperatur bestimmt. Eine entsprechende pH-Werterhöhung sorgt zunächst für einen ausreichend hohen Anteil des im Wasser gelösten Stickstoffs als Ammoniak.

Für eine großtechnische Umsetzung der anschließenden Ammoniakdesorption haben sich Luft- bzw. Dampfstrippanlagen bewährt (POP und BUCHMEIER, 2003; GFREINER, 2006). Die hierbei erforderliche Gasvolumenmenge kann durch Erhöhung der Temperatur entscheidend gesenkt werden. Auch der Laugeverbrauch sinkt, da aufgrund des von der Temperatur abhängigen Dissoziationsgleichgewichtes der pH-Wert nicht in dem Maße angehoben werden muss (RAUTENBACH et al., 1994). Die Dampfstrippung ist wegen ihres hohen Energiebedarfs für die Dampferzeugung jedoch nur in unmittelbarer Verfügbarkeit von entsprechenden Mengen an Überschussdampf wirtschaftlich realisierbar. Großtechnisch dominiert daher eindeutig die Luftstrippung. Die Regenerierung der Strippluft erfolgt durch saure Wäsche mit Schwefel-, Phosphor- oder Salpetersäure, wobei das in die Gasphase gestrippte Ammoniak in verwertbare Ammoniumsalze überführt wird. In Tabelle 2.2 sind Verfahrensparameter der Luft- und Dampfstrippung zur physikalischen Ammoniumausschleusung aus Schlammwasser nach HABERKERN et al. (2008) zusammengefasst. Der Gesamtenergiebedarf beider Verfahren wird ganz wesentlich von der benötigten Strippluft- und

**Tab. 2.2:** Verfahrensparameter der Luft- und Dampfstrippung (nach HABERKERN et al., 2008)

Verfahren	Strombedarf	Wärmebedarf	Betriebsmittelbedarf
Dampfstrippung	2,9 – 3,7 kWh/kg N <sub>eli.</sub> 2,8 – 3,5 kWh/m <sup>3</sup>	42 – 47 kWh/kg N <sub>eli.</sub> 40 – 45 kWh/m <sup>3</sup>	NaOH (50%) 3,5 – 4,5 kg/kg N <sub>eli.</sub>
Luftstrippung mit saurer Wäsche	1,6 – 1,9 kWh/kg N <sub>eli.</sub> 1,5 – 1,8 kWh/m <sup>3</sup>	8,4 – 10,5 kWh/kg N <sub>eli.</sub> 8 – 10 kWh/m <sup>3</sup>	NaOH (50%) 3,5 – 4,5 kg/kg N <sub>eli.</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (78%) 3,7 – 3,9 kg/kg N <sub>eli.</sub>

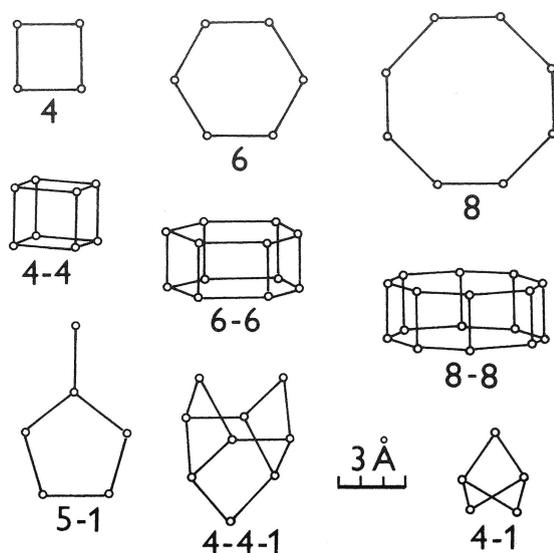
Wärmemenge bestimmt.

Bei der separaten Schlammwasserbehandlung wird eine direkte Rückgewinnung von Stickstoff mit den heute gängigen Verfahren der Praxis somit nur in den Luft- und den wenigen Dampfstrippanlagen erreicht. Dies ist teilweise mit einem überdimensional hohen Energie- und Betriebsmitteleinsatz verbunden (vgl. Tab. 2.2).

## 2.2 Natürliche Zeolithe als Sorptionsmaterialien

### 2.2.1 Allgemeines

Im Jahre 1756 präsentierte der schwedische Baron A. F. Cronstedt ein Mineral, das zu sieden schien, wenn man es nur stark genug erhitzte. Er gab der kristallinen Substanz den aus dem Griechischen abgeleiteten Namen „Zeolith“ („siedender Stein“). Cronstedt wusste damals nicht, dass er ein Exemplar aus der Gruppe der Alumosilikate gefunden hatte. Viel später wiesen COLELLA und GUALTIERI (2007) nach, dass es sich bei diesem „ersten“ Zeolith um ein Stellerit/Stilbit-Gemisch handelte. Seit Cronstedts Zeolith wurden rund 40 weitere Arten natürlicher Zeolithe entdeckt. Die Vorkommen, die sich bei Reaktionen von zirkulierenden Wässern mit Silikaten und silikatischen Gläsern bilden, finden sich in unterschiedlichen geologischen Formationen. Die Genese kann durch hydrothermale und sedimentäre bis niedrigmethamorphe Bedingungen geprägt sein. Ausgangsmaterialien können u.a. vulkanische Gläser, Feldspäte, Tonmineralrelikte und Quarz sein (CZURDA und WEISS, 1998; HÖLLER et al., 1974; SPITZNAGEL, 1994).



**Abb. 2.3:** Sekundäre Baueinheiten (SBU) der verschiedenen Zeolithstrukturen (nach TSITSISHVILI et al., 1992)

### 2.2.2 Zusammensetzung und Struktur natürlicher Zeolithe

BRECK (1974) definiert Zeolithe als kristalline, hydratisierte Alumosilikate, natürlich vorkommend oder synthetisiert, die Alkali- bzw. Erdalkalitionen enthalten. Mit der folgenden empirischen Oxidformel beschreibt er ihre chemische Zusammensetzung:



wobei M Kationen mit der Wertigkeit  $n$  sind. Gemäß der empirischen LOEWENSTEIN'schen Regel, nach der im Alumosilikatgitter keine AlOAl-Verknüpfung auftreten kann, ist die Molzahl  $x \geq 2$ .  $y$  gibt die Molanzahl der gebundenen Wassermoleküle wieder (LOEWENSTEIN und LOEWENSTEIN, 1954; PUPPE, 1986).

Mineralogisch gehören Zeolithe wie Quarz, Feldspäte und Feldspatvertreter zur Gruppe der Gerüstsilikate (Tektosilikate). Grundbauelement der dreidimensionalen Netzwerkstruktur sind  $TO_4$ -Tetraeder ( $T = Si, Al$ ), die über ihre Ecken mit Nachbartetraedern verknüpft sind. Die Art der Verknüpfung bedingt die Struktur der sekundären Baueinheit (Secondary Building Unit, SBU). Für natürliche Zeolithe unterscheiden TSITSISHVILI et al. (1992) neun Strukturarten von sekundären Baueinheiten (vgl. Abb. 2.3). Die Zentralatome der Tetraeder sitzen auf den Ecken der Vielecke bzw. Vielfläche, die Sauerstoffatome, über die die Tetraeder miteinander verknüpft sind, auf den Mitten der Linien.

Die Kombination der sekundären Baueinheiten formt die nächstgrößere, tertiäre Baueinheit: hohle Polyeder bzw. Käfige mit regelmäßiger Struktur, die der gegebenen Kristallinität entsprechen. Die unterschiedliche Verknüpfung der Polyeder führt zur Bildung der für Zeolith charakteristischen Kanalstrukturen. Die Abmessung und räumliche Anordnung der Kanäle beeinflusst die Diffusion von Ionen oder Molekülen in das Porensystem hinein bzw. aus dem Porensystem heraus (Molekularsiebeffekt). Das intrakristalline Porensystem kann ein-, zwei- oder dreidimensional ausgebildet sein. Die Charakterisierung der Porenöffnung erfolgt anhand der Anzahl der Sauerstoffatome, die über Verknüpfung von T-Atomen den entsprechenden Poreneingang bilden. Die daraus resultierenden Porenöffnungsweiten der klassischen, natürlichen Zeolithe liegen im Mikroporenbereich von 0,23–0,74 nm (TSITSISHVILI et al., 1992). Kationen, die durch die Eintrittsöffnung am Anfang des Kanals passen, können in das Kristallgitter gelangen. Anzahl, Position und Größe der austauschbaren Kationen können den freien Porendurchmesser beeinflussen (BARRER, 1984).

Das Kriterium der Gerüstdichte (Framework density, FD) gibt die Anzahl an T-Atomen in einem Würfel der Kantenlänge  $10 \text{ \AA}$  wieder. Die Gerüstdichte korreliert direkt mit dem Porenvolumen, spiegelt jedoch nicht die Größe der Porenöffnungen wieder (BAERLOCHER et al., 2007). Für Zeolith liegt sie bei  $< 20,6 \text{ T}/1.000 \text{ \AA}^3$ . Zum Vergleich: das porenärmere Quarz besitzt eine Gerüstdichte von rund  $26,0 \text{ T}/1.000 \text{ \AA}^3$ .

### 2.2.3 Sorptionseigenschaften natürlicher Zeolithe

Treten bei der Auskristallisation von Gerüstsilikaten Mangel- oder Überschussercheinungen auf, kommt es im Tetraeder zu einem isomorphen Ersatz der Zentralatome. Im Zeolith wird ein Teil der vierwertigen Si-Atome durch dreiwertige Al-Atome substituiert. Die dadurch freibleibenden Valenzen bewirken eine Einlagerung von Kationen (meist Alkali- und Erdalkalitionen), auf denen die Fähigkeit des Ionenaustausches beruht (SCHEFFER und SCHACHTSCHNABEL, 1998). Da jedes substituierte Si-Atom einen Austauschplatz erzeugt, ist die Kationenaustauschkapazität (KAK) von Zeolith eine Funktion des Si/Al-Verhältnisses. Je größer das Si/Al-Verhältnis, desto weiter auseinander liegen die negativen Gitterladungsstellen und umso ausgeprägter werden einwertige Kationen spezifisch gebunden. Im Falle eines Si/Al-Verhältnisses von 1 wird ein zweiwertiges Kation an zwei benachbarte Austauschplätze stärker gebunden als zwei einwertige (KALLÓ, 1992).

Anhand der idealisierten Formel der Elementarzelle kann die theoretische Kationenaustauschkapazität eines Minerals berechnet werden. Mit der Annahme, dass alle

Austauschplätze von einer Kationenart besetzt sind, ermittelt man „den Massenanteil dieses Kations an der Gesamtmasse der Elementarzelle“ in  $meq/g$  bzw.  $mq/g$  (SPITZNAGEL, 1994). Die tatsächliche Kationenaustauschkapazität liegt im Regelfall unter diesem theoretischen Wert und wird abhängig von den jeweils vorliegenden Randbedingungen experimentell bestimmt. Da die Untersuchungen in wässriger Lösung durchgeführt werden, interessiert insbesondere die Kapazität im wasserhaltigen Zustand.

Die Selektivität natürlicher Zeolithe für Kationen ist häufig untersucht worden (PABALAN und BERTETTI, 2001). In sogenannten Selektivitätsreihen wird die Präferenz der Kationenaufnahme wiedergegeben. Zur theoretischen Beschreibung der Ionenselektivität existieren diverse Modellansätze. Die von EISENMAN (1962) für einwertige Kationen an Glas-Elektroden entwickelte, und von SHERRY (1969) für bivalente Kationen erweiterte, Theorie der „anionic field strength of the exchange site“ hat sich auch für das Selektivitätsverhalten vieler Zeolithe als nützlich erwiesen (BAACKE und KISS, 1991). Dabei wird für den Ionenaustausch die Größe der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  in zwei Teile unterteilt:

$$\Delta G^0 = (G_{zeo.}^A - G_{zeo.}^B) - (G_{gel.}^A - G_{gel.}^B) \quad (2.3)$$

Die erste Klammer beschreibt die Differenz der elektrostatischen Wechselwirkungen der positiv geladenen Gegenionen  $A$  bzw.  $B$  mit dem negativ geladenen Austauschplatz, während die zweite Klammer die Differenz der Hydratationsenergien der gelösten Ionen  $A$  bzw.  $B$  betrachtet. Für aluminiumreiche Zeolithe mit starken elektrostatischen Feldern ist der Ausdruck der ersten Klammer für das Selektivitätsverhalten verantwortlich. In diesem Fall werden kleine Ionen mit hoher Ladungsdichte bevorzugt. Für aluminiumärmere Zeolithe hingegen wird der Einfluss der elektrostatischen Anziehung gegenüber der Hydratationsenergie geringer; der Ausdruck der zweiten Klammer bestimmt das Selektivitätsverhalten. In diesem Fall werden große Ionen mit niedriger Hydratationsenergie bevorzugt. Die Selektivität der Zeolithe korreliert daher oft mit dem Hydratationsradius der Kationen, d. h. sie nimmt mit steigendem Durchmesser der hydratisierten Kationen ab (SHERMAN, 1984).

Das Selektivitätsverhalten von Zeolithmineralen für Kationen wird weiterhin bestimmt durch (BAACKE und KISS, 1991; BARRER, 1984; COLELLA, 1996):

- pH-Wert der Lösung,
- Temperatur der Lösung,
- Ionenkonzentration der Lösung,
- Reaktionszeit,
- Größe, Ladung und Konzentration der Fremdkationen.

Für eine Auswahl häufig vorkommender Zeolithminerale fasst Tabelle 2.3 die chemische Zusammensetzung der Elementarzelle, die theoretische Kationenaustauschkapazität und die gemessenen Si/Al-Verhältnisse zusammen.

**Tab. 2.3:** Chemische Zusammensetzung, theoretische Kationenaustauschkapazität und Si/Al-Verhältnisse ausgewählter Zeolithminerale

Zeolith	Idealisierte Formel der Elementarzelle	KAK <sup>a</sup> [meq/g]	Si/Al-Verhältnis <sup>b</sup>
Chabasit	$\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}] \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}^c$	3,89	1,5 - 4,0
Ferrierit	$\text{Na}_2\text{Mg}_2[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}^c$	2,32	4,3 - 6,2
Heulandit	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}^c$	2,93	2,7 - 3,8
Klinoptilolith	$(\text{Na},\text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}^d$	2,29	4,0 - 5,2
Mordenit	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}^c$	2,32	4,4 - 5,5
Phillipsit	$\text{K}_2(\text{Ca},\text{Na}_2)_2[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}^c$	4,69	1,3 - 3,4

<sup>a</sup>berechnet anhand der idealisierten Formel der Elementarzelle

<sup>b</sup>nach TSITSISHVILI et al. (1992)

<sup>c</sup>nach BAERLOCHER et al. (2007)

<sup>d</sup>nach GOTTARDI und GALLI (1985)

### 2.2.4 Natürliche Zeolithe in der Abwassertechnik

Die Forschung zum Einsatz von natürlichen Zeolithen zur Ammoniumentfernung ist nicht neu. Schon Ende der 1960er und Anfang der 1970er Jahre wurden in den USA erste intensive Untersuchungen zur selektiven Beladung und Regeneration mit Zeolithen durchgeführt (AMES, 1967; MERCER et al., 1970; KOON und KAUFMAN, 1971).

Damals schon wiesen KOON und KAUFMAN (1975) auf die sehr hohen Kosten für die chemische Regeneration hin. Auf ihrer Versuchsanlage verursachte diese allein 67 – 71 % der Betriebskosten. Durch Aufbereitung des Regeneriermittels und anschließender Wiederverwendung konnten die Regenerationskosten auf 50 % der Gesamtbetriebskosten gesenkt werden.

Trotz dieser Einschränkung wiesen die amerikanischen Forscher gebührend auf das große Potenzial der natürlichen Zeolithe zur Stickstoffelimination aus Abwässern hin. Dies ist der Grund dafür, dass sich bis heute unzählige Forschungsbeiträge mit dieser Thematik befassen (JORGENSEN et al., 1976; SEMMENS et al., 1981; HLAVAY et al., 1982; WITTE und KEDING, 1992; BOOKER et al., 1996; BELER BAYKAL, 1998; JORGENSEN und WEATHERLEY, 2003; WEN et al., 2006; LEI et al., 2008; u.v.a.). Nur wenige davon verfolgen jedoch mit der Anwendung von Zeolith das simultane Ziel einer Rückgewinnung der Stickstoffverbindungen (HEDSTRÖM, 2001).

LIBERTI et al. (1982) berichten von der Möglichkeit, Ammonium durch Strippen der Regenerierflüssigkeit zu entnehmen und in Form von Ammoniumsulfatlösung aufzukonzentrieren. Die Forschergruppe um LIBERTI et al. (1986) entwickelte dann Mitte der 1980er Jahre das sogenannte RIM-NUT-Verfahren zur kombinierten Entfernung von Ammonium und Phosphat aus Abwässern. Dabei wird in einer ersten Stufe Ammonium an Klinoptilolith-Zeolith gegen Natrium ausgetauscht. In einer zweiten Stufe wird Phosphat mit einem stark basischen Anionenaustauscher im Austausch gegen Chlorid eliminiert. Beide Ionenaustauscher werden mit NaCl-Lösung regeneriert. Durch Zugabe von  $MgCl_2$  und NaOH werden die Nährstoffe als Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit) gefällt und den Regeneratabwässern entzogen.

LAHAV und GREEN (1998) untersuchten ein Hybridverfahren aus Ionenaustausch und biologischer Regeneration. Dabei dienen Klinoptilolith-Zeolithpartikel als Bewuchsträger für Nitrifikanten. Nach chemischer Regeneration wird das rückgetauschte Ammonium umgehend im Biofilm nitrifiziert. Für die nitratreiche Rückspülung schlagen LAHAV und GREEN eine Wiederverwendung in der Landwirtschaft vor.

Erst mit dem Aufkommen der Forschung zur separaten Urinbehandlung verschob sich der Fokus der Untersuchungen zum Einsatz von Zeolith vermehrt in Richtung simultaner Stickstoffrückgewinnung. Die Arbeiten von LIND et al. (2000), BÁN und DAVE (2004), BELER BAYKAL et al. (2004) und GANROT et al. (2007) befassen sich neben der Stickstoffentfernung aus Urin mittels Zeolith vor allem mit der anschließenden Wiederverwendung des Nährstoffes. Speziell für Urin wird dafür eine Kombination aus Ionenaustausch und Struvitfällung vorgeschlagen, da mit Struvit auch bis zu 98 % des Phosphors aus dem Urin zurückgewonnen werden kann (RONTALTAP et al., 2007).

Die Mehrzahl der genannten Beiträge verwendet natürliche Klinoptilolith-Zeolithe der Heulandit-Gruppe zur selektiven Sorption von Ammonium aus Abwässern. Bislang wird Klinoptilolith in vielen dieser Fälle als das wohl geeignetste natürliche Ionenaustauschmaterial beschrieben. In der Literatur wird anderen Zeolithmineralen jedoch ein mindestens gleich großes Potenzial zur selektiven Ammoniumentfernung bescheinigt. WEATHERLEY und MILADINOVIC (2004) können bei Gleichgewichtskonzentrationen  $c_{eq} > 80 \text{ mg/l NH}_4 - \text{N}$  für Mordenit höhere Gleichgewichtsbeladungen feststellen als für Klinoptilolith. Auch in Anwesenheit konkurrierender Kationen machen WEATHERLEY und MILADINOVIC diese Beobachtung. Für Phillipsit-Zeolith ermitteln KLIEVE und SEMMENS (1980) in synthetischem Abwasser eine doppelt so hohe Austauschkapazität wie für Klinoptilolith (Phillipsit:  $1,001 \text{ meq/g}$ ; Klinoptilolith:  $0,5 \text{ meq/g}$ ). Einen detaillierten Vergleich der Sorptionseigenschaften führen AMICARELLI et al. (1988) für Klinoptilolith, Phillipsit und Chabasit durch. Sie empfehlen Phillipsit und Chabasit als adäquate Alternative zu Klinoptilolith bei der selektiven Sorption von Ammonium aus Abwasser. Dass für Phillipsit und Chabasit im Vergleich zu Klinoptilolith beim ionenselektiven Austausch von Ammonium eine gleiche oder höhere Kationenaustauschkapazität erreicht wird, lässt sich mit ihrem kleineren Si/Al-Verhältnis begründen (vgl. Tab. 2.3). Diese damals neuen Erkenntnisse konnten durch eigene Untersuchungen mit Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit bestätigt werden (MORCK et al., 2009).

Das Gros der Veröffentlichungen befasst sich mit der Anwendung von Zeolith zur weitergehenden Abwasserreinigung. Dafür werden Abläufe sekundärer Abwasserreinigungsstufen (INAN und BELER BAYKAL, 2005; MILADINOVIC und WEATHERLEY, 2008; u.a.) und Mischwasserbeaufschlagungen bei Regenereignissen ((BELER BAYKAL, 1998)) betrachtet und die Verbesserung der Gesamteliminationsleistung bezüglich Stickstoff untersucht. Wenige Arbeiten finden sich im Bereich der Sickerwasserbehandlung und der weitergehenden Güllebehandlung (FARKAS et al., 2005; NGUYEN und TANNER, 1998). Der Einsatz von natürlichen Zeolithen zur Ammoniumentfernung aus Schlammwässern ist dagegen weitestgehend unerforscht. Die einzigen Arbeiten auf diesem Gebiet verwenden ein chemisch modifiziertes Ionenaustauschermaterial (MESOLITE) zur ionenselektiven Abtrennung von Ammonium aus Schlammwasser (MACKINNON et al., 2003; THORNTON et al., 2007).

## 2.3 Beschreibung von Sorptionsphänomenen

### 2.3.1 Sorptionsgleichgewicht

Bringt man eine Sorptivlösung in Kontakt mit einer definierten Menge an Ionenaustauscher, so stellt sich nach genügend langer Zeit ein stabiler Zustand zwischen der Konzentration an Sorptiv in der Lösung und der Beladung des Sorbens ein. Dieser Zustand wird allgemein als Gleichgewicht bezeichnet. Für einen aus der Lösung sorbierbaren Stoff wird der Verlauf der Gleichgewichtsbeladung als Funktion der Gleichgewichtskonzentration durch Isothermen beschrieben. Jede Isotherme gilt für eine konstante Temperatur (SONTHEIMER et al., 1985).

Um eine Isotherme für ein bestimmtes Einzelstoffsystem aufzunehmen, wird ein Volumen  $V_L$  mit einer Sorptivausgangskonzentration  $c_0$  mit einer Sorbensmasse  $m$  in Kontakt gebracht. Bei Erreichen des Gleichgewichtes ist die Lösungskonzentration auf  $c_{eq}$  abgesunken. Unter der Voraussetzung, dass die aus der Lösung entfernte Menge stets der am Sorbens angereicherten Menge entspricht, lautet die Massenbilanz für dieses binäre System:

$$m \cdot q_0 + V_L \cdot c_0 = m \cdot q_{eq} + V_L \cdot c_{eq} \quad (2.4)$$

Mit einem anfänglich unbeladenen Sorbens ( $q_0 = 0$ ) ergibt sich die Gleichgewichtsbeladung  $q_{eq}$  zu:

$$q_{eq} = \frac{V_L}{m} \cdot (c_0 - c_{eq}) \quad (2.5)$$

Gleichung 2.5 beschreibt den Endpunkt einer sogenannten Arbeitsgeraden. Diese kennzeichnet den Verlauf der Konzentration in der Lösung und der Beladung des Sorbens während des Sorptionsvorganges. Sie führt mit der Steigung  $V_L/m$  vom Ausgangspunkt der Sorption ( $c_0$ ;  $q_0 = 0$ ) zu einem Gleichgewichtspunkt ( $c_{eq}$ ;  $q_{eq}$ ) der Isotherme (vgl. Abb. 2.4).

Durch Variation der Ausgangskonzentration  $c_0$  ( $c_0 \neq \text{const.}$ ;  $V_L/m = \text{const.}$ ) oder der Sorbensmasse  $m$  bei konstantem Volumen  $V_L$  ( $c_0 = \text{const.}$ ;  $V_L/m \neq \text{const.}$ ) erhält man verschiedene Messpunkte der Isotherme.

In gleicher Weise wird nach einem Regenerationsprozess für einen vorab ins Gleich-

gewicht gebrachten Austauscher die Restbeladung  $q_i$  ermittelt:

$$q_i = q_{eq} - \frac{V_L}{m} \cdot (c_i - c_0) \quad (2.6)$$

Auch Gleichung 2.6 beschreibt den Endpunkt einer Arbeitsgeraden. Diese kennzeichnet den Verlauf der Konzentration in der Lösung und der Restbeladung des Sorbens während des Desorptionsvorganges. Sie führt vom Ausgangspunkt der Desorption (z. B.  $c_i = 0$ ;  $q_i = q_{eq}$ ) bis zum Schnittpunkt mit der Isotherme der Regeneration (HÖLL, 1981).

Zur mathematischen Modellierung der experimentell gewonnenen Gleichgewichtsdaten existiert eine Vielzahl verschiedener empirischer und semi-empirischer Verfahren. In dieser Arbeit wurde der klassische Ansatz von LANGMUIR (1918) verwendet. Dieser wurde ursprünglich für die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen entwickelt (LANGMUIR, 1918). LANGMUIR geht dabei von einer Sorption bis zu einer monomolekularen Bedeckung und einem dynamischen Sorptionsgleichgewicht mit identischen Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten aus.

Nach LANGMUIR (1918) ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsbeladung eines sorbierbaren Stoffes  $q_{eq}$  und dessen Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$  folgende Gleichung:

$$q_{eq} = q_{max} \frac{K_L \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (2.7)$$

Auf Grundlage von Messergebnissen können die beiden Konstanten der LANGMUIR-Isotherme  $q_{max}$  und  $K_L$  ermittelt werden. Dabei bedient man sich einer linearen oder einer nichtlinearen Regressionsrechnung. Einen linearen Zusammenhang für Gleichung 2.7 erhält man, indem entweder  $1/q_{eq}$  über  $1/c_{eq}$ ,  $c_{eq}/q_{eq}$  über  $c_{eq}$ ,  $q_{eq}$  über  $q_{eq}/c_{eq}$  oder  $q_{eq}/c_{eq}$  über  $q_{eq}$  aufgetragen wird (KINNIBURGH, 1986). Aus dem y-Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden können dann die Gleichgewichtskonstanten  $q_{max}$  und  $K_L$  bestimmt werden. Wesentlicher Nachteil der Umformung in eine Gerade ist die unterschiedliche Wichtung der Messwerte und deren Streuung für verschiedene Konzentrationsbereiche. Daher bietet sich die nichtlineare Regressionsrechnung vor allem dort an, wo Sorptionsgleichgewichte über einen weiten Konzentrationsbereich gemessen werden (SONTHEIMER et al., 1985).

Für die LANGMUIR-Isotherme nach Gleichung 2.7 lassen sich zwei Grenzfälle un-

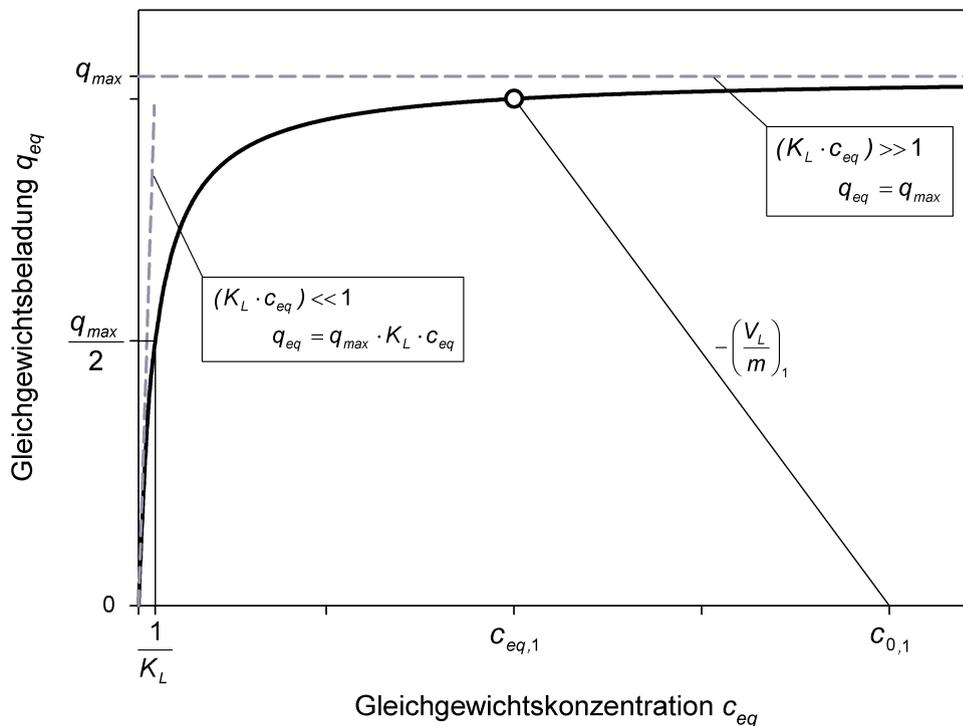
terscheiden. Für den Bereich kleiner Restkonzentrationen wird  $(K_L \cdot c_{eq})$  sehr viel kleiner als 1. Die Beziehung nach LANGMUIR geht in eine lineare Isotherme (HENRY-Bereich) mit einer Geradensteigung von  $(q_{max} \cdot K_L)$  über:

$$\lim_{c_{eq} \rightarrow 0} q_{eq} = q_{max} \cdot K_L \cdot c_{eq} \quad (2.8)$$

Mit zunehmender Konzentration wird  $(K_L \cdot c_{eq})$  groß gegenüber 1. Dies führt zu einer horizontalen Isotherme und einer Beladung  $q_{eq}$ , die unabhängig von der Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$  ist:

$$\lim_{c_{eq} \rightarrow \infty} q_{eq} = q_{max} \quad (2.9)$$

Der angestrebte Maximalwert  $q_{max}$  entspricht der monomolekularen Bedeckung der Sorbensoberfläche. Zur Hälfte der Maximalbeladung  $q_{max}/2$  gehört im Gleichgewicht diejenige Konzentration, die dem reziproken Wert der zweiten Gleichgewichtskonstanten ( $1/K_L$ ) entspricht. Die Konstante  $K_L$  kann daher auch als Maß für die Affinität von Sorptiv und Sorbens angesehen werden. In Abbildung 2.4 ist eine LANGMUIR-Isotherme mit ihren Grenzfällen dargestellt.



**Abb. 2.4:** Isothermendarstellung nach dem Modell von LANGMUIR mit Arbeitsgerade und Grenzfallbereichen

Für ein Einstoffsystem, das sich nach der Theorie von LANGMUIR beschreiben lässt, ist im Gleichgewichtszustand Gleichung 2.5 als auch Gleichung 2.7 erfüllt. Durch Gleichsetzen ergibt sich für ein zu Beginn unbeladenes Sorbens ( $q_0 = 0$ ) folgende quadratische Gleichung (MEYER et al., 2007):

$$c_{eq}^2 + \left( \frac{m}{V_L} \cdot q_{max} + \frac{1}{K_L} - c_0 \right) \cdot c_{eq} - \frac{1}{K_L} \cdot c_0 = 0 \quad (2.10)$$

Die Lösung lautet:

$$c_{eq} = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} - b} \quad (2.11a)$$

$$\text{mit: } a = \frac{m}{V_L} \cdot q_{max} + \frac{1}{K_L} - c_0 \quad b = -\frac{1}{K_L} \cdot c_0 \quad (2.11b)$$

Für jede gegebene Trennaufgabe lässt sich nun mit Gleichung 2.11 die Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$  nach dem LANGMUIR-Modell vorhersagen und die zugehörige Gleichgewichtsbeladung  $q_{eq}$  mit Gleichung 2.7 berechnen.

Zur weiteren Beurteilung der ermittelten Isotherme bietet sich eine Auftragung der binären Gleichgewichte in normierter Form an. Dafür werden dimensionlose Konzentrationen und Beladungen eingeführt. In der vorliegenden Arbeit wird auf die Verwendung von Äquivalentanteilen verzichtet und die aus der Adsorption ungeladener Moleküle bekannten Definitionen verwendet (analog zu RIEGEL, 2009):

$$X_{eq,i} = \frac{c_{eq,i}}{c_{0,i}} \quad Y_{eq,i} = \frac{q_{eq,i}}{q_{0,i}} \quad (2.12)$$

Hierbei ist  $q_{0,i}$  die zur Sorptivausgangskonzentration  $c_{0,i}$  im Gleichgewicht stehende Beladung. Mit der Auftragung der dimensionslosen Größen aus Gleichung 2.12 resultieren quadratische Gleichgewichtsdarstellungen. Bei einem konvexen Isothermenverlauf wird die entsprechende Komponente vom Austauscher bevorzugt aufgenommen, man spricht von einer günstigen Gleichgewichtslage. Ein konkaver Verlauf bedeutet hingegen, dass die Komponente nicht bevorzugt wird. Für die dimensionslose Darstellung der zugehörigen LANGMUIR-Isotherme werden die mit Gleichung 2.11 berechneten Gleichgewichtskonzentrationen  $c_{eq,i}$  verwendet.

### 2.3.2 Sorptionskinetik

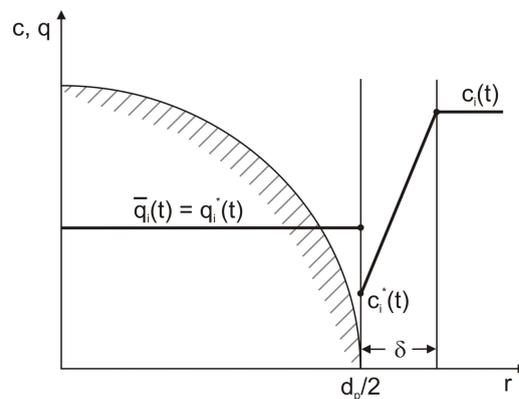
Als Kinetik der Sorption wird der zeitliche Ablauf des Sorptionsvorgangs bezeichnet. Der Transport des Sorptivs aus dem gelösten in den sorbierten Zustand findet in verschiedenen Transportschritten statt:

1. Diffusion aus der Flüssigphase an die Sorbensoberfläche (Filmdiffusion),
2. Diffusion des auszutauschenden Stoffes im Inneren der Festphase (Korndiffusion),
3. Austausch am Austauschplatz und Freisetzung des Gegenions,
4. Diffusion des ausgetauschten Stoffes aus dem Inneren der Festphase an die Sorbensoberfläche,
5. Diffusion des ausgetauschten Stoffes von der Sorbensoberfläche in die Flüssigphase.

Charakteristisch für den Ionenaustausch ist der elektroneutrale Verlauf zu jeder Zeit und an jeder Stelle im Film und im Korn. Die Diffusion eines Äquivalentes A in den Austauscher ist daher gekoppelt mit dem Transport eines Äquivalentes B aus dem Austauscher. Das Prinzip der Elektroneutralität bedingt, dass die Schritte 1 und 5 sowie 2 und 4 bezüglich des Transportes äquivalenter Ladungsmengen gleich schnell verlaufen. Darüber hinaus kann beim Ionenaustausch ein kinetischer Einfluss von Transportschritt 3 ausgeschlossen werden. Somit verbleiben die Filmdiffusion und die Korndiffusion als potentiell geschwindigkeitsbestimmende Schritte für den Austauschprozess (BOYD et al., 1947). Ist einer dieser Schritte deutlich langsamer als der andere, dominiert er die Kinetik des Ionenaustausches und damit den Gesamtumsatz. Ähnlich dem diffusionsbedingten Koagulationsprozess teilt sich die Ionenaustauschreaktion somit in zwei Schritte, die geschwindigkeitsbestimmend sein können (HAHN, 1987).

Im Falle eines filmdiffusionskontrollierten Austausches treten nur im flüssigen Film über die Dicke  $\delta$  Konzentrationsgefälle auf, während das Konzentrations- oder Beladungsprofil der Austauscherphase konstant und damit unabhängig vom Radius verläuft. Dabei steht die Konzentration  $c_i^*(t)$  im Gleichgewicht mit der Beladung  $q_i^*(t)$  am Rand des Sorbenskorns (vgl. Abb. 2.5).

Die Beschreibung des Stofftransportes von der äußeren Oberfläche in das Innere des Sorbenskorn kann mit den von LEVENSPIEL (1972) aufgestellten Reaktionsmodellen



**Abb. 2.5:** Konzentrations- und Beladungsprofil nach dem Modell der Filmdiffusion (nach SONTHEIMER et al., 1985)

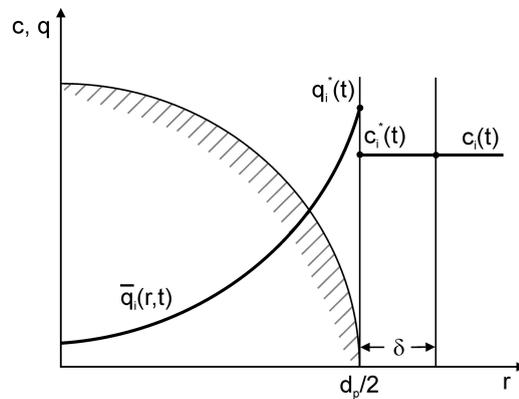
- unreacted core model,
- shrinking core model und
- progressive conversion model

erfolgen. Die ersten beiden Modellvorstellungen werden durch Diffusionsvorgänge in den flüssigkeitsgefüllten Poren bestimmt (Porendiffusion). Der Konzentrationsgradient entlang der Pore stellt dabei die Triebkraft des Diffusionsmechanismus dar. Beim Transport der Sorptivmoleküle zur Partikelmitte bildet sich eine scharfe Front zwischen beladener und unbeladener Zone aus.

Bei der Modellvorstellung „progressive conversion“ ist der Einfluss der Porendiffusion vernachlässigbar. Der Transport der Sorptivmoleküle erfolgt direkt über die Oberfläche der Porenwand (Oberflächendiffusion, Homogene Diffusion). Der Beladungsgradient entlang der Porenoberfläche ist hier die Triebkraft der Diffusion (SONTHEIMER et al., 1985).

Der Stofftransport in Zeolithen ist hauptsächlich durch Diffusionsvorgänge in Mikroporen und durch hohe Wechselwirkungsenergien mit den Kanalwänden geprägt. Die Kinetik des Transportes der Sorptivmoleküle zu den Reaktionszentren des Zeolithen wird daher entscheidend durch den Mechanismus der Oberflächendiffusion beeinflusst (LATZA, 1999). Der Verlauf der Beladung im Partikel im Falle eines oberflächendifusionskontrollierten Austausches ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Zur mathematischen Beschreibung der Diffusion ungeladener Stoffe kann für den spezifischen Stoffstrom  $\dot{n}$  der Komponente  $i$  in eine Raumrichtung  $x$  das 1. FICKSche



**Abb. 2.6:** Konzentrations- und Beladungsprofil nach dem Modell der Oberflächen-diffusion (nach SONTHEIMER et al., 1985; verändert)

Gesetz mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_i$  zu Grunde gelegt werden (FICK, 1855; SONTHEIMER et al., 1985):

$$\dot{n}_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.13)$$

Bei der Diffusion gelöster Ionen müssen allerdings zusätzlich Potentialgradienten berücksichtigt werden, die durch elektrische Felder verursacht werden. Die elektrischen Felder entstehen durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Ionenarten. Aufgrund der Gleichheit der Flüsse werden dadurch beweglichere Ionen abgebremst und weniger bewegliche beschleunigt. Aus den beiden Anteilen der Diffusion und der elektrischen Überführung folgt für den Stoffstrom  $\dot{n}$  der Komponente  $i$  in eine Raumrichtung  $x$  die NERNST-PLANCK-Gleichung (NERNST, 1888; NERNST, 1889; PLANCK, 1890; HELFFERICH, 1959):

$$\dot{n}_i = -D_i \left( \frac{dc_i}{dx} + z_i \frac{c_i F}{RT} \frac{d\varphi_i}{dx} \right) \quad (2.14)$$

Im Falle eines Austausches von Ionen vergleichbarer oder gleicher Beweglichkeit kann der Anteil der elektrischen Überführung vernachlässigt und das erste 1. FICKSche Gesetz benutzt werden. HELFFERICH (1959) leitet für den zeitlichen Ablauf des Austausches von Ionen unterschiedlicher Beweglichkeit folgende prinzipielle Abhängigkeiten ab:

- Im Falle reiner Korndiffusion läuft der Austausch schneller ab, wenn das ursprünglich im Austauscher befindliche Ion A eine höhere Beweglichkeit besitzt als das Ion B. Die Austauschgeschwindigkeit ist dabei unabhängig von der Konzentration der Lösung.

- Im Falle reiner Filmdiffusion ist die Austauschgeschwindigkeit größer, wenn sich das schnellere Ion A anfänglich in der Lösung befindet. Mit steigender Konzentration in der Lösung läuft der Austausch schneller ab.

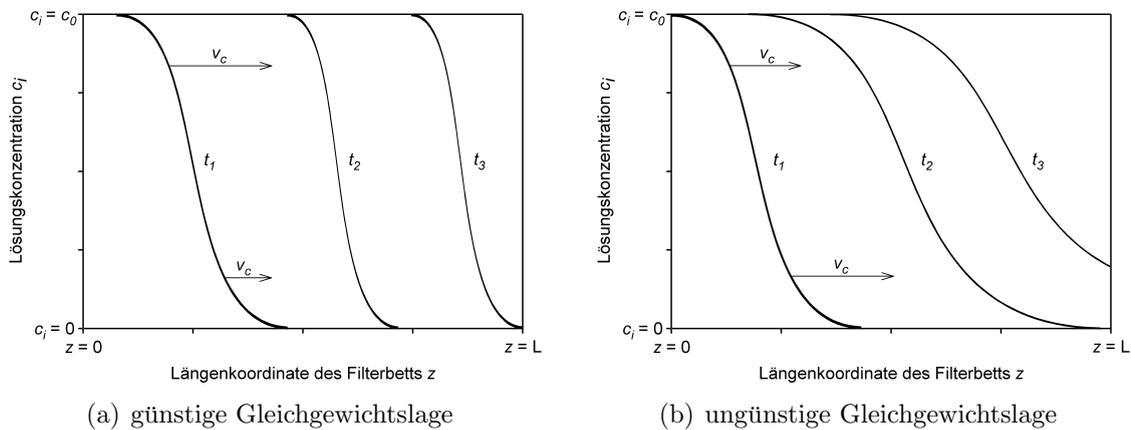
Die Filmdiffusion wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt beim Ionenaustausch wahrscheinlicher bei

- geringer Partikelgröße (kurze Diffusionswege im Korn),
- hoher Kapazität des Austauschers (hohes treibendes Konzentrationsgefälle im Korn),
- geringer Konzentration in der Lösung (niedriges treibendes Konzentrationsgefälle),
- geringer Turbulenz in der Lösung (große Filmdicke) und
- geringer Vernetzung des Austauschers.

Die Kenntnis der den zeitlichen Verlauf des Austausches bestimmenden Mechanismen und deren Abhängigkeit von den Sorptiv- und Sorbenseigenschaften sowie den hydrodynamischen Bedingungen ist für eine Auslegung technischer Sorptionsverfahren nötig.

### 2.3.3 Durchbruchverhalten in Sorptionsfiltern

Beim Ionenaustausch im Festbettfilter nimmt das Austauschermaterial Gegenionen aus der Lösung auf, bis die Sorptivkonzentration der im Zwischenkornvolumen enthaltenen Lösung überall der Zulaufkonzentration  $c_0$  entspricht und damit Gleichgewicht in der Filterzone herrscht. Längs des Filters kommt es dabei zur Ausbildung von Konzentrations- und Beladungsprofilen, die in Durchströmungsrichtung durch den Filter wandern. Konzentrationen und Beladungen sind folglich Funktionen von Ort und Zeit. Betrachtet man die Konzentrationen zu einer konstanten Zeit  $t_i$  als Funktion der Filterkoordinate  $z$  resultieren die sogenannten Konzentrationsprofile  $c_i = c_i(z)_{t_i}$ . Die Breite eines Konzentrationsprofils kennzeichnet den Arbeitsbereich (MTZ: Mass Transfer Zone, Austauschzone) des Festbettfilters zum Zeitpunkt  $t_i$ , innerhalb dessen der Sorptionsprozess abläuft. Betrachtet man ferner die Konzentration an einer konstanten Position im Filter  $z_i$  als Funktion der Zeit  $t$ , folgt die Beziehung  $c_i = c_i(t)_{z_i}$ . Wählt man das Filterende als fixen Ort, erhält man als Konzentrationsverlauf die sogenannte Durchbruchkurve. Wird weiterhin die Konzentration konstant gehalten, ergibt sich für diese Konzentration  $c_i$  der zurückgelegte

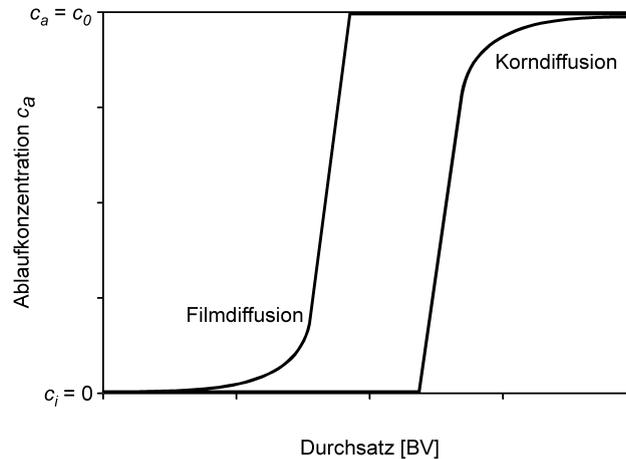


**Abb. 2.7:** Ausbildung unterschiedlicher Konzentrationsprofile längs des Filterbetts

Weg als Funktion der Zeit  $z = z(t)_{c_i}$ . Ihre Ableitung  $(dz/dt)_{c_i}$  wird als sogenannte Konzentrationsgeschwindigkeit  $v_{c_i}$  bezeichnet. Diese gibt an, mit welcher Geschwindigkeit sich eine bestimmte Konzentration durch den Filter bewegt.

Liegt ein günstiges Gleichgewicht vor, spricht hat die dimensionslose Darstellung der Isotherme eine konvexe Form (vgl. Kapitel 2.3.1), bewegen sich hohe Konzentrationen schneller durch den Filter als niedrige Konzentrationen. Bei der Ausbreitung der Konzentrationen im Filter bildet sich ein selbstschärfendes Konzentrationsprofil aus, welches sich nach einer gewissen Anlaufphase mit konstantem Muster durch das Filterbett bewegt (vgl. Abb. 2.7(a)). Weist die Isotherme eine konkave Form auf, liegt also ein ungünstiges Gleichgewicht vor, haben niedrige Sorptivkonzentrationen eine höhere Konzentrationsgeschwindigkeit als hohe Konzentrationen. Es wird von einer nichtschärfenden Konzentrationsfront gesprochen (vgl. Abb. 2.7(b)). Das Konzentrationsprofil verbreitert sich „proportional zum jeweils vom Schwerpunkt des Profils zurückgelegten Weg“ (SONTHEIMER et al., 1985).

Neben der Gleichgewichtslage hat auch die Sorptionskinetik einen wesentlichen Einfluss auf die Form der Durchbruchkurve. Im Grenzfall einer unendlich schnellen Kinetik - bei gleichzeitigem Vorhandensein einer günstigen Gleichgewichtslage und einer idealen Kolbenströmung im Filter - steigt die Ablaufkonzentration sprunghaft auf ihren Ausgangswert an. Der Durchbruch verläuft somit in Form eines Rechteckprofils. Man spricht von einer idealen oder stöchiometrischen Durchbruchkurve. Mit steigendem Widerstand gegen den Stofftransport verbreitert sich der Arbeitsbereich des Konzentrationsprofils. Man erhält eine sogenannte reale Durchbruchkurve. Ist dabei die Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend, kommt es zu einem relativ



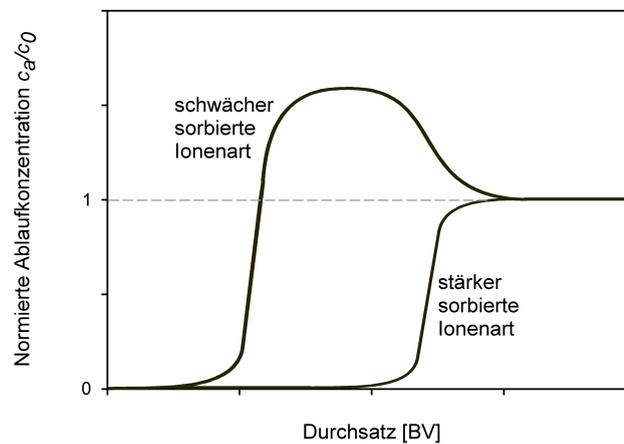
**Abb. 2.8:** Einfluss der Kinetik auf die Form der Durchbruchkurve

frühen und zu Beginn flachen Durchbruch. Im weiteren Verlauf beschleunigt sich dieser und die Ablaufkonzentration nähert sich schnell der Ausgangskonzentration an. Eine langsame Korndiffusion hingegen verursacht einen späteren Durchbruchbeginn, bei dem die Ablaufkonzentration zunächst steil ansteigt und gegen Ende abflacht, da zu den noch freien Sorptionsplätzen im Inneren des Austauschers immer längere Diffusionswege zurückzulegen sind. Abbildung 2.8 stellt schematisch den Einfluss der Kinetik auf die Form der Durchbruchkurve dar.

Ein komplexeres Durchbruchsverhalten ist mit zwei oder mehr Komponenten im Filterzulauf zu beobachten. Abbildung 2.9 zeigt die typischen Durchbruchkurven eines Austausches mit zwei Ionenarten im Filterzulauf (KÜMMEL und WORCH, 1990). Die weniger bevorzugte Ionenart bewegt sich mit höherer Geschwindigkeit durch den Filter und beginnt früher durchzubrechen. Die Menge der schwächer sorbierten Ionenart am Filterausgang setzt sich aus Ionen zusammen, die aus der Rohlösung stammen und die vom Austauscher gegen die bevorzugte Ionenart getauscht wurden. Dadurch kommt es zum charakteristischen Anstieg der Ablaufkonzentration über den ursprünglichen Wert am Filtereingang. Erreicht die bevorzugte Ionenart das Filterende, nähern sich beide Konzentrationen den Werten im Zulauf an.

Bilanziert man für die reale Durchbruchkurve die Masse des Sorptivs bis zum vollständigen Durchbruch ergibt sich für die insgesamt sorbierte Sorptivmenge im Festbett (SONTHEIMER et al., 1985):

$$q_{\text{mittel},0} = \frac{Q_F}{\rho_F \cdot V_F} \int_0^\infty (c_0 - c_a(t_F)) dt_F \quad (2.15)$$



**Abb. 2.9:** Durchbruchkurven eines Austausches mit zwei Ionenarten im Filterzulauf

Die Fläche, die durch die Gerade  $c_a = c_0$  und der Durchbruchkurve eingeschlossen wird, entspricht der mittleren Beladung  $q_{\text{mittel}}$  im Festbett. Gleichung 2.15 impliziert die Annahme, dass die im Zwischenkornvolumen gespeicherte Sorptivmasse vernachlässigt werden kann. Die mittlere Beladung  $q_{\text{mittel},0}$  steht im Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration  $c_0$  und charakterisiert die Gesamtkapazität des Filters. Weitere verfahrenstechnische Parameter zur Kennzeichnung des Filterbetriebs sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

**Tab. 2.4:** Verfahrenstechnische Größen zur Beschreibung des Filterbetriebs

Parameter	Berechnung	Einheit
Filtergeschwindigkeit	$v_F = \frac{Q_F}{A_F}$	m/s
Effektive Aufenthaltszeit	$\tau = \frac{V_F \cdot \varepsilon}{Q_F}$	s
Durchsatz	$BV = \frac{V_L}{V_F}$	-

## 2.4 Elektrodialytische Verfahren zur Ionentrennung

### 2.4.1 Prinzip der Elektrodialyse

Die Elektrodialyse ist ein elektrochemisches Membrantrennverfahren zur selektiven Abtrennung von Ionen aus Lösungen. Im elektrischen Gleichspannungsfeld zwischen Kathode und Anode befindet sich eine alternierende Anordnung von Diluat-

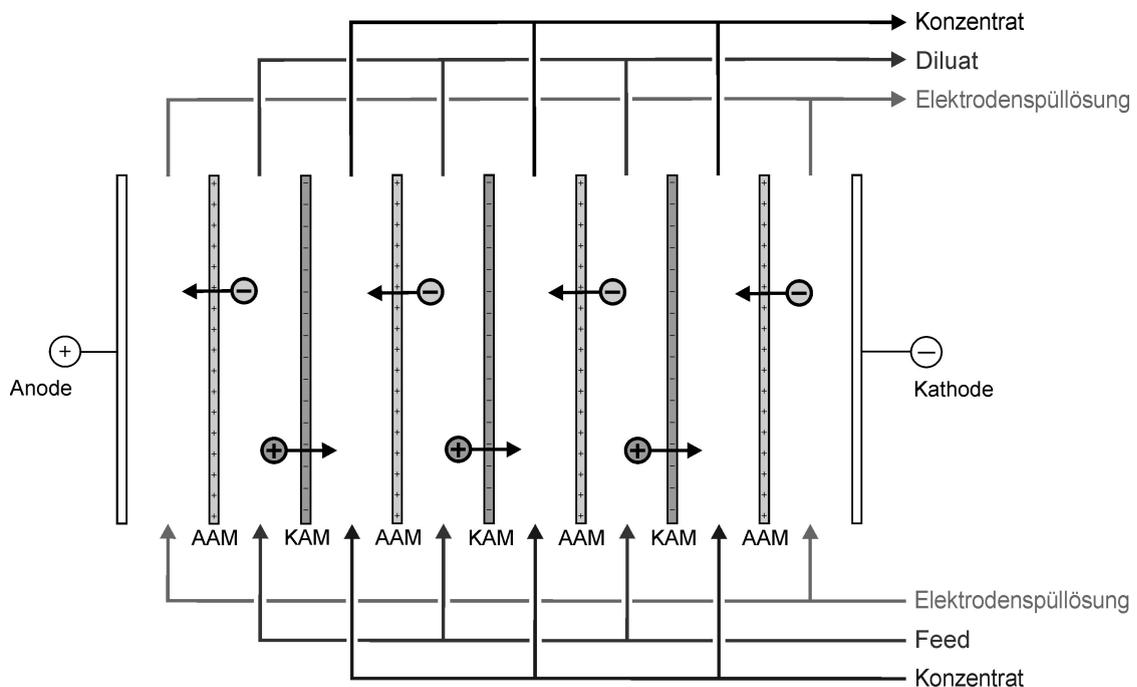
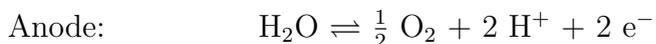


Abb. 2.10: Prinzip der Elektrodialyse

und Konzentratkammern, welche durch Ionenaustauschermembranen voneinander getrennt sind. Anionen passieren auf ihrem Weg in Richtung Anode Anionenaustauschermembranen (AAM) und Kationen auf ihrem Weg zur Kathode Kationenaustauschermembranen (KAM). Von Membranen mit gleichnamig geladenen Festionen werden Anionen respektive Kationen zurückgehalten (vgl. Abb. 2.10). An Kathode und Anode findet durch die Elektronenübertragung zwischen Ionen und Elektroden ein Ladungsträgerwechsel mittels chemischer Reaktion statt. Zum Abtransport der Elektrodengase Wasserstoff und Sauerstoff werden die Elektrodenkammern mit einer gesonderten Elektrolytlösung im Kreislauf gespült. Hierzu bietet sich eine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung an, da mit dieser eine unerwünschte Chlorbildung an der Anode vermieden werden kann (MELIN und RAUTENBACH, 2004). Die Elektrodenreaktionen lauten in diesem Fall (SHAFFER und MINTZ, 1980):



### 2.4.2 Ionenaustauschermembranen

Ionenaustauschermembranen bestehen aus einem Ionenaustauscherharz in Folienform. Bei Kationenaustauschermembranen sind am polymeren Trägergewebe negativ

geladene funktionelle Gruppen verankert. Anionenaustauschermembranen besitzen positive Festionen im Gerüstpolymer. Die Ladungen der Festionen werden von frei beweglichen Gegenionen mit entgegengesetzter Ladungspolarität ausgeglichen. Ionen mit gleicher elektrischer Ladung wie die Festionenladung werden als Coionen bezeichnet. Genau wie im Ionenaustauscher muss auch innerhalb der Ionenaustauschermembran Elektroneutralität herrschen. In der Porenflüssigkeit der Membrankanäle entspricht die Summe der Äquivalentkonzentrationen von Festionen und Coionen also der Äquivalentkonzentration an Gegenionen. Aus diesem Grund besteht in der Membran immer „ein der Ladung der Festionen entsprechender Überschuss der Gegenionen über die Coionen“ (SCHMIDT, 1965).

Bei Kontakt mit einer verdünnten Elektrolytlösung haben die beweglichen Gegenionen entsprechend dem Konzentrationsgradienten das Bestreben in Lösung zu gehen. Die sich hierbei an der Phasengrenze Lösung/Austauschermembran ausbildende elektrische Potenzialdifferenz (Donnan-Potenzial) wirkt der weiteren Diffusion der Ionen entgegen. Im elektrochemischen Gleichgewicht kommt es zum sogenannten Donnan-Ausschluss, bei dem Coionen am Eindringen in die Membran gehindert werden. Die Selektivität einer Ionenaustauschermembran beruht demnach auf einem Coionenausschluss aus der Membranphase. Steigt die Konzentration der angrenzenden Lösung, nimmt das Donnan-Potenzial und damit auch die Selektivität der Membran ab. In Abbildung 2.11 ist die Ionenverteilung sowie der Potenzialverlauf an der Phasengrenze Elektrolytlösung/Kationenaustauschermembran schematisch dargestellt. Für eine detaillierte Beschreibung des Stofftransportes in einer Ionenaustauschermembran und den angrenzenden Grenzschichten sei auf die Literatur verwiesen (KUPPINGER, 1997; STRATHMANN, 2004).

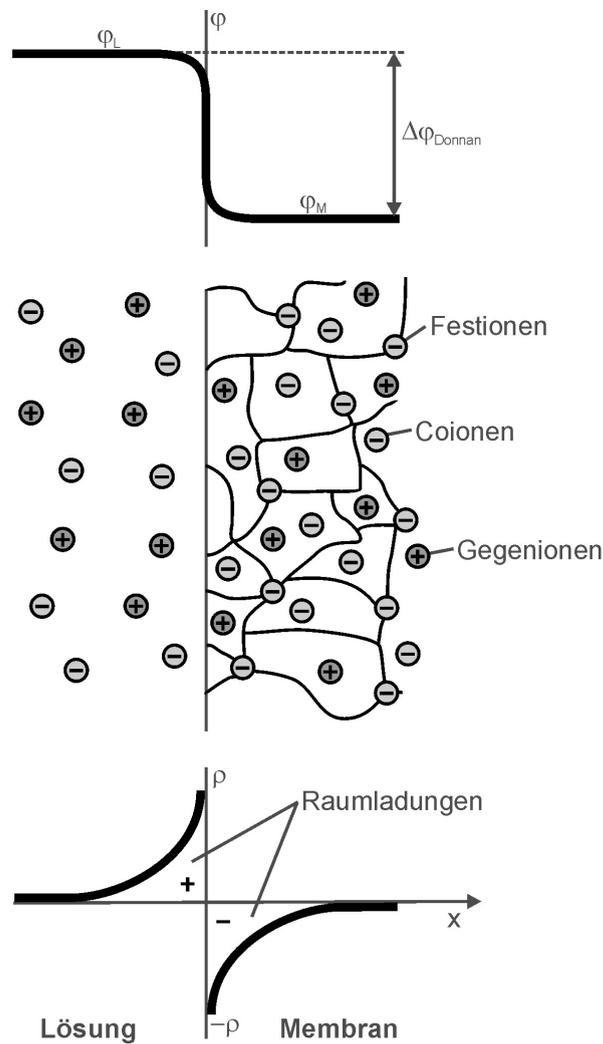
### 2.4.3 Grenzstromdichte

Die zum Stofftransport über eine Membran theoretisch benötigte Stromstärke  $I_{theor.}$  ergibt sich nach dem Faradayschen Gesetz zu:

$$I_{theor.} = z_i \cdot F \cdot \frac{dn_i}{dt} = i \cdot A \quad (2.16)$$

mit der elektrochemischen Wertigkeit  $z_i$ , der Faraday-Konstanten  $F$  ( $96.486 \text{ A} \cdot \text{s/mol}$ ), der Stoffmenge  $dn_i$  [mol], der Zeitdauer  $dt$  [h oder s], der elektrischen Stromdichte  $i$  [ $\text{mA/cm}^2$  oder  $\text{A/m}^2$ ] und der Fläche  $A$  [ $\text{m}^2$  oder  $\text{cm}^2$ ].

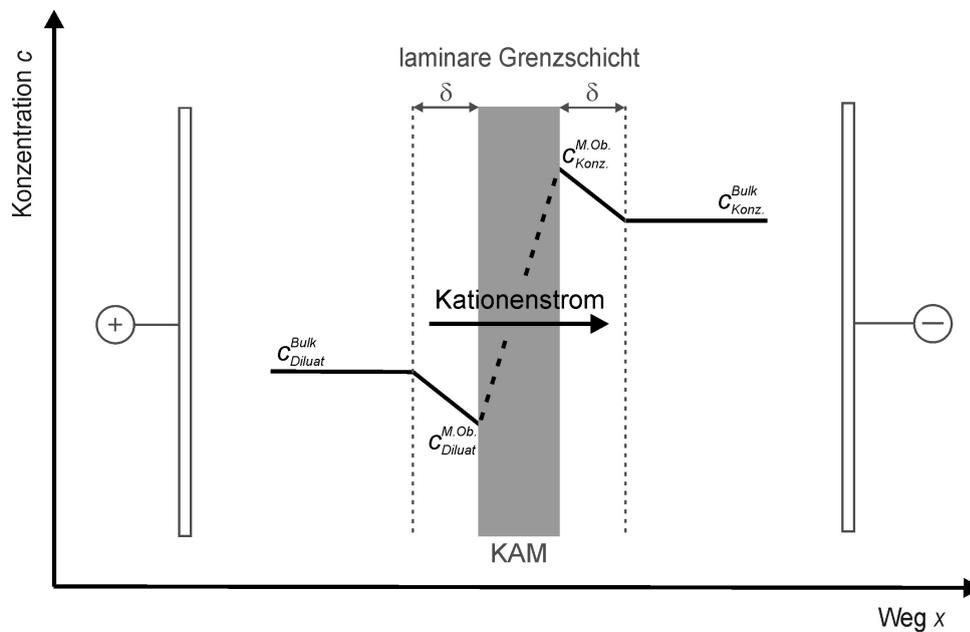
Zur Maximierung der Ionenabtrennung wird die Elektrodialyse daher möglichst bei



**Abb. 2.11:** Schematische Darstellung der Ionenverteilung und des Potenzialverlaufs zwischen einer Elektrolytlösung und einer Kationenaustauschermembran (nach SCHLÖGL, 1964)

hoher Stromdichte  $i$  betrieben. Beliebig erhöhen lässt sich die Stromdichte jedoch nur bis zum Erreichen der sogenannten Grenzstromdichte  $i_{\text{Grenz}}$ . Aufgrund der relativ hohen Gegenionenkonzentration in der Membran erfolgt dort der Ionentransport sehr viel schneller als in der angrenzenden laminaren Grenzschicht. Auf der Diluatseite kommt es dadurch zu einer Abnahme der Konzentration in der laminaren Grenzschicht an der Membran, während konzentrationsseitig eine Konzentrationsüberhöhung an der Membranoberfläche eintritt. Abbildung 2.12 zeigt schematisch die Konzentrationsverläufe an einer Kationenaustauschermembran im elektrischen Feld.

Dieses Phänomen der Konzentrationspolarisation wird bei der Elektrodialyse vor allem von der Konzentration im Diluat sowie der Grenzschichtdicke  $\delta$  beeinflusst.

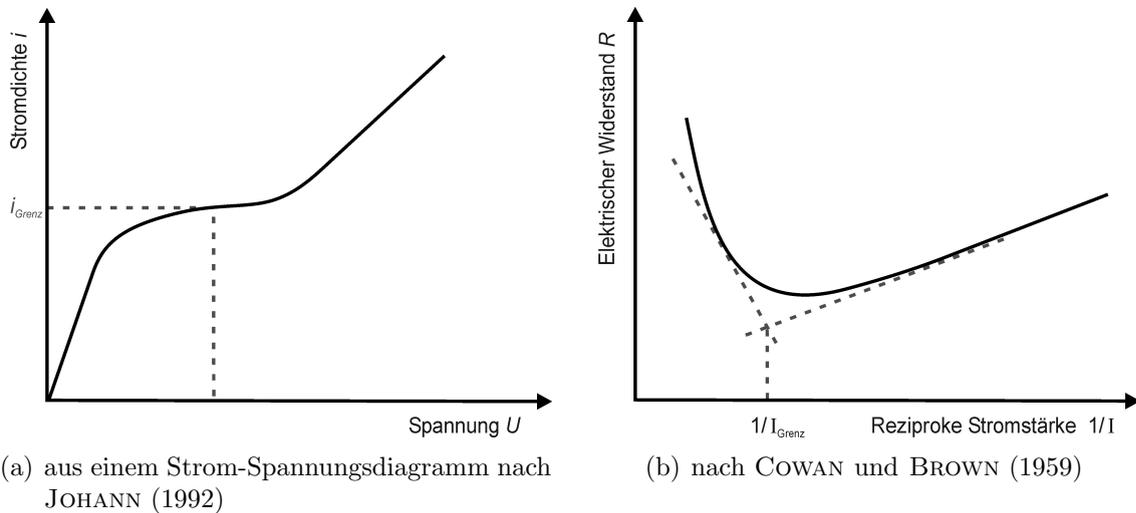


**Abb. 2.12:** Schematische Darstellung der Konzentrationspolarisation an der Oberfläche einer Kationenaustauschermembran bei angelegtem elektrischen Feld (nach RAPP, 2006; verändert)

Die Grenzstromdichte wird umso größer, je höher die Konzentration der zulaufenden Lösung und je kleiner die Dicke der Grenzschicht ist. Um die Grenzschichtdicke möglichst gering zu halten, ist die Elektrodialyse mit einer ausreichenden Überströmungsgeschwindigkeit zu betreiben (RAPP, 2006).

Ein Überschreiten der Grenzstromdichte wirkt sich negativ auf den Prozess der Elektrodialyse aus. Sinkt die Ionenkonzentration  $c^{M,ob}$  an der Membranoberfläche auf nahezu null ab, setzt bevorzugt an Anionenaustauschermembranen eine Wasserdissoziation ein. Der Ladungstransport wird vermehrt durch  $H^+$  und  $OH^-$ -Ionen übernommen. Dabei kann diluatseitig ein Absinken des pH-Wertes beobachtet werden. Im Konzentrat kommt es zu einer pH-Werterhöhung und gegebenenfalls zu Scalingerscheinungen durch Hydroxidbeläge.

Für den jeweiligen Anwendungsfall wird die Grenzstromdichte experimentell aus gemessenen Strom-Spannungskurven ermittelt. Bei konstanten Zulaufkonzentrationen im Konzentrat und Diluat wird die elektrische Spannung  $U$  kontinuierlich gesteigert und die resultierende Stromstärke  $I$  gemessen. Die Grenzstromdichte wird erreicht, wenn die Strom-Spannungskurve von einem linearen in einen gekrümmten Verlauf übergeht (vgl. Abb. 2.13(a)). Ist dieser Übergangsbereich nicht eindeutig bestimmbar, bietet sich die Methode nach COWAN und BROWN (1959) an. Hierbei wird der



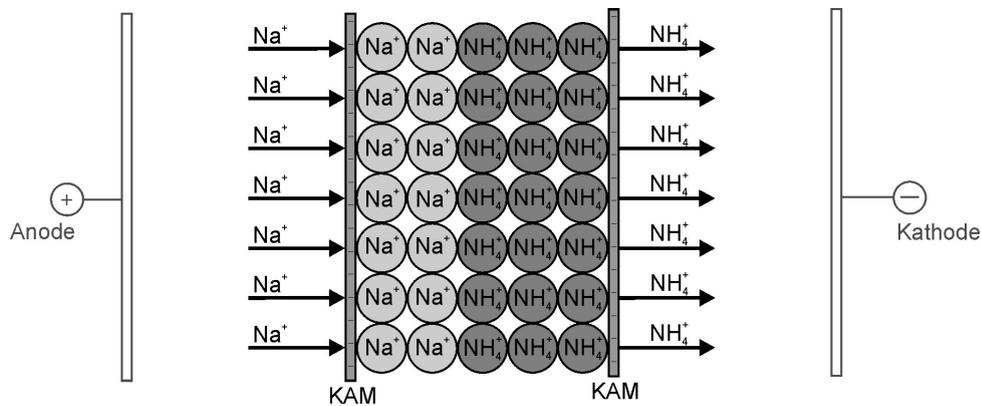
**Abb. 2.13:** Bestimmung der Grenzstromdichte

elektrische Widerstand  $R = U/I$  über der reziproken Stromstärke  $1/I$  aufgetragen und der Schnittpunkt der Asymptoten ermittelt (vgl. Abb. 2.13(b)).

#### 2.4.4 Elektrodialyseverfahren mit Ionenaustauschern

Bei der Kombination von Elektrodialyse und Ionenaustausch werden einzelne Kammern des modifizierten Moduls mit Ionenaustauschern bestückt. Vorteile der beiden Trennverfahren können dabei genutzt und Nachteile überwunden werden. So wird eine Selektivität in der elektrodialytischen Abtrennung ermöglicht, eine hohe Aufkonzentrierung kann gewährleistet und eine abwasserfreie Regeneration erreicht werden. Hierzu werden die Austauscherkammern mit der zu reinigenden Lösung durchströmt und der Austauscher beladen. Die Regeneration erfolgt periodisch oder simultan unter der treibenden Kraft eines elektrischen Feldes. Die Regenerationsfront liegt demnach senkrecht zur Beladungsrichtung.

In den letzten zwanzig Jahren wurden verschiedene Verfahrensvarianten dieser Hybridlösung entwickelt, teilweise bis zur kommerziellen Verbreitung (MINUTH, 1992). Der in dieser Arbeit gewählte Modulaufbau entspricht der von JOHANN (1992) zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration von Ionenaustauscherharzen eingesetzten Bauart. Von dieser abweichend wird in der nachfolgend betrachteten Anwendung anodenseitig vor der Ionenaustauscherkammer anstelle einer Säure eine Natriumsalzlösung dosiert. Die Natriumionen wandern im elektrischen Feld durch die Ionenaustauscherschüttung und ersetzen die auf dem Austauscher befindlichen Ionen. Diese werden anschließend in die Katholytkammer überführt und dort an-



**Abb. 2.14:** Schematische Darstellung des Verfahrensprinzips der elektrodialytischen Regeneration eines mit Ammoniumionen beladenen Ionenaustauschers (nach JOHANN, 1992; verändert)

gereichert. Die Natriumionen dienen daher als Regenerationsionen, die Konzentrationskammer hinter der Austauscherkammer zum Auffangen und Aufkonzentrieren der aus dem Feed entfernten Ammoniumionen (vgl. Abb. 2.14).

Der Stromtransport wird dabei zum einen in Form der Ionenströme durch die den Austauscher umgebende Flüssigkeit, zum anderen in Form der Ionenströme durch die Austauscherschüttung übernommen (JOHANN und EIGENBERGER, 1993). Ionenaustauscher können den elektrischen Strom in Form von Gegenionen übertragen. Im Zeolithgerüst hängt die Beweglichkeit der Gegenionen vorwiegend von der Kationengröße, der Porengröße und vor allem vom Wassergehalt ab (VUČELIĆ und JURANIĆ, 1976; KJÆR und SKOU, 1990).

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Charakterisierung des Schlammwassers

Das im Rahmen der Untersuchungen verwendete Schlammwasser fällt auf der Gemeinschaftskläranlage (GKA) Baden-Baden/Sinzheim als Filtratwasser aus der Kammerfilterpresse an. Die GKA Baden-Baden/Sinzheim besitzt eine Ausbaugröße von 200.000 Einwohnerwerten bzw. einen maximalen Trockenwetterzufluss von 38.800 m<sup>3</sup>/d. Der maximale Mischwasserzufluss liegt bei 1.300 l/s. Das Abwasser wird im konventionellen Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation biologisch gereinigt. Die Schlammbehandlung besteht aus einer Voreindickung, einer anaeroben Stabilisierung, einer Nacheindickung und einer abschließenden maschinellen Entwässerung mittels Kammerfilterpresse unter Zugabe von wasserlöslichen Polymeren zur chemischen Schlammkonditionierung. Eine detaillierte Charakterisierung des Schlammwassers findet sich in Tabelle 3.1.

**Tab. 3.1:** Beschaffenheit des Schlammwassers (Kammerfilterpressen-Filtrat der GKA Baden-Baden/Sinzheim)

Parameter	Einheit	Bereich	Parameter	Einheit	Bereich
pH		6,5 – 7,8 <sup>a</sup>	Ca <sup>2+</sup>	mg/l	195 – 347 <sup>b</sup>
LF	mS/cm	9,3 – 11,5 <sup>a</sup>	Mg <sup>2+</sup>	mg/l	49,5 – 275 <sup>b</sup>
TS	g/l	0,13 – 0,49 <sup>a</sup>	Cl <sup>-</sup>	mg/l	2.876 – 3.502 <sup>b</sup>
oTS	g/l	0,06 – 0,28 <sup>a</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	16,8 – 22,8 <sup>b</sup>
CSB	mg/l	345 – 452 <sup>a</sup>	Cu	μg/l	5,5 – 13,4 <sup>b</sup>
	mg/l	226 – 431 <sup>b</sup>	Cr	μg/l	< 10 <sup>b</sup>
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	441 – 939 <sup>b</sup>	Cd	μg/l	0,10 – 0,20 <sup>b</sup>
NO <sub>3</sub> -N	mg/l	0,17 – 1,00 <sup>b</sup>	Pb	μg/l	2,2 – 6,0 <sup>b</sup>
PO <sub>4</sub> -P	mg/l	0,37 – 0,55 <sup>b</sup>	Zn	mg/l	0,05 – 0,16 <sup>b</sup>
Na <sup>+</sup>	mg/l	195 – 282 <sup>b</sup>			
K <sup>+</sup>	mg/l	87,1 – 326 <sup>b</sup>			

<sup>a</sup>gemessen in der homogenisierten Probe

<sup>b</sup>gemessen in der filtrierten Probe

## 3.2 Charakterisierung des Sorbens

### 3.2.1 Mineralogische Untersuchungen

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (RDA) konnte ein allgemeiner Überblick über die Beschaffenheit des Mineralbestandes des Sorbens gewonnen werden. Dabei wird ein monochromatischer Röntgenstrahl auf das Probenmaterial gelenkt. Trifft die Strahlung auf Mineralflächen in einem geeigneten Reflexionswinkel, kommt es zur Beugung nach dem BRAGGSchen Gesetz

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (3.1)$$

mit einem ganzzahligen Wert  $n$ , der Wellenlänge der Röntgenstrahlen  $\lambda$  [Å], dem Gitterebenenabstand  $d$  [Å] und dem Beugungswinkel  $\Theta$  [°] (TUCKER, 1996). Aus den Beugungswinkeln lassen sich somit die mineralspezifischen Basisabstände  $d$  berechnen.

Die Röntgenbeugungsanalyse wurde mit einem SIEMENS D-5000-Diffraktometer durchgeführt. Das Anodenmaterial der Zielanode in der Röntgenröhre ist hier Kupfer. Durch Beschuss mit hochenergetischen Elektronen aus einer Glühkathode wird eine  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54051 Å erzeugt. Mit einem Detektor werden die gebeugten Röntgenstrahlen aufgezeichnet und in einem Röntgendiffraktogramm gegen den Beugungswinkel aufgetragen. Die Peakprofilanalyse erfolgte unter Verwendung der Software SIEMENS DIFFRAC PLUS und unter Zuhilfenahme entsprechender Datenbanken (<http://rruff.info>; <http://database.iem.ac.ru>). Zur Untersuchung der Mineralzusammensetzung der Sorbensprobe wurden getrocknete und kleiner 50 µm gemahlene Pulverpräparate in einem Winkelbereich von 3° - 63° ( $2\Theta$ ) geröntgt.

### 3.2.2 Bodenphysikalische und bodenchemische Untersuchungen

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) kennzeichnet die Summe der austauschbaren Kationen eines Sorptionsmittels. Für die Bestimmung der KAK wurde die Ammoniumacetatmethode herangezogen (ROWELL und BÖRSCH-SUPAN, 1997). Dabei wird zunächst 1 g einer bei 105 °C vorgetrockneten Probe (< 125 µm) in ein 50 ml Polyethylengefäß eingewogen, 30 ml einer 1 M-Ammoniumacetatlösung zugegeben, die Probe 30 min geschüttelt, 10 min bei 5.000  $U/\text{min}$  zentrifugiert und die überstehende Lösung aufgefangen. Diese Methode wird insgesamt dreimal durchgeführt. Anschließend wird die Probe viermal mit 30 ml Ethanol (80 %-ig) gewa-

schen. Der Überstand der ersten Waschung wird der aufgefangenen Ammoniumacetatlösung hinzugefügt, der Überstand der zweiten und dritten Waschung verworfen und der der vierten Waschung auf Ammoniumfreiheit überprüft. Im letzten Arbeitsschritt wird die Probe dreimal mit 30 ml einer 1 M-Kaliumchloridlösung versetzt, 30 min geschüttelt, zentrifugiert und die überstehende Lösung aufgefangen. In der aufgefangenen Ammoniumacetatlösung werden die verdrängten austauschbaren Kationen bestimmt, in der aufgefangenen Kaliumchloridlösung wiederum das rückgetauschte Ammonium, was der KAK entspricht. Die Messwerte werden in  $^{meq}/100g$  angegeben. Die beschriebene Versuchsdurchführung wurde bei UPMEIER (1996) entnommen.

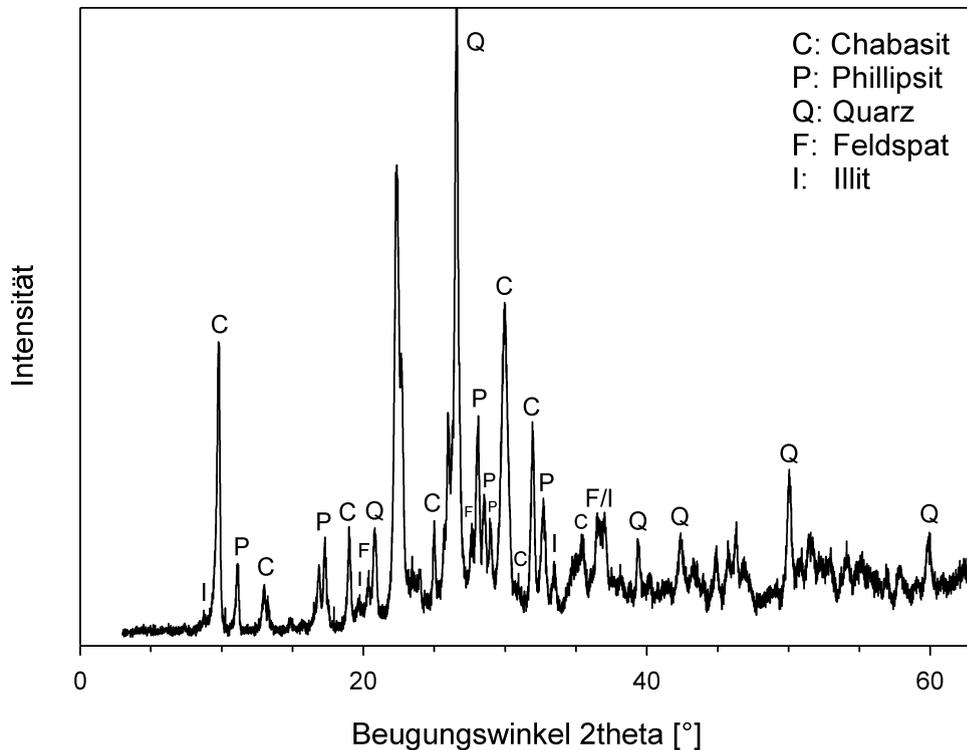
Partikelgrößenanalysen unterhalb  $400 \mu\text{m}$  wurden mittels Nassdispersion im Lasergranulometer CILAS 920 (Steuerung: GRANULOG, Version 4.36) durchgeführt. Durch Beleuchtung mit monochromem Laserlicht wird für jede Probe ein spezifisches Beugungsmuster erstellt. Mit Hilfe optischer Modelle (Fraunhofer-Näherung oder MIE-Theorie) wird das Streumuster ausgewertet und die Partikelgrößenverteilung bestimmt (ALLEN, 2003). Die Messung erfolgt zwischen  $0,3 - 400 \mu\text{m}$  in 30 Partikelgrößenklassen.

### 3.2.3 PC-Zeolith

Der in dieser Arbeit verwendete PC-ZEOLITH stammt aus Osteuropa wurde von der Firma ZEOLITH UMWELTECHNIK GMBH bezogen. Die Hauptbestandteile von PC-ZEOLITH sind die Minerale Phillipsit und Chabasit. Weitere Bestandteile sind Quarz, Feldspat und Illit (vgl. Abb. 3.1). Für die Untersuchungen wurde PC-ZEOLITH mit einem Backenbrecher zerkleinert und in einer Achatmühle gemahlen. Mittels Siebung durch einen aufeinander gesetzten Siebsatz wurden die vorhandenen Korngruppen getrennt. Für die Korngrößen  $63 \mu\text{m}$ ,  $125 \mu\text{m}$ ,  $250 \mu\text{m}$ ,  $500 \mu\text{m}$ ,  $1 \text{ mm}$  und  $2 \text{ mm}$  wurden Maschensiebe nach DIN-ISO-3310-1 verwendet.

Die Gerüststruktur von Phillipsit besteht aus Schichten von Vierer- und Achter-Ringen, die über Vierer-Ringe miteinander verknüpft sind. Dabei ergeben sich überschneidende Kanäle der a- und b-Achse (vgl. Abb. 3.2(c)). Die Kanäle besitzen zwei ausgewiesenen Plätze für austauschbare Extra-Gerüstkationen. Der erste Kationenplatz wird von  $\text{K}^+$ , der zweite hauptsächlich von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  besetzt (GUALTIERI et al., 2002).

Zwei vertikal miteinander verknüpfte Sechser-Ringe bilden die sekundäre Bauein-

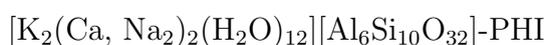


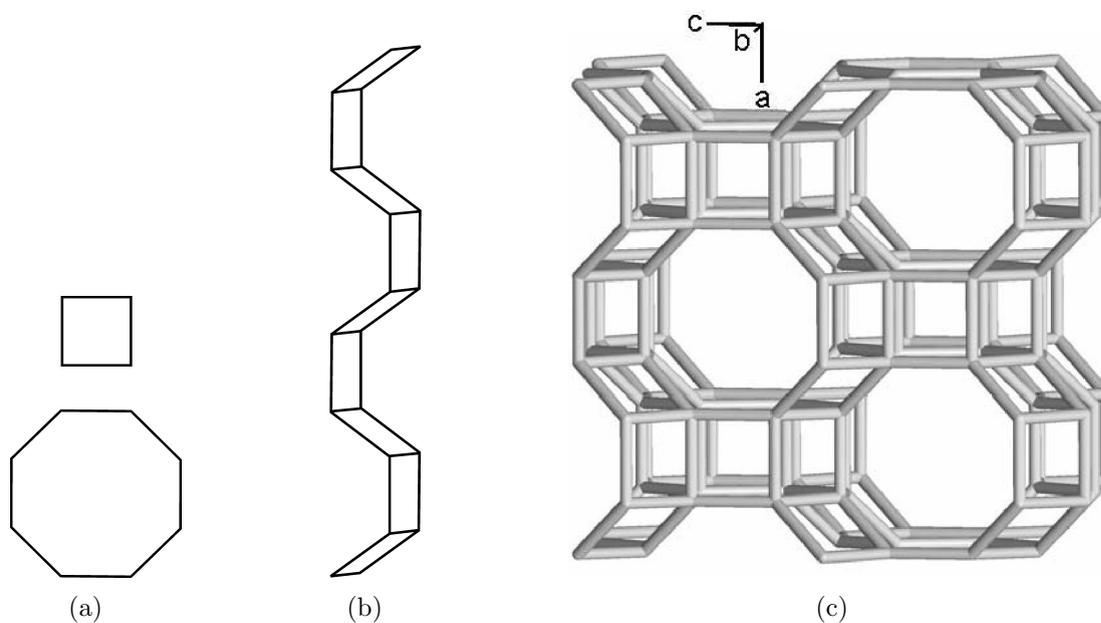
**Abb. 3.1:** Röntgendiffraktogramm des in dieser Arbeit verwendeten PC-ZEOLITHS (Pulverpräparat)

heit von Chabasit (vgl. Abb. 3.3(a)). Ihre Verknüpfung über Ketten aus Vierer- und Achter-Ringen formt das für Chabasit typische Element der Gerüststruktur, den langgestreckten Chabasit-Käfig, bestehend aus 2 Sechser-, 6 Achter- und 12 + 6 Vierer-Ringen (vgl. Abb. 3.3(c)). Extra-Gerüstkationen können im Chabasit-Käfig vier Kationenplätze einnehmen. Dabei sind die dominierenden Kationenarten  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ . Die Kationenverteilung bezüglich der Belegungspositionen variiert stark mit der Form des ausgetauschten Chabasits (GOTTARDI und GALLI, 1985).

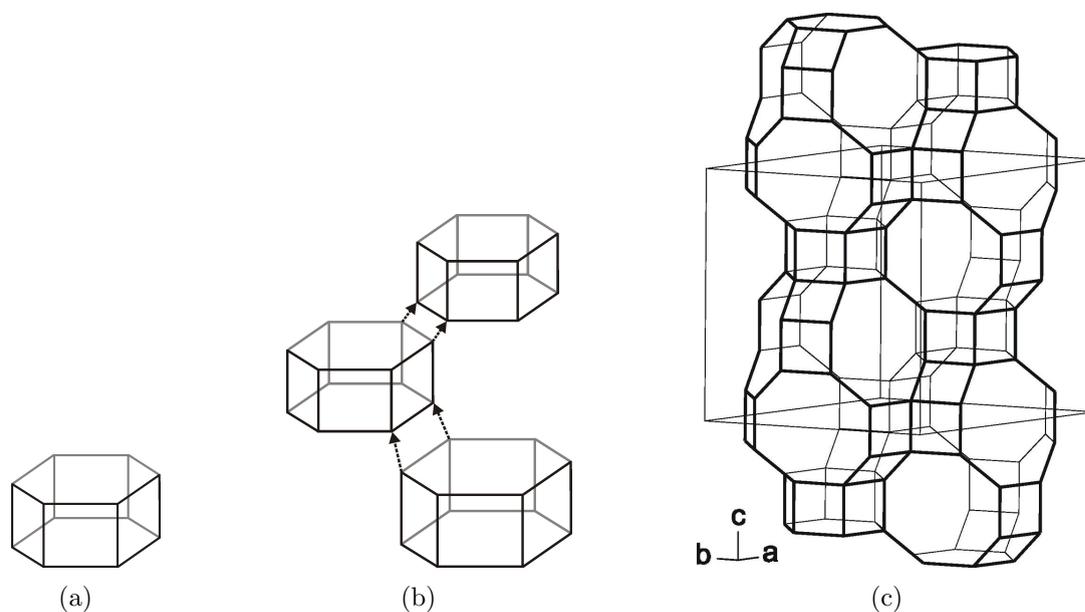
Die Achtringfenster bilden die größten Poreneingänge von Phillipsit und Chabasit. Beide Zeolithstrukturen gehören demnach zu den sogenannten Achtringzeolithen, die auch engporige Zeolithe genannt werden. Tabelle 3.2 enthält eine Übersicht über die entsprechenden Porenöffnungsweiten der beiden Zeolithstrukturen Phillipsit und Chabasit.

Für die Elementarzelle von Phillipsit geben BAERLOCHER et al. (2007) folgende idealisierte Formel an:





**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus von Phillipsit: (a) Sekundäre Baueinheiten nach BAERLOCHER et al. (2007), (b) Zusammengesetzte Kettenstruktur, (c) Gerüststruktur nach BAUR et al. (2006)



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus von Chabasit: (a) Sekundäre Baueinheit nach BAERLOCHER et al. (2007), (b) Zusammengesetzte Baueinheit nach GHOBARKAR (2003), (c) Gerüststruktur nach BAUR et al. (2000)

**Tab. 3.2:** Übersicht über die Gerüstdichten und Porensysteme der in dieser Arbeit eingesetzten Zeolithstrukturen (nach BAERLOCHER et al., 2007)

Zeolithstruktur	Gerüstdichte	Anzahl der poren- bildenden Tetraeder	Porenöffnungs- weite
Phillipsit (PHI)	$15,8 \text{ T}/1.000 \text{ \AA}^3$	8	$3,6 \times 3,6 \text{ \AA}$
		8	$3,0 \times 4,3 \text{ \AA}$
		8	$3,2 \times 3,3 \text{ \AA}$
Chabasit (CHA)	$14,6 \text{ T}/1.000 \text{ \AA}^3$	8	$3,8 \times 3,8 \text{ \AA}$

Das Si/Al-Verhältnis beträgt demnach für Phillipsit etwa 1,67. Die theoretische Kationenaustauschkapazität ergibt sich für Phillipsit mit Ammonium als betreffendes Kation zu:

84,46 mg/g bzw. 4,69 meq/g (wasserhaltig)

101,62 mg/g bzw. 5,65 meq/g (wasserfrei)

Die idealisierte Elementarzelle von Chabasit ist laut BAERLOCHER et al. (2007) wie folgt zusammengesetzt:



Das Si/Al-Verhältnis liegt damit für Chabasit etwa bei 2,0. Die theoretische  $\text{NH}_4^+$ -Austauschkapazität beläuft sich für Chabasit auf:

70,00 mg/g bzw. 3,89 meq/g (wasserhaltig)

91,30 mg/g bzw. 5,07 meq/g (wasserfrei)

Mit einer Probe der Korngruppe 63–125  $\mu\text{m}$  wurde in Doppelbestimmung die potentielle Kationenaustauschkapazität (KAK) des PC-ZEOLITHS ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die KAK liegt im Mittel bei hohen 150,1 meq/100g. Ähnliche Kationenaustauschkapazitäten von 131 – 157 meq/100g erzielte HUTTENLOCH (2002) mit ihren Zeolithen der Heulandit-Gruppe (Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith). Die theoretische Austauschkapazität von Phillipsit und Chabasit wird nicht erreicht, da nicht alle Belegungspositionen von Ammoniumionen besetzt werden können und sterische Effekte einen höheren Belegungsgrad verhindern (TOWNSEND und LOIZIDOU, 1984; JAMA und YÜCEL, 1989). Die Ursache

**Tab. 3.3:** Kationenaustauschkapazität und primäre Kationen von PC-ZEOLITH (alle Angaben in meq/100g)

Methode/Probe	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Summe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /KAK
Ammoniumacetatmethode						
PC-Zeolith	13,5	39,0	42,8	1,0	96,3	150,1

der schlechten Übereinstimmung zwischen der Summe der ausgetauschten Kationen und der rückgetauschten Ammoniummenge in Tabelle 3.3 konnte nicht abschließend geklärt werden. Die geforderte Ammoniumfreiheit der vierten Waschung mit Ethanol wurde eingehalten. Eine vermeintliche Überhöhung der KAK aufgrund unvollständiger Substitution der überschüssigen Ammoniumacetatlösung durch Ethanol kann demnach ausgeschlossen werden.

Eine vom Vertreiber zusammengestellte Auswahl weiterer Materialkennwerte von PC-ZEOLITH findet sich in Tabelle 3.4. Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von PC-ZEOLITH ist im Anhang zusammengestellt (vgl. Anhang A.1).

**Tab. 3.4:** Weitere Materialkennwerte von PC-ZEOLITH (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. ZEOLITH UMWELTECHNIK GMBH)

PC-Zeolith	
Spez. Gewicht	ca. 2,1 g/cm <sup>3</sup>
Schüttgewicht	0,7 – 1,05 g/cm <sup>3</sup>
Wassergehalt	ca. 7 %
Therm. Resistenz	ca. 350 °C
Adsorptionsselektivität	K <sup>+</sup> > Ag <sup>+</sup> > Rb <sup>+</sup> > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Pb <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>
Austauschkapazität	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : max. 195 meq/100g Total: 233 meq/100g

### 3.3 Durchführung der Batchversuche

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Ammonium an PC-ZEOLITH wurden statische Batchversuche bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Sorptivausgangskonzentration, Konkurrenzkationen, pH-Wert, Abwassertyp, Sorbenskorngröße, Zeit) durchgeführt. Dabei wurde die feste Phase (PC-ZEOLITH) mit der flüssigen Phase (wässrige Lösung mit bekannter Ionenkonzentration) für eine bestimmte Zeit durch Schütteln in Kontakt gebracht. Das Fest-Flüssig-Gemisch wurde

dafür in ein Polyethylenzentrifugengefäß (85 ml-Röhrchen, zylindrisch, mit Schraubverschluss, Fa. HETTICH) gegeben, auf einem Schütteltisch vom Typ GERHARDT RO 500 fixiert und in horizontaler Kreisbewegung ( $100 \text{ U}/\text{min}$ ) bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurde eine Phasentrennung mittels Zentrifugieren vorgenommen ( $10 \text{ min}$ ,  $5.000 \text{ U}/\text{min}$ , Zentrifuge: HETTICH UNIVERSAL 30 RF) und im Überstand die zu untersuchenden Parameter bestimmt.

Zur Charakterisierung des Sorptionsprozesses ist einerseits die Lage des Gleichgewichtes, andererseits die Kinetik des Austausches wichtig. Konzeptionell gliedern sich die Batchversuche daher in Untersuchungen zur Ermittlung der Sorptionsgleichgewichte und in zeitabhängige Sorptionsuntersuchungen.

Die statischen Batchversuche zur Ermittlung der Sorptionsgleichgewichte und zur Aufnahme der Sorptionsisothermen unterscheiden sich in Versuchsreihen mit Modellabwässern und Versuchsreihen mit realen Schlammwässern. In Modelllösungen wurde die Gleichgewichtslage abhängig der Sorptivausgangskonzentration, in Anwesenheit konkurrierender Kationen und unter Variation des pH-Wertes untersucht. Die Untersuchungen in Schlammwässern erfolgten in Abhängigkeit der Sorbensmenge und der Sorbenskorngroße. Weiterhin wurde in Schlammwässern mittels zeitabhängiger Sorptionsuntersuchung die Kinetik der Sorption unter Variation der Sorbensmenge betrachtet.

#### **Flüssigphase:**

Durch die Verwendung von Modellabwässern wurden die Versuchsbedingungen im Batchbetrieb zunächst im Hinblick auf die Zusammensetzung des Abwassers konstant gehalten. Als Modelllösungen wurden Ammoniumacetatlösungen mit  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen von  $50 - 3.600 \text{ mg/l}$  angesetzt. Als reales Abwasser wurde filtriertes Schlammwasser eingesetzt (vgl. Kapitel 3.1). Als Regeneriermittel wurden Natriumchlorid- und Natriumhydroxidlösungen mit  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen von  $0,02 - 25,0 \text{ g/l}$  und pH-Werten von  $7,0 - 13,6$  verwendet.

#### **Festphase:**

Als Sorbens wurden verschiedene Einwaagemengen ( $m = 0,1 - 4,0 \text{ g}$ ) verschiedener Kornfraktionen von PC-ZEOLITH eingesetzt.

#### **Versuchsdurchführung:**

Die Sorptionsgleichgewichte wurden nach der Schüttelmethode aufgenommen. Zur Untersuchung der Gleichgewichtslage der Beladung wurden  $0,5 \text{ g}$  PC-ZEOLITH der Kornfraktion  $63 - 125 \mu\text{m}$  eingewogen,  $50 \text{ ml}$  der entsprechenden Modelllösung ( $c_0 =$

50 – 3.600 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ) hinzugefügt und 1 h bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Zusätzlich erfolgten pH-abhängige Gleichgewichtsuntersuchungen. Für die Modelllösung ( $c_0 = 500 \text{ mg/l NH}_4^+$ ) wurde das Sorptionsgleichgewicht in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $4,0 \leq \text{pH} \leq 9,5$ ) ermittelt. Der pH-Wert wurde mit Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) oder Ammoniakwasser ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) eingestellt. Eine Beeinträchtigung durch konkurrierende Sorption von möglichen Konkurrenzkationen konnte damit ausgeschlossen werden. Deren Einfluss wurde in der Folge für die Kationen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}^+$  quantifiziert. In vier Modelllösungen ( $c_0 = 50, 250, 500, 1.000 \text{ mg/l NH}_4^+$ ) wurde jeweils eine Konkurrenzkationenkonzentration von 200 mg/l zudosiert und die Auswirkung auf das binäre System Ammonium/PC-ZEOLITH ermittelt.

In Schlammwässern erfolgte die Ermittlung der Sorptionsgleichgewichte zunächst unter Variation der Sorbensmenge. Die Einwaagemengen variierten dabei von 0,1 g bis 5,0 g PC-ZEOLITH. Zusätzlich wurde der Einfluss der Sorbens Korngröße auf das Sorptionsverhalten in Schlammwässern untersucht. Für die Kornfraktionen  $< 63 \mu\text{m}$ ,  $63 - 125 \mu\text{m}$ ,  $125 - 250 \mu\text{m}$ ,  $250 - 500 \mu\text{m}$ ,  $500 - 1.000 \mu\text{m}$  und  $> 1.000 \mu\text{m}$  wurde das Sorptionsgleichgewicht ermittelt.

Zur Untersuchung der Gleichgewichtslage der Regeneration wurden zunächst 0,5 g PC-ZEOLITH mit einer Modelllösung ( $c_0 = 500 \text{ mg/l NH}_4^+$ ) ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde die Probe mit NaCl- bzw. NaOH-Lösung eluiert. Dafür wurde sie in ein Zentrifugenröhrchen gegeben, mit 50 ml der entsprechenden Regenerierlösung versetzt und 1 h bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt.

Die zeitabhängigen Batchversuche erfolgten ebenfalls in Form von Schüttelversuchen. Zur Untersuchung der Sorptionskinetik in Schlammwässern wurde über eine Zeitspanne von 1 min bis 6 h geschüttelt. Zeitabhängige Batchversuche wurden für die zwei Sorbensmengen  $m_1 = 0,25 \text{ g}$  und  $m_2 = 2,0 \text{ g}$  realisiert.

Zur Untersuchung der Kinetik der Regeneration wurden zunächst 0,5 g PC-ZEOLITH mit einer Modelllösung ( $c_0 = 500 \text{ mg/l NH}_4^+$ ) ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde die Probe mit NaCl-Lösung eluiert. Dafür wurde sie in ein Zentrifugenröhrchen gegeben, mit 50 ml der entsprechenden Regenerierlösung versetzt und 10 min bis 180 min geschüttelt. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Versuchsreihen wurde jeder zeitabhängige Batchversuch mindestens als Dreifachbestimmung durchgeführt.

**Versuchsauswertung:**

Die Beladung des Austauschers wurde aus der Gleichgewichtskonzentration über eine Massenbilanz nach Gleichung 2.5 berechnet. An die experimentell ermittelten Gleichgewichtsdaten wurde das Isothermenmodell von Langmuir angepasst. Da die Isothermen einen weiten Konzentrationsbereich beschreiben, wurde dafür eine nicht-lineare Regression gewählt. Mit dieser wird verhindert, dass Gleichgewichtsdaten bestimmter Konzentrationsbereiche stärker gewichtet werden (SONTHEIMER et al., 1985). Die Anpassung wurde mit Hilfe des Isotherm-Fitting-Tools ISOFIT (Version 1.2) umgesetzt (MATOTT, 2008). Zur Minimierung der Abweichungen von Modell- und Messwerten führt ISOFIT ein Weighted-Least-Squares-Fitting durch. Die Zielfunktion lautet demnach:

$$\Phi = \text{WSSE} = \sum_{i=1}^m [w_i \cdot (q_{i,mod.} - q_{i,exp.})]^2 \quad (3.2)$$

mit der Summe der gewichteten Abweichungsquadrate  $\Phi$  (WSSE), der Anzahl der gemessenen Werte  $m$ , den Wichtungsfaktoren  $w_i$ , den simulierten Beladungen  $q_{i,mod.}$  und den gemessenen Beladungen  $q_{i,exp.}$ . Für alle  $m$  Abweichungsquadrate wurde der Wichtungsfaktor  $w_i$  gleich 1,00 gesetzt.

ISOFIT verwendet zur Lösung eine hybride Optimierungsmethode, die einen Partikel-Schwarm Algorithmus (PSA) mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquardt Algorithmus kombiniert (MATOTT, 2008). Im Vergleich zum Solver-Modul von MS OFFICE EXCEL weisen MATOTT und RABIDEAU (2008) mit ISOFIT gleich gute und bessere Isothermenanpassungen nach.

Zur Berechnung der Differenz zwischen Mess- und Modellwerten zieht ISOFIT den Korrelationskoeffizienten  $R_y$  nach COOLEY und NAFF (1990) heran:

$$R_y = \frac{\sum_{i=1}^m (w_i \cdot q_{i,exp.} - \overline{q_{exp.}})(w_i \cdot q_{i,mod.} - \overline{q_{mod.}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (w_i \cdot q_{i,exp.} - \overline{q_{exp.}})^2 \sum_{i=1}^m (w_i \cdot q_{i,mod.} - \overline{q_{mod.}})^2}} \quad (3.3)$$

mit dem Mittelwert der gemessenen Beladungen  $\overline{q_{exp.}}$  und dem Mittelwert der simulierten Beladungen  $\overline{q_{mod.}}$ .  $R_y$  ist ein berechenbares Maß für die Abweichung der Stichprobenwerte  $q_{i,exp.}$  vom Stichprobenmodell. COOLEY und NAFF (1990) empfehlen als Kriterium für einen guten Fit Korrelationen von  $R_y > 0,90$ .

Der Standardfehler  $s$  der Regression ist eine Abschätzung der Streuung der Stichprobenwerte  $q_{i,exp}$  um die Vorhersagen des Populationsmodells. Die Formel lautet nach DRAPER und SMITH (1998):

$$s = \sqrt{\frac{\Phi}{m - p}} \quad (3.4)$$

mit der Anzahl der Isothermenparameter  $p$ .

Die Auswahl des am besten zu den Daten passenden Modells kann anhand verschiedener Informationskriterien durchgeführt werden. MATOTT und RABIDEAU (2008) ernennen das korrigierte Akaike Informationskriterium (AICc), die für kleine Datensätze von SUGIURA (1978) korrigierte Version des Akaike Informationskriteriums (AIC), zur adäquaten Methode für die Modellselektion beim Isotherm-Fitting:

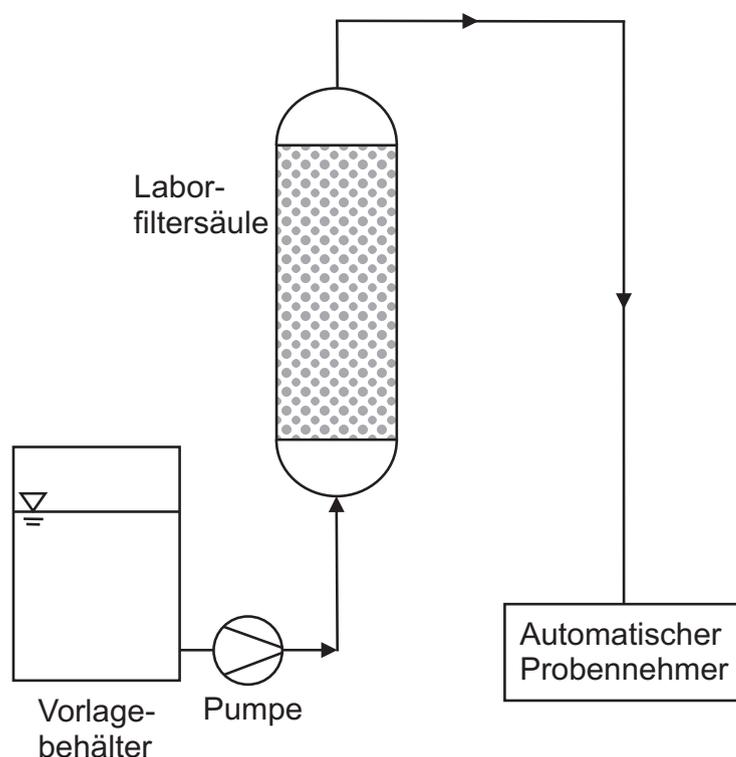
$$\text{AICc} = m \cdot \ln\left(\frac{\text{WSSE}}{m}\right) + 2 \cdot (p + 1) + \left(\frac{2 \cdot (p + 1) \cdot (p + 2)}{m - p - 2}\right) \quad (3.5)$$

Das Modell mit dem niedrigerem AICc-Kriterium kann als das günstigere ausgewählt werden.

Zur Auswertung der zeitabhängigen Sorptionsuntersuchungen wurde zu jeder Zeitstützstelle die entsprechende Beladung über eine Massenbilanz nach Gleichung 2.5 berechnet. Eine mathematische Beschreibung der experimentell ermittelten zeitlichen Verläufe der Sorption war jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

### 3.4 Durchführung der Filterversuche

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Ammonium an PC-ZEOLITH im Festbett wurden Filterversuche bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Sorbenkorngröße, Durchsatz, Abwassertyp) durchgeführt. Dafür wurde eine bestimmte Sorbensmenge  $m$  in eine Laborfiltersäule (ECO15/450M3V; Material: Glas; Fa. KRONLAB) mit einem Durchmesser von 1,5 cm und einer variablen Bettlänge von 21 – 45 cm eingefüllt. Aus einem Vorlagebehälter mit einem Fassungsvermögen von 20 L wurde das Rohwasser mittels Präzisionspumpe (PD 5201; Fa. HEIDOLPH) im Aufstrom durch die Filtersäule gepumpt. Am Filteraustritt wurde der Volumenstrom  $Q_F$  kontinuierlich gemessen und falls notwendig am Säuleneingang in Abhängigkeit der Pumpendrehzahl korrigiert. Über einen automatischen Probennehmer (FRAC-100; Fa. PHARMACIA FINE CHEMICALS) wurden in vorgegebenen Zeitabständen



**Abb. 3.4:** Schematischer Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung der Filterversuche

Proben gezogen und die Kationenkonzentrationen im Ablauf gemessen. Das Fließbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

#### **Flüssigphase:**

Die Untersuchungen zur Filterdynamik unterscheiden sich in Versuchsreihen mit Modellabwässern und Versuchsreihen mit realen Schlammwässern. Als Modelllösung wurde eine Ammoniumacetatlösung mit einer  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration von  $\sim 1.000 \text{ mg/l}$  angesetzt. Als reales Abwasser wurde filtriertes Schlammwasser eingesetzt (vgl. Kapitel 3.1). Eine 1-molare Natriumchloridlösung wurde als Regenerationsmittel verwendet. Für beide Versuchsreihen erfolgte die Charakterisierung der Festbetsorption in Abhängigkeit der Sorbenskorngöße und unter Variation der Durchsatzrate.

#### **Festphase:**

Als Sorbens wurde PC-ZEOLITH der Kornfraktionen  $125\text{--}250 \mu\text{m}$  und  $500\text{--}1.000 \mu\text{m}$  eingesetzt.

#### **Versuchsdurchführung:**

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens im Festbett wurde ein Bettvolumen von  $38,17 \text{ ml}$  (Bettlänge:  $21,6 \text{ cm}$ ) in die Laborfiltersäule eingebracht. Dabei sitzen die gesinterten Glasfritten (Porosität:  $16\text{--}40 \mu\text{m}$ ) am Säulenein- und -auslauf direkt auf

der Probe. Eine gleichmäßige Anströmung des Festbetts konnte somit gewährleistet werden.

Die Beladung des Filters erfolgte bei Volumenströmen von 5 und 10 Bettvolumina pro Stunde ( $BV/h$ ). Das Bettvolumen  $BV$  beschreibt das durchgesetzte Volumen  $V_L$  als Vielfaches des Schüttvolumens  $V_F$  (vgl. Tabelle 2.4). Im Anschluss an die Beladungsversuche mit Schlammwasser wurden in den Säulen die Regenerationsversuche durchgeführt. Im Vorfeld der Regeneration wurde der Filter bei hoher Filtergeschwindigkeit ( $50 BV/h$ ) mit destilliertem Wasser gespült. Die Regeneration erfolgte im Gleichstrom von unten nach oben bei einem Volumenstrom von  $3 BV/h$ . Mit diesem geringen Durchfluss konnte das Durchsatzvolumen an Regenerationsmittel möglichst gering gehalten und die effektive Aufenthaltszeit im Festbett erhöht werden. Durchsatzraten von  $< 2,7 BV/h$  waren wegen des geringen Bettvolumens aus technischen Gründen nicht realisierbar. Bei den Untersuchungen zum Sorptionsverhalten im Festbett wurden jeweils mindestens zwei unabhängige, parallele Filterexperimente durchgeführt.

Im Anschluss einer Filterversuchsreihe wurde der Hohlraumvolumenanteil  $\varepsilon$  der Schüttung bestimmt. Dafür wurde die flüssigkeitsgesättigte Partikelpackung aus der Filtersäule entnommen und im Wärmeschrank bei  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  getrocknet. Mit der Kenntnis des Filtervolumens  $V_F$  und der Gewichtsänderung vor und nach der Trocknung konnte der Anteil des Hohlraumvolumens  $\varepsilon$  berechnet werden. Mit dem Hohlraumvolumenanteil  $\varepsilon$  wurde dann die effektive Aufenthaltszeit  $\tau$  gemäß der Gleichung aus Tabelle 2.4 bestimmt.

#### **Versuchsauswertung:**

Durch Integration der Durchbruchkurve wurde die mittlere Beladung des Ionenaustauschers PC-ZEOLITH bestimmt. Mit dem Softwarepaket TABLECURVE 2D (Version 5.01) wurden dafür die Verläufe der experimentell aufgenommenen Ablaufkonzentrationen  $c_a(t_F)$  aus den Filterversuchen funktional beschrieben und das Integral in Gleichung 2.15 berechnet. Für jede Filterbetriebszeit  $t_F$  konnte damit die zugehörige mittlere Beladung  $q_{\text{mittel}}$  bestimmt werden.

Während eines Regenerationsversuches konnten die mittleren Restbeladungen des Ionenaustauschers auf gleiche Weise ermittelt werden. Auch hier wurden die Konzentrationsverläufe am Filterende mit TABLECURVE 2D funktional über die Zeit  $t_F$  beschrieben und integriert. Mit Gleichung 2.15 konnte für jede Zeitstützstelle

die mittlere Entladung und damit die zugehörige mittlere Restbeladung  $q_{\text{mittel},i}$  bestimmt werden.

## 3.5 Durchführung der Versuche zur elektrodialytischen Regeneration

### 3.5.1 Versuchsanlagen

Die elektrodialytische Regeneration von Ionenaustauschern stellt ein Hybridverfahren aus Ionenaustausch und Elektrodialyse dar. Der Ionenaustauscher wird dafür in modifizierte Kammern eines Elektrodialysemoduls gegeben. Im elektrischen Feld wandern Ionen aus den Anolytkammern durch die Ionenaustauscherschüttungen und ersetzen die auf dem Austauscher befindlichen Ionen. Diese werden anschließend in die Katholytkammern überführt und dort angereichert.

Die experimentellen Untersuchungen zur elektrodialytischen Regenerierbarkeit von PC-ZEOLITHEN erfolgten in Elektrodialysemodulen mit einer Ionenaustauscherkammer. Hierfür wurde ein Laborprototyp und eine halbtechnische Versuchsanlage nach dem in Abbildung 3.5 dargestellten Schema konstruiert und betrieben. Der Prototyp besitzt eine effektive Membranfläche von  $72 \text{ cm}^2$  und eine Entsalzungslänge von

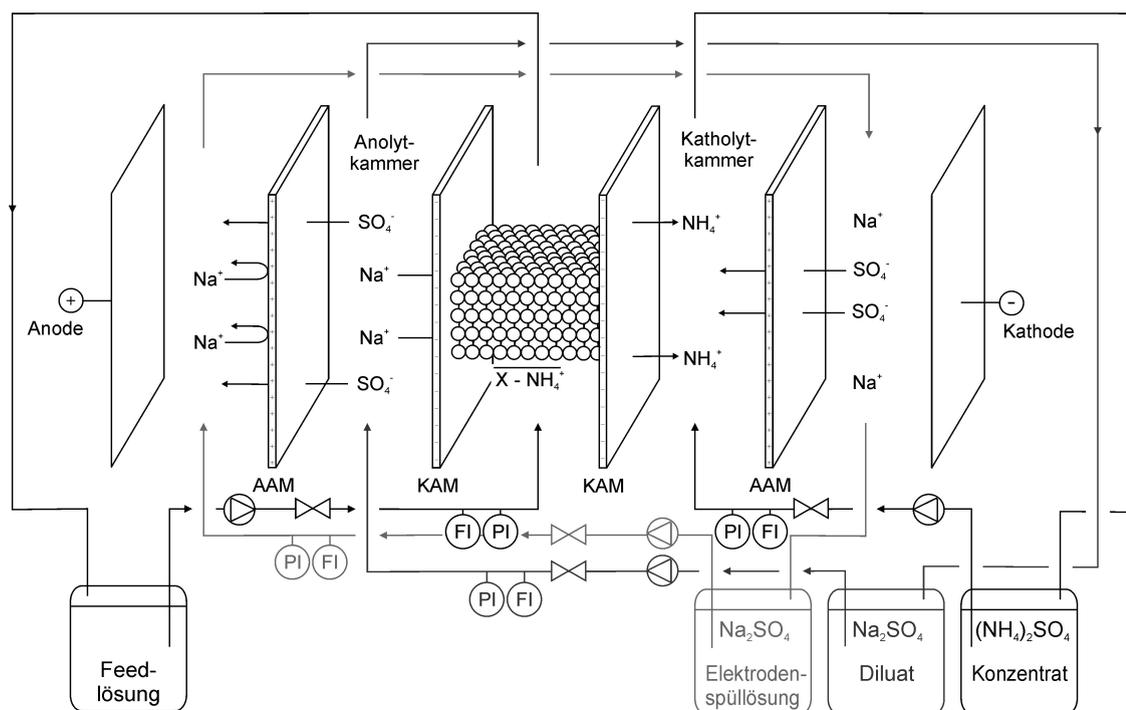


Abb. 3.5: Schema der Versuchsanlagen zur elektrodialytischen Regeneration

8,5 cm. Die halbtechnische Versuchsanlage hat eine effektive Membranfläche von  $192\text{ cm}^2$  und eine Entsalzungslänge von 31 cm. Weitere Parameter der beiden Versuchsanlagen finden sich in Anhang A.2. Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 zeigen fotografische Aufnahmen der Versuchsanlagen.

Der zu regenerierende PC-ZEOLITH sitzt im Elektrodialysemodul in der mittleren Kammer, welche durch zwei Kationenaustauschermembranen begrenzt wird. Neben der Ionenaustauscherkammer befindet sich anodenseitig die Anolytkammer und kathodenseitig die Konzentratkammer. Beide Kammern sind durch Anionenaustauschermembranen von den Elektrodenkammern an den Enden des Moduls abgetrennt. Die Versuche wurden im diskontinuierlichen Batchprozess durchgeführt. Mittels Zirkulationspumpen werden die Lösungen aus den Vorlagebehältern in die Zelle gefördert und im Kreislauf geführt bis eine gewünschte Endkonzentration erreicht ist. Die Anolytkammer wird mit einer Natriumsulfatlösung ( $c_{0,t=0} = 0,1\text{ mol/l}$ ) durchströmt. Als Elektrolyt wird im Konzentratkreis eine Ammoniumsulfatlösung ( $c_{0,t=0} = 1\text{ g/l NH}_4^+$ ) eingesetzt. Die Elektrodenkammern sind miteinander verbunden und werden mit einer Natriumsulfatlösung ( $c_{0,t=0} = 0,1\text{ mol/l}$ ) zur Elektrodenspülung aus einer gemeinsamen Vorlage beschickt.

Alle Kompartimente sind mit Druck- und Durchflussmessung, sowie mit Durchflussregelventil ausgestattet. Der Elektrodialysestack ist mit Ionenaustauschermembranen der Firma PCA GMBH bestückt. Nähere Angaben zu den eingesetzten Anionen- und Kationenaustauschermembranen sind in Anhang A.3 zusammengestellt. Als Elektroden kommen eine Titananode mit einer elektrokatalytisch aktiven Platin-Iridium-Legierung und eine V4A-Stahlkathode zum Einsatz. Die Stromversorgung erfolgt über einen steuerbaren, spannungsgeregelten Gleichrichter, an dem Stromstärke und Spannung kontinuierlich erfasst werden. Weiterhin werden in allen Kreisläufen kontinuierlich pH, Leitfähigkeit und Temperatur gemessen. Im Rahmen einer Beprobungsserie werden alle Kompartimente beprobt. Dabei werden alle wichtigen Anionen- und Kationenkonzentrationen bestimmt. Zur Überprüfung der Produktqualität wird im Konzentratkreis die Konzentration der Schwermetalle Blei, Kupfer, Zink und Cadmium ermittelt.

Die Zeolithkammer besitzt neben den Öffnungen für Zulauf und Ablauf zusätzliche Bohrungen, um PC-ZEOLITH in die zusammengebaute Elektrodialysezelle einfüllen zu können. Für die Befüllung wird Zeolith in einer Vorlage fluidisiert und von oben in die Kammer gespült. Gesinterte Polyethylen-Filter im Zulauf und Ablauf der

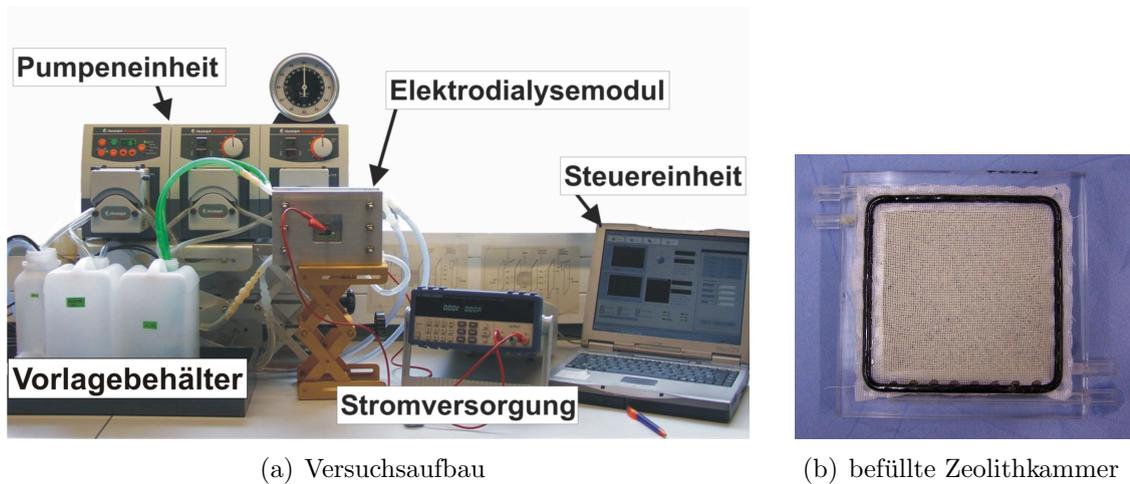


Abb. 3.6: Laborprototypanlage zur elektrodialytischen Regeneration

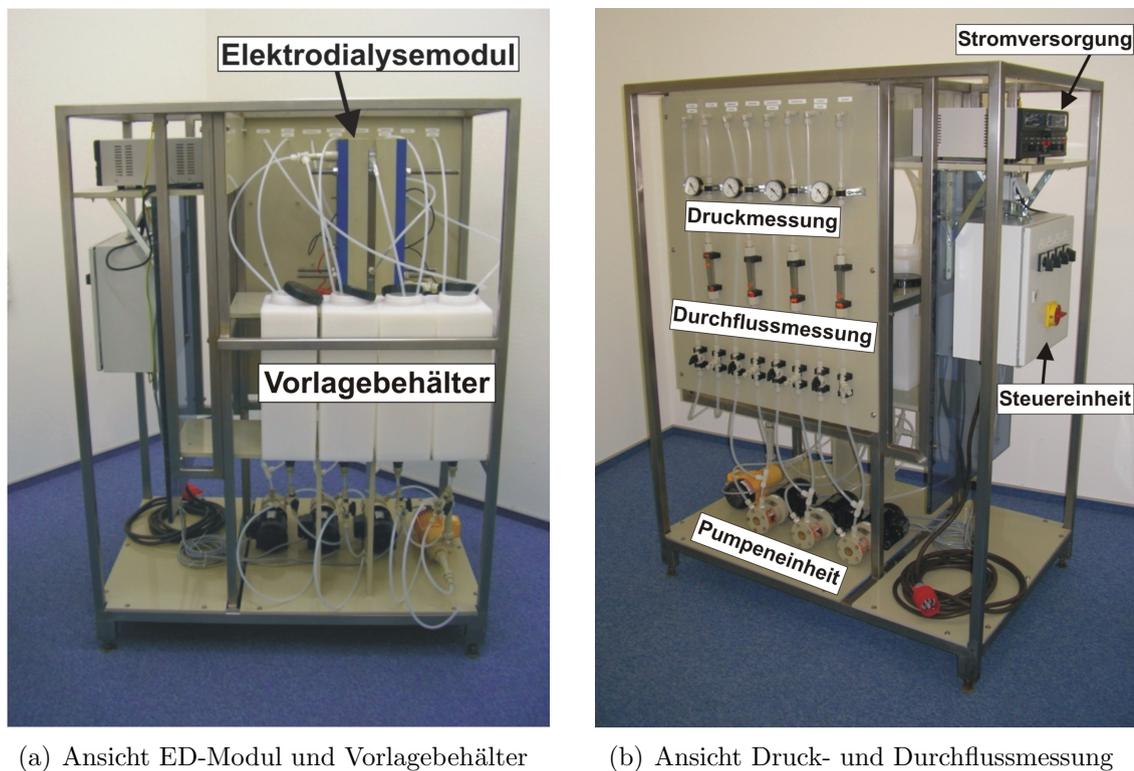
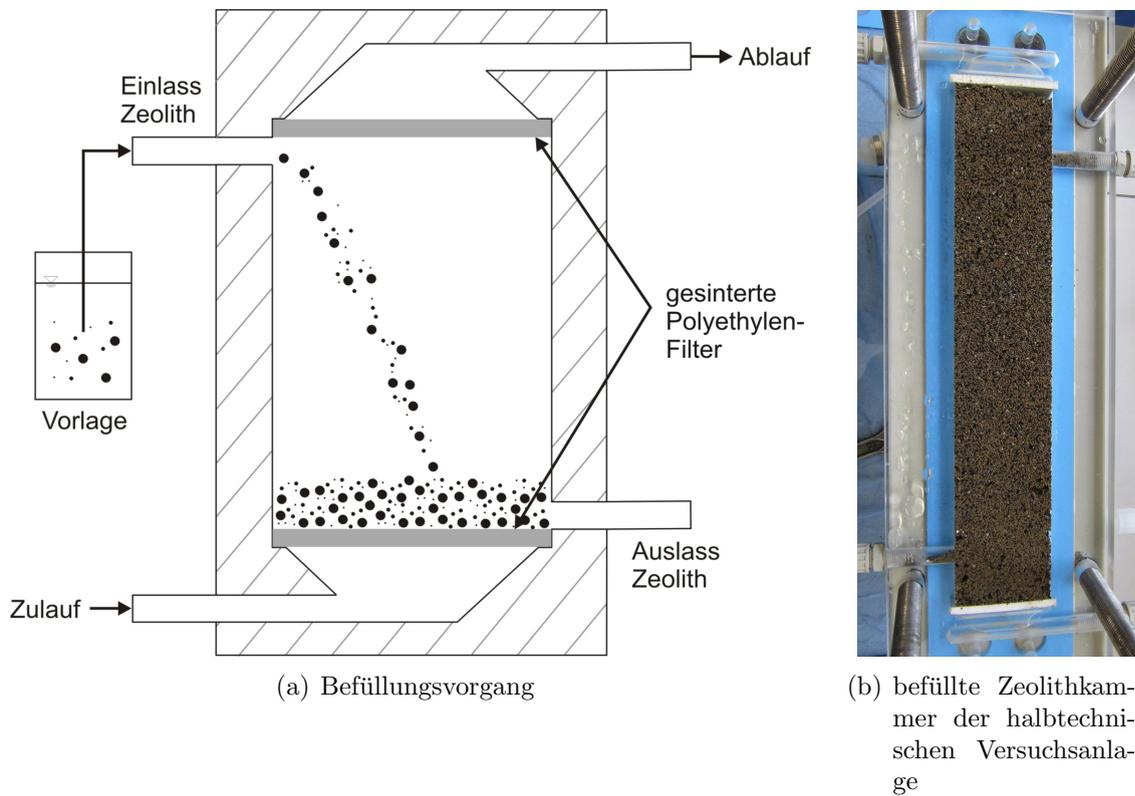


Abb. 3.7: Halbtechnische Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration



**Abb. 3.8:** Befüllung der Ionenaustauscherkammer

Kammer verhindern ein Herausspülen des Ionenaustauschermaterials (vgl. Abb. 3.8). Ein gleichmäßiges und vollständiges Befüllen der Kammer konnte mit der gewählten Art des Befüllens gewährleistet werden.

### 3.5.2 Bestimmung der Grenzstromdichte

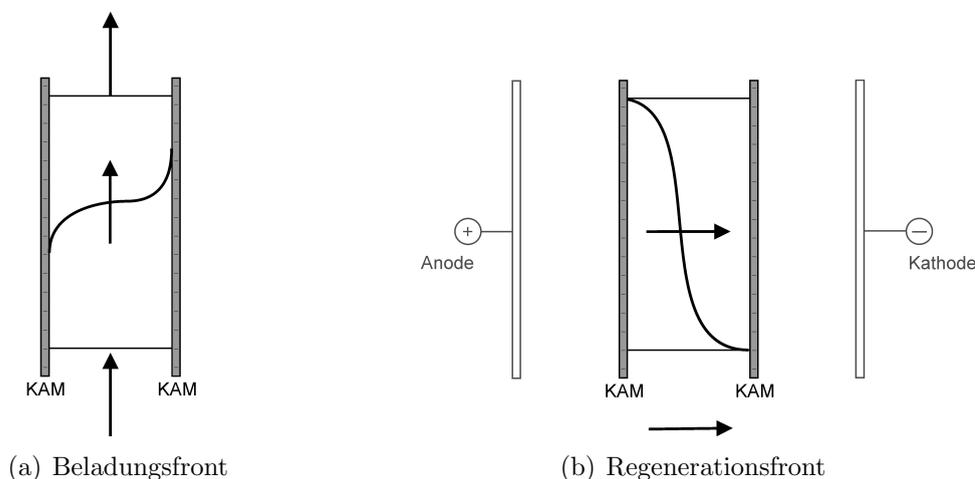
Die Bestimmung der Grenzstromdichte erfolgte in der prototypischen Elektrodialyseanlage. Dafür wurden die Kreisläufe Diluat, Feed und Konzentrat mit derselben Lösung (0,03-molare  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, entspricht der niedrigsten Konzentration in realen Versuchen) bei definierter Überströmungsgeschwindigkeit ( $v_{\ddot{u}} = 0,9 \text{ cm/s}$ , technisch höchstmögliche) beschickt. Die Elektrodenkammern wurden mit einer 0,1-molaren Natriumsulfatlösung und gleicher Überströmungsgeschwindigkeit durchströmt. Die elektrische Spannung wurde beginnend von 0 Volt in 0,5-Voltschritten bis auf 33 Volt heraufgesetzt und die resultierende Stromstärke notiert. Der Versuch wurde zunächst ohne Ionenaustauscherfüllung durchgeführt und in der Folge mit PC-ZEOLITH befüllter Ionenaustauscherkammer ( $125 - 250 \mu\text{m}$ ;  $500 - 1.000 \mu\text{m}$ ) wiederholt. Die aufgenommenen Wertepaare von Stromstärke und Spannung wurden in Diagrammform dargestellt und gemäß Abbildung 2.13 ausgewertet.

### 3.5.3 Versuche zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration

Die Versuche zur Regenerierbarkeit von PC-ZEOLITH im elektrischen Feld erfolgten im diskontinuierlichen Betrieb. Die befüllte Ionenaustauscherkammer wurde zunächst mit einer Feedlösung (Modellabwasser, Schlammwasser) beaufschlagt und das Festbett dabei beladen. War die Aufnahmekapazität von PC-ZEOLITH erreicht, wurde an den Elektroden eine Gleichspannung angelegt. Unter der treibenden Kraft des elektrischen Feldes wandern Natriumionen aus der Anolytkammer in die Zeolithkammer und ersetzen die auf dem Ionenaustauscher befindlichen Ammoniumionen. Die verdrängten Kationen reichern sich anschließend in der Konzentratkammer an. Dabei wird im Konzentratkreislauf eine Ammoniumsulfatlösung produziert. Das Prinzip der Beladung und anschließenden elektrodialytischen Regeneration des Ionenaustauschers ist in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt. Die Richtung der Regeneration liegt senkrecht zur Beladungsrichtung. Die Schärfe der sich ausbildenden Regenerationsfront ist entscheidend, ob ein Durchbruch von Natriumionen in den Konzentratstrom verhindert und eine hohe Produktqualität sichergestellt werden kann.

#### Flüssigphase:

Die Untersuchungen zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration unterteilen sich in Versuchsreihen mit Modellabwässern und Versuchsreihen mit realen Schlammwässern. Als Modelllösung wurde eine Ammoniumacetatlösung mit einer  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration von  $\sim 1.000 \text{ mg/l}$  angesetzt. Als reales Abwasser wurde filtriertes Schlammwasser eingesetzt (vgl. Kapitel 3.1).



**Abb. 3.9:** Frontrichtung der Beladung und der elektrodialytischen Regeneration einer Ionenaustauscherschüttung (nach JOHANN, 1992)

**Festphase:**

Die Ionenaustauscherkammer wurde mit PC-ZEOLITH der Kornfraktionen 125 – 250  $\mu\text{m}$ , 250 – 500  $\mu\text{m}$ , 500 – 1.000  $\mu\text{m}$  und 1,0 – 1,2 mm befüllt.

**Versuchsdurchführung:**

Die Beladung des Festbetts in der Ionenaustauscherkammer fand bei einem Volumenstrom von 10 Bettvolumina pro Stunde ( $BV/h$ ) statt. Während der anschließenden elektrodialytischen Regeneration wurde die Ionenaustauscherschüttung mit Trinkwasser gesättigt, um elektrische Leitfähigkeit in der die Zeolithkörner umgebenden Phase herzustellen. Im Folgenden wird dieser Zustand als feuchte Schüttung bezeichnet. Die elektrodialytische Regeneration erfolgte in einem gemäß Abbildung 3.5 modifizierten Elektrodialysemodul. Dabei wurde der Einfluss der Stromdichte, der Sorbenskorngröße und der Abwasserzusammensetzung auf den zeitlichen Verlauf der Regeneration untersucht. Die Versuche zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration wurden jeweils als Doppelbestimmung durchgeführt.

**Versuchsauswertung:**

Vor der Regeneration wurde der Beladungszustand des Festbetts mit der in Kapitel 3.4 beschriebenen Vorgehensweise bestimmt. Während der elektrodialytischen Regeneration wurde in bestimmten Zeitabständen im Vorlagebehälter des Konzentratkreislaufs die entsprechenden Kationenkonzentrationen gemessen, mit der auf den Regenerationsgrad der feuchten Schüttung geschlossen werden konnte.

## 3.6 Analytik

**Ionenselektive Elektroden (ISE):**

Zur Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs wurde eine ammoniaksensitive Elektrode vom Typ THERMO ORION 95-12 in Verbindung mit einem ISE/pH-Meter vom Typ THERMO ORION 290A+ verwendet. Durch die gasdurchlässige Polytetrafluorethylen-Membran diffundiert  $\text{NH}_3$  und verändert den pH-Wert der Innenlösung (Ammoniumchlorid). Die dabei von der Elektrode gemessene Spannung ist direkt proportional zur Ammoniakkonzentration in der Messlösung. Vor der Messung wurde der pH-Wert der Messlösung auf  $> 11$  eingestellt, um die volle Empfindlichkeit der Elektrode zu erreichen (CAMMANN und GALSTER, 1996). Anschließend wurde die Elektrode in die Messlösung getaucht und nach Erreichen der Potentialkonstanz der entsprechende  $\text{NH}_3$ -Wert am Meter abgelesen.

Zur Bestimmung von Natrium wurde unter anderem eine natriumsensitive Elektrode vom Typ THERMO ORION ROSS<sup>TM</sup> 86-11 in Verbindung mit einem ISE/pH-Meter

vom Typ THERMO ORION 290A+ verwendet. Elektrodenschaft und Membran sind aus Glas gefertigt. Durch die Zusammensetzung der Glasmembran wird die Selektivität für  $\text{Na}^+$ -Ionen bestimmt. Vor der Messung werden sowohl die Kalibrierstandards als auch die Probe mit einer Lösung hoher Ionenstärke (Ionic Strength Adjustor) versetzt. Dabei wird die Probenlösung verdünnt und gleichzeitig in ihrer Ionenstärke fixiert.

**Photometrie:**

Die Bestimmung des Kohlenstoffsummenparameters CSB erfolgte photometrisch mit der Schnelltestmethode der Firma HACH LANGE nach DIN-38409-41. Dabei reagieren die oxidierbaren Stoffe mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator. Ausgewertet wird die Grünfärbung des  $\text{Cr}^{3+}$ .

Zur regelmäßigen Verifizierung der ISE-Messdaten wurde im Referenzverfahren Ammonium-Stickstoff photometrisch mit der Schnelltestmethode der Firma HACH LANGE nach DIN-38406-5 bestimmt. Dabei reagieren Ammoniumionen bei pH 12,6 mit Hypochloritionen und Salicylationen in Gegenwart von Nitroprussid-Natrium als Katalysator zu Indophenolblau.

**Dampfdestillation:**

Die Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs erfolgte bei hohen Probenaufkommen alternativ nach DIN-38406-5 durch Wasserdampfdestillation. Damit kann Ammonium-Stickstoffs in einer Konzentration bis  $1.000 \text{ mg/l}$  bestimmt werden. Ammonium-Stickstoff wird hierbei als Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) abdestilliert, in einer Vorlage aus Borsäure aufgefangen und maßanalytisch bestimmt. Hierfür stand der Wasserdampf-Destillierapparat BEHR S5 mit externem Titrationsmodul BEHR TB1 zur Verfügung.

**Atomabsorptionsspektrometrie:**

Die Bestimmung der Kationen  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  erfolgte nach DIN-38406-13, DIN-ISO-7980 und DIN-38406-14 mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ PERKIN ELMER 1100b. Die Messlösung wird in die Luft-Acetylen-Flamme des Atomabsorptionsspektrometers gesprüht und die Extinktion bei entsprechender Wellenlänge gemessen.

Die Bestimmung der Schwermetalle Kupfer, Chrom, Cadmium, Blei und Nickel erfolgte nach DIN-38406-7, DIN-EN-1233, DIN-EN-ISO-5961, DIN-38406-6

und DIN-38406-11 mit einem Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ PERKIN ELMER SIMAA 6000. Die Messlösung wird in ein elektrisch aufheizbares Graphitrohr eines im Atomabsorptionsspektrometer eingebauten Graphitrohrofens injiziert und die Extinktion bei entsprechender Wellenlänge gemessen. Die Bestimmung von Zink erfolgte nach DIN-38406-8 mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ PERKIN ELMER 1100b. Eine Zusammenfassung der atomabsorptionsspektrometrischen Messmethoden ist in Anhang A.4 zu finden.

**Ionenchromatographie:**

Die Bestimmung von Chlorid, Nitrat, Orthophosphat und Sulfat erfolgte nach DIN-EN-ISO-10304-2 mit einem Ionenchromatographen vom Typ DIONEX DX-120. Die flüssigkeitschromatographische Trennung der Ionen wird mit Hilfe einer Trennsäule vom Typ IONPAC AS14 durchgeführt.

**pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit:**

Die Messung des pH-Wertes erfolgte nach DIN-38404-5 mit einer pH-Messkette vom Typ WTW SENTIX 41 mit Gelelektrolyt in Verbindung mit einem pH/mV-Meter vom Typ WTW 330i. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte nach DIN-EN-27888 mit einer Standard-Leitfähigkeitsmesszelle vom Typ WTW TETRA-CON 325 in Verbindung mit einem Leitfähigkeitsmessgerät vom Typ WTW LF 320.

**Trockensubstanz/Organische Trockensubstanz:**

Die Trockensubstanz wurde nach DIN-38414-2 bestimmt. Dabei werden aus einem abgemessenen Volumen der Probe die ungelösten Stoffe durch Filtration abgetrennt und im Wärmeschrank bei  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  getrocknet. Im Anschluss wird zur Bestimmung der organischen Trockensubstanz die getrocknete Probe im Muffelofen bei  $550^\circ\text{C}$  geglüht.



## 4 Ergebnisse und deren Interpretation

### 4.1 Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-Zeolith

#### 4.1.1 Sorptionsgleichgewichte

##### 4.1.1.1 Einfluss der Sorptivausgangskonzentration

Die Untersuchungen zum Sorptionsgleichgewicht von Ammonium an PC-ZEOLITH wurden zunächst in Modellabwässern unter Variation der Sorptivausgangskonzentration  $c_0$  durchgeführt. Die gute Reproduzierbarkeit dieser Versuche wurde vorab in drei Wiederholungsexperimenten erfolgreich nachgewiesen (vgl. Anhang A.5). Die Variation der Sorptivausgangskonzentration  $c_0$  führt, da es sich um eine Einzelstoff-sorption handelt, zu gleichen Ergebnissen wie die Variation der Sorbensmasse  $m$  bei konstantem Volumen  $V_L$  (vgl. Kapitel 2.3.1). Abbildung 4.1 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen. Die Punkte stellen experimentell ermittelte Beladungen von Ammonium an PC-ZEOLITH dar, die Linie ist die Anpassung nach LANGMUIR. Die gezeigten Ergebnisse wurden mit einer Sorbenskorngroße von  $63 - 125 \mu\text{m}$  durchgeführt.

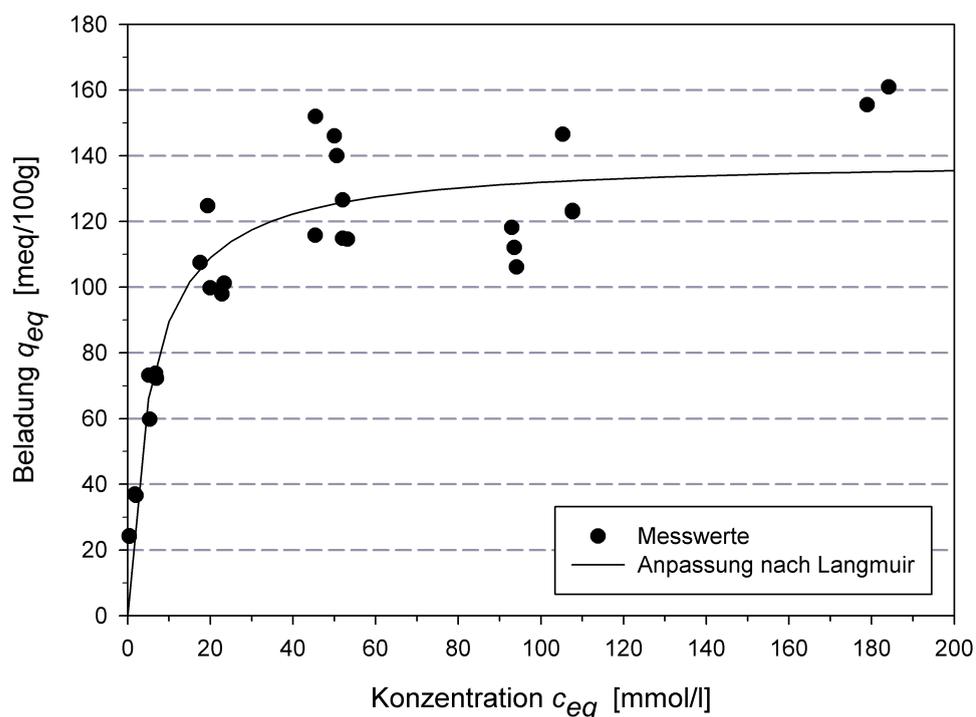


Abb. 4.1: Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH in Modellabwasser

(Sorbensmenge  $m$ :  $\sim 0,5$  g; Volumen  $V_L$ : 50 ml; Kornfraktion:  $63 - 125 \mu\text{m}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $50 - 3.600 \text{ mg/l NH}_4^+$ ; Kontaktzeit: 1 h; Temp.:  $\sim 21^\circ \text{C}$ ; pH:  $\sim 7,0$ )

**Tab. 4.1:** Parameter der Isothermenanpassung mit ISOFIT 1.2<sup>a</sup> (MATOTT, 2008)

Isotherme	Parameter	WSSE [[ $\frac{meq}{100g}$ ] <sup>2</sup> ]	$p$ [-]	$m$ [-]	$s$ [[ $\frac{meq}{100g}$ ]]	$R_y$ [-]	AICc
Langmuir	$q_{max} = 139,2 \frac{meq}{100g}$ $K_L = 0,180 \frac{l}{mmol}$	5953,9	2	32	14,09	0,949	171,6
Freundlich	$K_F = 44,5 \frac{l^{(1/n_F)} mmol^{(1-(1/n_F))}}{100g}$ $1/n_F = 0,245$	8184,5	2	32	16,52	0,925	181,8

<sup>a</sup>vgl. Kapitel 3.3

Die Sorptionseigenschaften des Austauschers PC-ZEOLITH bezüglich Ammonium sind charakterisiert durch eine hohe maximale Kapazität und durch eine hohe Affinität. Die im Experiment ermittelten maximalen Beladungen mit Ammonium betragen 150 – 160 meq/100g. Verglichen mit der potentiellen Kationenaustauschkapazität (aus Tabelle 3.3) von 150,1 meq/100g werden bei hohen Sorptivausgangskonzentration im Einzelstoffsystem nahezu alle verfügbaren Austauschplätze mit Ammonium belegt. Die hohe Affinität zu Ammonium ist durch die große Anfangssteigung der Isotherme belegt. Auch bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen werden hohe Beladungswerte erzielt.

Die Parameter einer Isothermenanpassung nach LANGMUIR sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Anhand des Korrelationskoeffizienten  $R_y$  von 0,949 wird ersichtlich, dass sich die Sorptionsgleichgewichte hinreichend gut mit der Gleichung von LANGMUIR beschreiben lassen (vgl. Kapitel 2.3.1). Zum Vergleich sind die Werte einer Anpassung nach FREUNDLICH beigefügt (FREUNDLICH, 1906). Die beim Fitting mit ISOFIT 1.2 ermittelten AICc-Kriterien (vgl. Gleichung 3.5) beweisen, dass das Modell von LANGMUIR im vorliegenden Fall als das günstigere bewertet werden kann. Die mit Hilfe der LANGMUIR-Gleichung ermittelten Gleichgewichtsparameter unterstreichen die oben abgeleiteten Ergebnisse. Die maximale Beladung  $q_{max}$  liegt bei 139,2 meq/100g. Die LANGMUIR-Konstante  $K_L$  beträgt 0,180 l/mmol. Bei einer Gleichgewichtskonzentration von  $1/K_L = 1/0,180 = 5,543 \text{ mmol/l}$  ist die Hälfte der maximalen Beladung erreicht (vgl. Kapitel 2.3.1). Im Vergleich zum Solver-Modul von MS OFFICE EXCEL werden bei der Verwendung von ISOFIT 1.2 gleich gute und bessere Isothermenanpassungen erreicht (vgl. Anhang A.6).

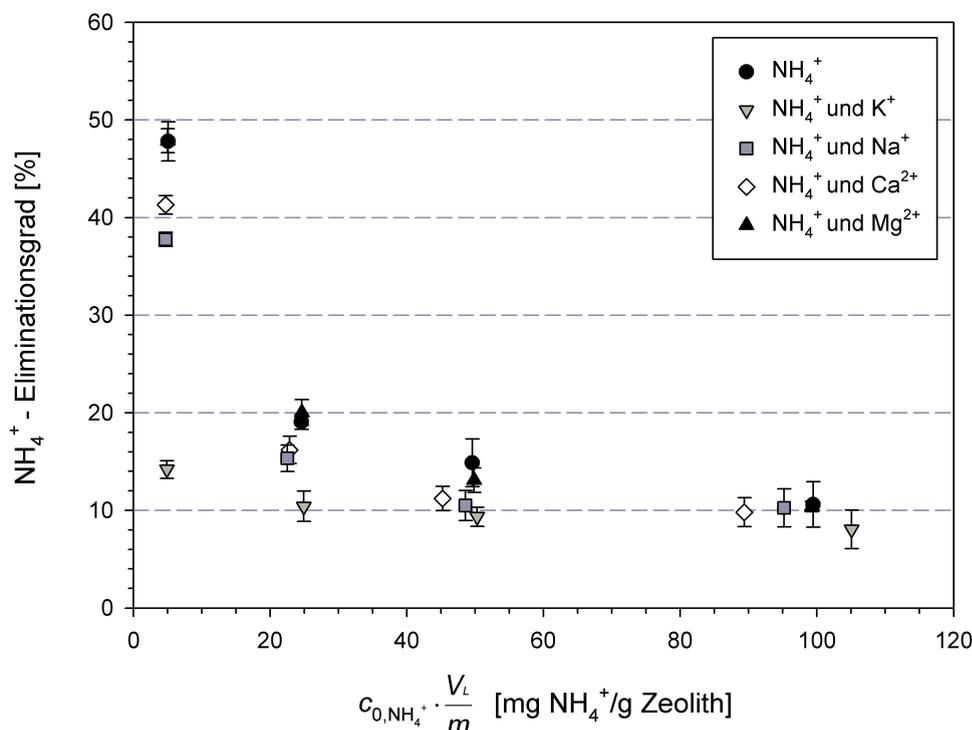
#### 4.1.1.2 Einfluss konkurrierender Kationen

Bei der konkurrierenden Sorption sind neben Ammoniumionen weitere austauschbare Kationen an der Zeolithsorption beteiligt. Bei der Besetzung der verfügbaren Belegungspositionen konkurrieren diese miteinander. Dabei spielen Affinitäten eine wichtige Rolle. Aber auch die Konzentration der jeweiligen Stoffe ist entscheidend, inwieweit das Gleichgewicht der Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH verändert wird.

In Batchversuchen wurden die Konkurrenzeffekte von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium bezüglich der Sorption im System Ammonium/PC-ZEOLITH untersucht. Die Zugabe des Konkurrenzkatons erfolgte mit einer Konzentration von  $200 \text{ mg/l}$ . Vier unterschiedliche Ammoniumausgangskonzentrationen wurden in der Sorptivlösung eingestellt. In Abbildung 4.2 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Die Fehlerbalken beschreiben die Standardabweichung vom Mittelwert der drei unabhängigen Versuchsansätze. Die gezeigten Versuche wurden mit einer Sorbenskorngroße von  $63 - 125 \mu\text{m}$  durchgeführt. Auf der x-Achse ist das Produkt aus der Ammoniumausgangskonzentration und dem Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis  $V_L/m$  aufgetragen. Das Volumen  $V_L$  und die Sorbensmasse  $m$  wurden annähernd konstant gehalten. In allen Versuchen stand somit eine gleiche Anzahl von Sorptionsplätzen zur Verfügung. Auf der y-Achse ist der zugehörige Eliminationsgrad bezüglich Ammonium aufgetragen. Die Punkte verdeutlichen, dass sich die zunehmende Konzentration einer Konkurrenzkomponente negativ auf die Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH auswirkt. Ammonium erfährt dabei durch Kalium eine stärkere Konkurrenz als durch Natrium und Calcium. Durch Magnesium werden die binären Gleichgewichte im System Ammonium/PC-ZEOLITH nicht gestört.

Bei der niedrigeren Ausgangskonzentration  $c_{0,\text{NH}_4^+}$  von  $50 \text{ mg/l}$  ( $c_{0,\text{NH}_4^+} \cdot \frac{V_L}{m} = 5 \text{ mg NH}_4^+/\text{g Zeolith}$ ) führt die selektive Besetzung von Belegungspositionen mit Kaliumionen zu einer größeren Abnahme des Eliminationsgrades. Der Ammoniumeliminationsgrad sinkt hier von  $47,8\%$  im Einzelstoffsystem auf  $14,2\%$  in Gegenwart von Kalium ab. Bei der höheren Ausgangskonzentration  $c_{0,\text{NH}_4^+}$  von  $1.000 \text{ mg/l}$  ( $c_{0,\text{NH}_4^+} \cdot \frac{V_L}{m} = 100 \text{ mg NH}_4^+/\text{g Zeolith}$ ) ist im Zweistoffsystem nur noch eine geringe Abnahme der Eliminationsleistung zu beobachten. Somit werden mit einem höheren, äquivalenten Überschuss von Konkurrenzkatyon zu Ammonium zunehmend kleinere Ammoniumbeladungen erreicht.

Bei der verwendeten Schlammwassermatrix liegt Ammonium, bezogen auf Kalium,



**Abb. 4.2:** Eliminationsgrade für Ammonium durch die Sorption an PC-ZEOLITH in Anwesenheit von unterschiedlichen Konkurrenzkationen

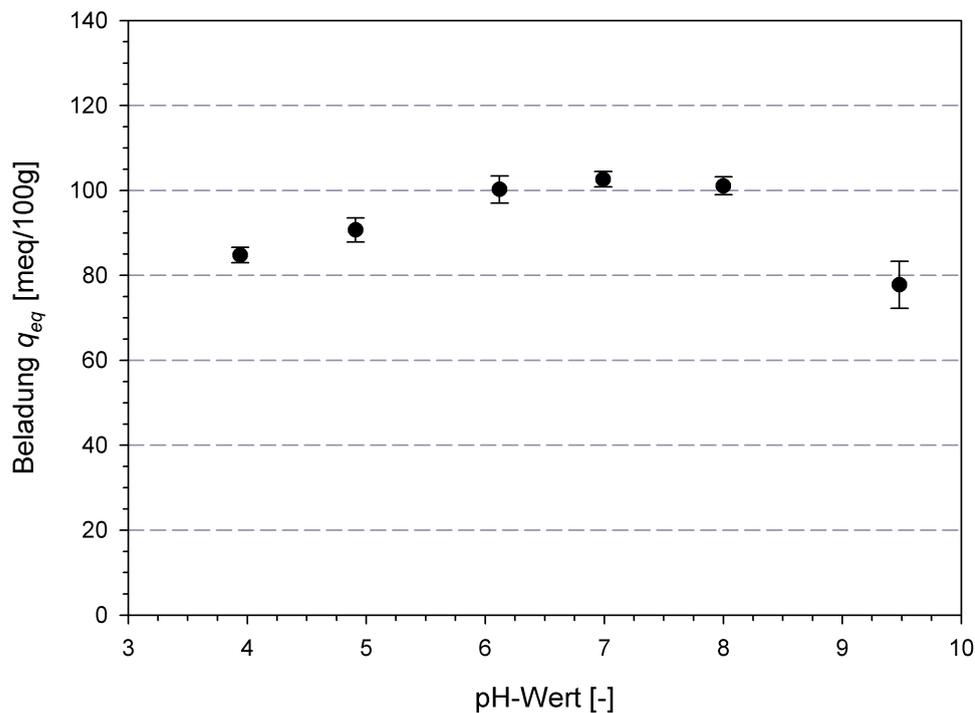
(Sorbenmenge  $m$ :  $\sim 0,5$  g; Volumen  $V_L$ : 50 ml; Kornfraktion: 63 – 125  $\mu\text{m}$ ; Ausgangskonz.  $c_{0, \text{NH}_4^+}$ : 50 – 1.000  $\text{mg/l}$  NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; Ausgangskonz.  $c_{0, \text{KK}}$ : 200  $\text{mg/l}$  KK; Kontaktzeit: 1 h; Temp.:  $\sim 21,0$  °C; pH:  $\sim 7,0$ )

im Mittel im 9,0-fachen, äquivalenten Überschuss vor. Bezogen auf Natrium besteht im Mittel ein 4,7-facher, äquivalenter Überschuss an Ammonium und bezogen auf Calcium im Mittel ein 3,5-facher (vgl. Tab. 3.1).

#### 4.1.1.3 Einfluss des pH-Wertes

Der pH-Wert der Sorptivlösung beeinflusst die Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH. Im niedrigen pH-Bereich (pH 3 – 4) sind Zeolithe mit kleinen Si/Al-Verhältnissen von 1 – 2 unbeständig. Die Instabilität in saurer Umgebung beruht auf dem Herauslösen von Aluminium aus der Gitterstruktur. Dies führt zu geringeren Kapazitäten und schließlich zur Zerstörung des Zeolithgitters. Bei pH-Werten  $> 7$  verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> immer mehr in Richtung des ungeladenen Ammoniaks, was die Ammoniumkonzentration und damit die Ammoniumaufnahme verringert.

Die Minderung der Austauscherkapazität wurde in statischen Batchversuchen unter Variation des pH-Wertes experimentell untersucht. Abbildung 4.3 zeigt das Ergebnis



**Abb. 4.3:** Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH als Funktion des pH-Wertes in Modellabwasser

(Sorptionsmenge  $m$ :  $\sim 0,5$  g; Volumen  $V_L$ : 50 ml; Kornfraktion: 63 – 125  $\mu\text{m}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $\sim 500$  mg/l  $\text{NH}_4^+$ ; Kontaktzeit: 1 h; Temp.:  $\sim 21$  °C; pH: 3,94 – 9,48)

dieser Untersuchungen, die mit einer Sorptionskörngröße von 63–125  $\mu\text{m}$  durchgeführt wurden. Dargestellt sind hierbei experimentell ermittelte Beladungen mit Ammonium an PC-ZEOLITH bei verschiedenen Ausgangs-pH-Werten als Mittelwerte mit Standardabweichung aus drei unabhängigen Versuchen.

Im pH-Bereich zwischen 6 und 8 zeigt sich eine nur geringe Abnahme der Beladung mit Ammonium gegenüber den Kapazitäten im neutralen pH-Bereich. Bei pH-Werten zwischen 4 und 5 nimmt die Sorptionskapazität um bis zu 17% ab. Dabei beeinflusst die zunehmende Konzentration an Hydroniumionen die Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH, was sich in etwas niedrigeren Beladungswerten widerspiegelt (KOON und KAUFMAN, 1975). Bei pH-Werten unter 4 ist durch die beginnende Zerstörung der Gitterstruktur durch Dealuminierung mit einer weiteren Verminderung der Austauscherkapazität zu rechnen<sup>1</sup>. Im basischen pH-Bereich zwischen 8 und 9,5 nehmen die gemessenen Beladungswerte um bis zu 24% ab. Durch die zunehmende Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes in Richtung Ammoniak ist bei pH-Werten  $> 9,5$  ein weiteres Absinken der Kapazitäten zu erwarten.

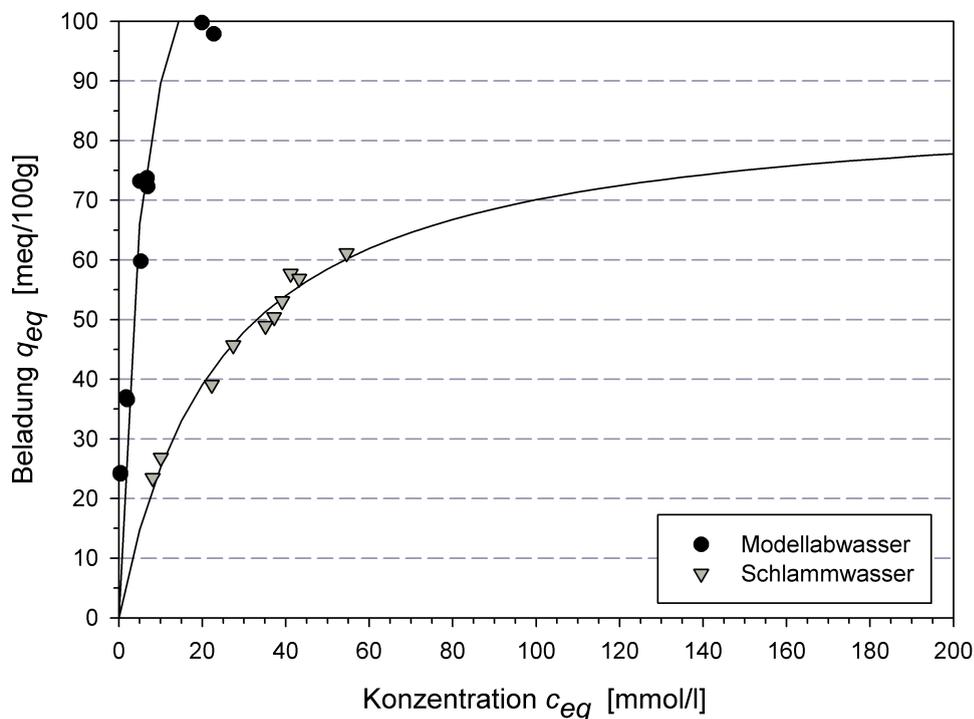
<sup>1</sup>PC-ZEOLITH besitzt gemäß Anhang A.1 ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 2,8 ( $\text{Si}/\text{Al} = 1,4$ ).

Der Ionenaustausch von Ammonium an PC-ZEOLITH verläuft daher bevorzugt im neutralen pH-Wertbereich. Die pH-Werte im verwendeten Schlammwasser liegen im Bereich von 6,5 bis 7,8 (vgl. Tab. 3.1). Im Schlammwasser ist daher nicht mit einer signifikant negativen Beeinflussung des Gleichgewichtes der Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH durch den pH-Wert zu rechnen.

#### 4.1.1.4 Einfluss der Abwasserzusammensetzung

Nach den Versuchsreihen zur Einzelstoff- und Zweistoffsorption aus definierten Modelllösungen wurde das Sorptionsgleichgewicht von Ammonium an PC-ZEOLITH in realen Schlammwässern untersucht. Die Ermittlung der verschiedenen Beladungswerte erfolgte hierbei durch Variation der zu dem konstanten Volumen  $V_L$  zugegebenen Sorbensmasse  $m$ . Abbildung 4.4 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen, die mit einer Sorbenskorngroße von  $63 - 125 \mu\text{m}$  durchgeführt wurden.

Es wird deutlich, dass die Sorptionsfähigkeit von PC-ZEOLITH für Ammonium vom Medium abhängt, in dem das Ammonium gelöst ist. Vergleicht man die Sorpti-



**Abb. 4.4:** Isothermen der Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH bei unterschiedlichen Abwassermatrizes, Anpassung nach LANGMUIR

(Angaben zur Sorption in Modellabwasser: vgl. Abb. 4.1; Angaben zur Sorption in filtriertem Schlammwasser: Sorbensmenge  $m$ :  $\sim 0,1 - 5,0 \text{ g}$ ; Volumen  $V_L$ :  $50 \text{ ml}$ ; Kornfraktion:  $63 - 125 \mu\text{m}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $568 - 1.004 \text{ mg/l NH}_4^+$ ; Kontaktzeit:  $1 \text{ h}$ ; Temp.:  $\sim 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH:  $7,0 - 7,7$ )

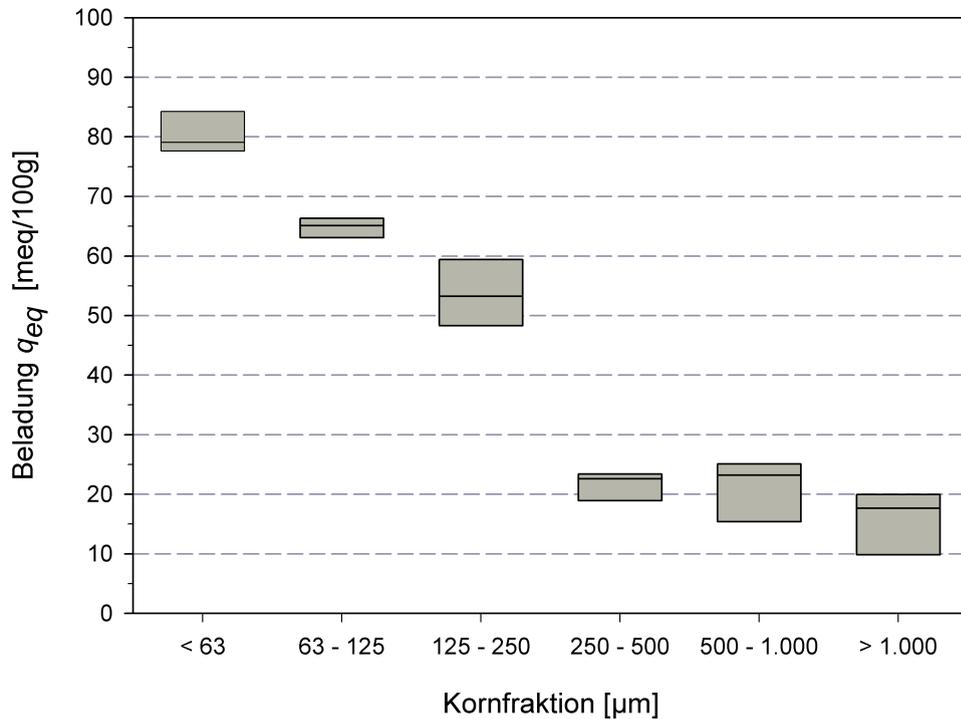
onskapazitäten aus Modellabwasser ohne konkurrierende Kationen mit denen aus Schlammwasser, ist bei der komplexeren Abwassermatrix eine Verminderung der Beladung zu beobachten. Ein Fitting der experimentell gewonnenen Gleichgewichtsdaten aus Schlammwasser mit Hilfe der LANGMUIR-Gleichung führt zu einer maximalen Beladung  $q_{max}$  von  $87,4 \text{ meq}/100\text{g}$ . Verglichen mit der potentiellen Kationenaustauschkapazität (aus Tabelle 3.3) von  $150,1 \text{ meq}/100\text{g}$  sind im Mehrstoffsystem Schlammwasser bei maximaler Beladung somit etwa 60 % der möglichen Austauschplätze mit Ammonium belegt.

Im Schlammwasser ist eine Vielzahl an Gegenionen vorhanden (vgl. Tab. 3.1). Bezogen auf die Konkurrenz-kationen, die das Selektivitätsverhalten bestimmen, liegt Ammonium dabei deutlich im äquivalenten Überschuss vor. Würde man für jedes Kationenpaar die Gleichgewichtsbedingungen bezüglich Ammonium einzeln betrachten, wäre theoretisch eine negative Beeinflussung der Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH durch konkurrierende Kationen im Schlammwasser auszuschließen. Die Untersuchungen mit realen Schlammwässern verdeutlichen jedoch, dass sich im System verschiedener Kationen allein mit steigender Kationenstärke die Ammoniumaufnahme verringert. Gemäß PLASS (2007) ist dies auf die höheren Konzentrationsgradienten und damit erhöhten Stoffströme der anderen austauschbaren Kationen zurückzuführen. Die im Vergleich zur Einzelstoffsorption flachere Anfangssteigung der Isotherme belegt das sich ändernde Affinitätsverhalten im Schlammwasser.

#### 4.1.1.5 Einfluss der Sorbenskorngroße

Das Sorptionsvermögen von PC-ZEOLITH hängt weiterhin von dessen Partikeldurchmesser ab. Kleinere Körner besitzen bei gleicher Sorbensmenge eine größere äußere Oberfläche als größere Körner, wodurch ein vermehrter Zugang zur inneren Oberfläche geschaffen wird. Da die Ammoniumkationen in größeren Körnern außerdem längere Diffusionswege zu den Austauschplätzen zurücklegen müssen, sind bei verschiedenen Partikelgrößen unterschiedlich hohe Umsätze zu erwarten (HLAVAY et al., 1982). Mittels statischen Batchversuchen wurde der Einfluss der Sorbenskorngroße auf das Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-ZEOLITH in Schlammwässern quantifiziert. Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen. Die Beladungswerte aus mindestens fünf unabhängigen Versuchsansätzen werden als Boxplot dargestellt. Die untere und obere Umrandung der Box beschreiben das erste und dritte Quartil der Messwerte. Der Querbalken in der Box gibt den Median an.

Die Versuche belegen den Einfluss der verwendeten Partikelgrößenfraktion auf das



**Abb. 4.5:** Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH als Funktion der Sorbenskorngröße in filtriertem Schlammwasser

(Sorbensmenge  $m$ :  $\sim 0,5$  g; Volumen  $V_L$ : 50 ml; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $586 - 842$  mg/l  $\text{NH}_4^+$ ; Kontaktzeit: 1 h; Temp.:  $\sim 21$  °C; pH: 7,4 – 7,8)

Sorptionsverhalten. Fraktionen mit kleineren Partikeldurchmessern besitzen größere Beladungswerte. Die höchste Ammoniumbeladung von PC-ZEOLITH wird mit der Partikelgrößenfraktion  $< 63$   $\mu\text{m}$  erzielt. Hierbei beträgt in Schlammwasser die Beladung im Mittel  $80,6$  meq/100g. Für die Fraktionen  $63 - 125$   $\mu\text{m}$  und  $125 - 250$   $\mu\text{m}$  sind die mittleren Beladungswerte mit  $64,8$  meq/100g bzw.  $54,0$  meq/100g etwas niedriger. Eine deutlichere Abnahme des Sorptionsvermögens ist bei einer Verwendung der Kornfraktionen  $250 - 500$   $\mu\text{m}$ ,  $500 - 1000$   $\mu\text{m}$  und  $1 - 2$  mm zu verzeichnen. Die mittleren Beladungswerte liegen hier allesamt unter  $23,0$  meq/100g.

Zu einem großen Teil lässt sich die nachgewiesene Abhängigkeit des Sorptionsvermögens von der Partikelgröße mit der Zunahme der äußeren Oberfläche bei kleineren Körnern begründen. Weiterhin ist bei großen Körnern zu vermuten, dass durch den verminderten Zugang in das Poreninnere auch generell weniger Belegungspositionen zur Verfügung stehen. Bei der folglich begrenzten Anzahl an erreichbaren Austauschplätzen treten Konkurrenzeffekte vermehrt in den Vordergrund. Dies würde die deutlichere Abnahme bei den Kornfraktionen  $250 - 500$   $\mu\text{m}$ ,  $500 - 1000$   $\mu\text{m}$  und  $1 - 2$  mm erklären.

Der Ionenaustausch an PC-ZEOLITH verläuft daher bevorzugt bei Verwendung möglichst kleiner Sorbenskörner. Bei einer Anwendung im Festbett ist eine beliebige Verkleinerung der Partikeldurchmesser jedoch nicht ratsam, da unterhalb einer kritischen Korngröße der erhöhte Druckverlust über der Schüttung einen rentablen Betrieb unmöglich macht.

#### 4.1.1.6 Einfluss der Kontaktzeit

Das Sorptionsgleichgewicht beschreibt einen stabilen Zustand, der sich nach hinreichend langer Kontaktzeit zwischen Sorptivkonzentration in der Lösung und Sorbensbeladung einstellt. Die Sorptionskinetik umschreibt den zeitlichen Ablauf dieses Sorptionsvorgangs. Unbedingt erforderlich wird die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Sorption bei der Auslegung technischer Sorptionsverfahren.

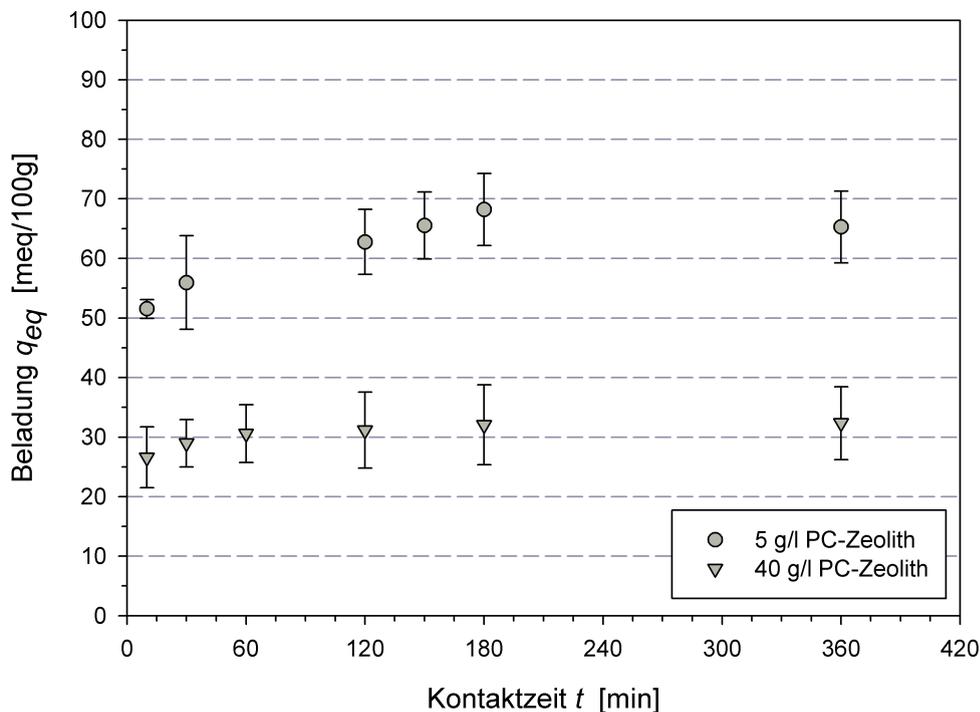
In zeitabhängigen Batchversuchen wurde der Einfluss der Kontaktzeit auf den Sorptionsvorgang in Schlammwasser untersucht. Durch Variation der Schüttelzeit konnten entsprechende Beladungs-Zeit-Verläufe experimentell bestimmt und ausgewertet werden. Abbildung 4.6 zeigt für die zwei Sorbensmengen  $m_1 = 0,25 \text{ g}$  und  $m_2 = 2,0 \text{ g}$  das Ergebnis der Untersuchungen mit der Partikelgrößenfraktion  $63 - 125 \mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken beschreiben die Standardabweichung vom Mittelwert der drei unabhängigen Versuchsansätze.

Die Messpunkte verdeutlichen den schnellen Verlauf der Sorption von Ammonium aus Schlammwasser an PC-ZEOLITH. Schon nach wenigen Minuten werden hohe Beladungswerte erzielt. Nach etwa einer Stunde wird die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes erkennbar. Mit zunehmender Sorbensmenge  $m$ , sprich größerer Sorbensdosierung, läuft die Sorption schneller ab. Bei einer Zeolithdosierung von  $40 \text{ g/l}$  werden schon nach 30 Minuten über 90 % der Sorptionskapazität erreicht. Bei einer kleineren Gabe von  $5 \text{ g/l}$  ist zum gleichen Zeitpunkt der Sorptionsvorgang erst zu etwa 85 % abgelaufen. Die schnellere Sorptionskinetik bei größerer Sorbensdosierung lässt sich mit der erhöhten Anzahl von Sorptionsplätzen erklären.

### 4.1.2 Sorption im Festbett

#### 4.1.2.1 Einfluss der Sorbenskorngöße

In Kapitel 4.1.1.5 wird mittels statischen Batchversuchen der erhebliche Einfluss des Partikeldurchmessers auf das Sorptionsvermögen von PC-ZEOLITH nachgewiesen. Mit abnehmender Sorbenskorngöße steigt die erreichbare Beladungskapazität (vgl. Abb. 4.5). Für die Sorption im Festbett kann der beschriebene Einfluss des Partikel-

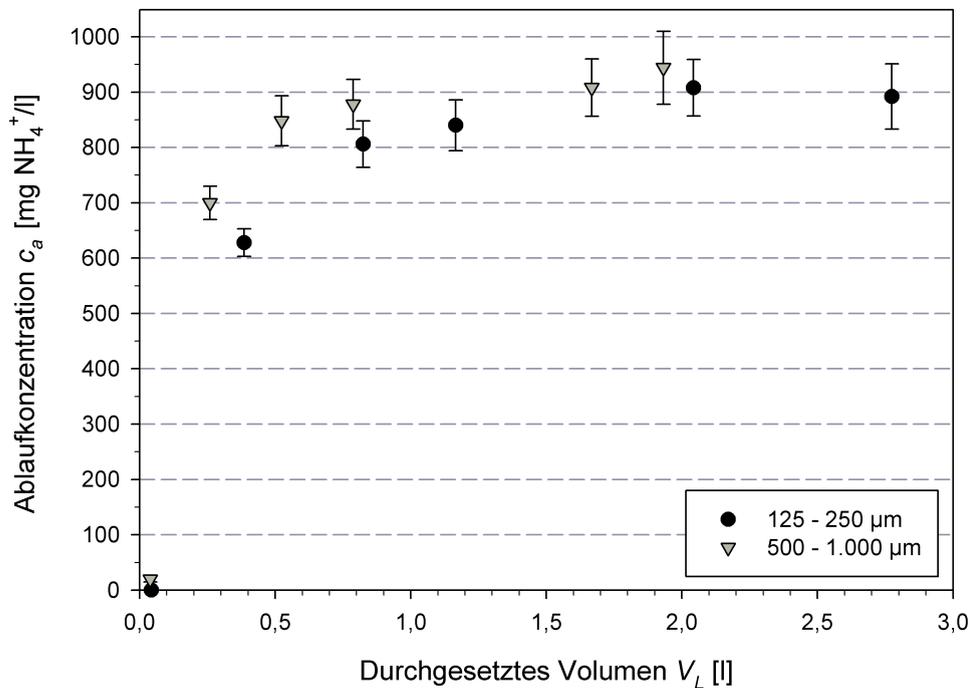


**Abb. 4.6:** Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH als Funktion der Kontaktzeit in filtriertem Schlammwasser

(Sorbensmenge  $m$ :  $\sim 0,25$  g bzw.  $\sim 2,0$  g; Volumen  $V_L$ : 50 ml; Kornfraktion:  $63 - 125 \mu\text{m}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $800 - 870 \text{ mg/l NH}_4^+$ ; Kontaktzeit: 1 – 360 min; Temp.:  $\sim 21^\circ \text{C}$ ; pH: 7,3)

durchmessers nur begrenzt ausgenutzt werden. Mit abnehmender SorbenskorngroÙe nimmt der über die Schüttung auftretende Druckverlust zu und ist ab einer bestimmten GröÙe wirtschaftlich nicht mehr vertretbar. In den Laborfilterversuchen wurde die KorngröÙenfraktion im Festbett dementsprechend angepasst. Die kleinste verwendete Kornfraktion war die Fraktion  $125 - 250 \mu\text{m}$ .

Abbildung 4.7 zeigt den Einfluss der verwendeten SorbenskorngroÙe auf das Durchbruchverhalten von Ammonium durch ein Festbett von PC-ZEOLITH. Für die Kornfraktionen  $125 - 250 \mu\text{m}$  und  $500 - 1.000 \mu\text{m}$  ist die experimentell ermittelte Ammoniumkonzentration am Filterausgang als Mittelwert mit Standardabweichung aus drei unabhängigen Versuchen in Abhängigkeit des durchgesetzten Flüssigkeitsvolumens aufgetragen. Die Form der Durchbruchkurve ist für beide Kornfraktionen ähnlich steil. Mit kleineren Sorbenskörnern findet der Durchbruch von Ammonium in den Ablauf des Filters jedoch später statt. Der frühzeitige Durchbruch mit der Kornfraktion  $500 - 1.000 \mu\text{m}$  kann durch eine erhöhte Kanalbildung in der Schüttung respektive durch eine erhöhte Randgängigkeit erklärt werden.



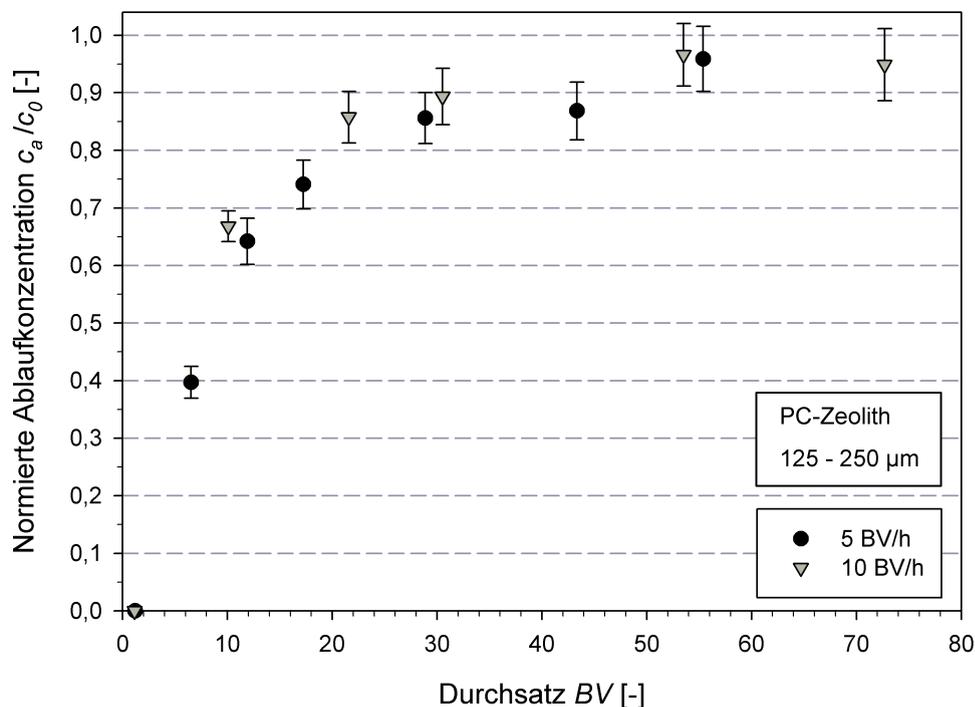
**Abb. 4.7:** Konzentrationsverläufe am Filterausgang für Filterexperimente in Modellabwasser bei unterschiedlicher Sorbenskorngroße von PC-ZEOLITH

(Filterdurchmesser  $d_F$ : 1,5 cm; Filterlänge  $l_F$ : 21,6 cm; Volumenstrom  $Q_F$ : 10  $\text{BV}/\text{h}$ ; Filtergeschwindigkeit  $v_F$ : 2,2  $\text{m}/\text{h}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ : 1.000  $\text{mg}/\text{l}$   $\text{NH}_4^+$ ; Temp.:  $\sim 21$  °C; pH: 7,3)

#### 4.1.2.2 Einfluss des Volumenstroms

Für eine großtechnische Anwendung im industriellen Maßstab sind möglichst hohe Beschickungsraten erstrebenswert. Um den Einfluss des Volumenstroms auf das Durchbruchverhalten von Ammonium durch ein Festbett von PC-ZEOLITH zu untersuchen, wurde die Laborfiltersäule mit verschiedenen Volumenströmen beschickt. Das durchgesetzte Flüssigkeitsvolumen in Bettvolumina pro Stunde betrug dabei etwa 5  $\text{BV}/\text{h}$  bzw. 10  $\text{BV}/\text{h}$ . Dies entspricht einer Filtergeschwindigkeit von  $v_F = 1,15$   $\text{m}/\text{h}$  bzw.  $v_F = 2,21$   $\text{m}/\text{h}$  und einer effektiven Aufenthaltszeit der Lösung im Festbett von  $\tau = 7,18$  min bzw.  $\tau = 3,39$  min.

Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen, die in drei unabhängigen Versuchen mit einer Sorbenskorngroße von 125 – 250  $\mu\text{m}$  ermittelt wurden. Aufgetragen ist die experimentell ermittelte Ammoniumkonzentration am Filterausgang bezogen auf die Ammoniumkonzentration am Filtereingang in Abhängigkeit des durchgesetzten Flüssigkeitsvolumens in Bettvolumina. Der Durchbruch von Ammonium beginnt bei dem größeren Volumenstrom von 10  $\text{BV}/\text{h}$  etwas früher. Höhere Filtergeschwindigkeiten führen also zu einem Anwachsen der Breite des Konzentra-



**Abb. 4.8:** Durchbruchkurven für Filterexperimente in Modellabwasser bei unterschiedlichem Volumenstrom

(Filterdurchmesser  $d_F$ : 1,5 cm; Filterlänge  $l_F$ : 21,6 cm; Volumenstrom  $Q_F$ : 5 BV/h bzw. 10 BV/h; Filtergeschwindigkeit  $v_F$ : 1,1 m/h bzw. 2,2 m/h; Ausgangskonz.  $c_0$ : 1.000 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ; Kornfraktion: 125 – 250  $\mu\text{m}$ ; Temp.:  $\sim 21$  °C; pH: 7,1)

tionsprofils und damit der Austauschzone im Festbettfilter. Diese Ausdehnung der Austauschzone wirkt sich im Bereich von 5 BV/h bis 10 BV/h jedoch noch nicht signifikant auf die Form der Durchbruchkurve aus.

Besser ablesen lässt sich der Einfluss des Volumenstroms auf das Durchbruchsverhalten an den erreichten Nutzkapazitäten der beiden Filtersäulen. Tabelle 4.2 listet für drei definierte Durchbruchsgrade (10 %, 50 %, 90 %) die erreichten mittleren Beladungen  $q_{\text{mittel}}$  im Festbett auf. Es fällt auf, dass die Beladungswerte für alle drei Durchbruchsgrade bei einem Volumenstrom von 10 BV/h kleiner sind als bei einem Volumenstrom von 5 BV/h. Bei einem Durchbruch von 90 % wird mit einem Volumenstrom von 10 BV/h eine mittlere Beladung von gerade noch 60,9 meq/100g im Festbett erreicht. Die größere Breite der Austauschzone bei höherem Volumenstrom führt zu einer schlechteren Ausnutzung der Sorptionskapazität von PC-ZEOLITH. Anders als beim kleineren Volumenstrom reichen die Beladungswerte in diesem Fall nicht an die Gleichgewichtsbeladungen heran.

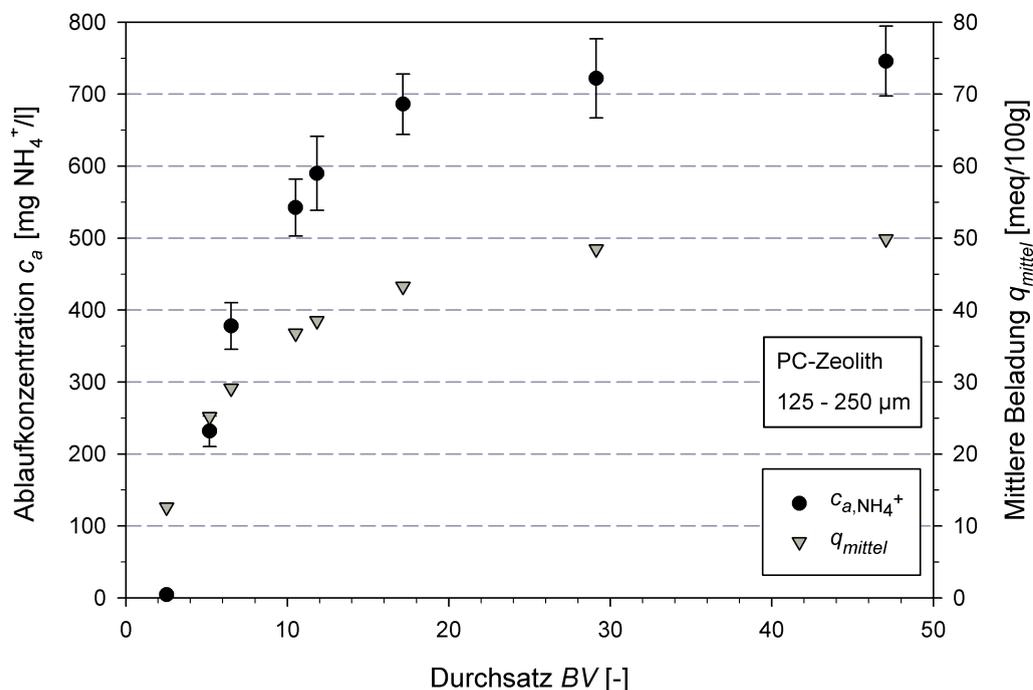
**Tab. 4.2:** Mittlere Beladungswerte von PC-ZEOLITH im Festbett für definierte Durchbruchgrade bei unterschiedlichem Volumenstrom

Durchbruchsgang	5 BV/h $q_{\text{mittel}}$	10 BV/h $q_{\text{mittel}}$
10 %	13,7 meq/100g	10,9 meq/100g
50 %	39,3 meq/100g	29,2 meq/100g
90 %	88,3 meq/100g	60,9 meq/100g

(Filterdurchmesser  $d_F$ : 1,5 cm; Filterlänge  $l_F$ : 21,6 cm; Volumenstrom  $Q_F$ : 5 BV/h bzw. 10 BV/h; Filtergeschwindigkeit  $v_F$ : 1,1 m/h bzw. 2,2 m/h; Ausgangskonz.  $c_0$ : 1.000 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ; Kornfraktion: 125 – 250  $\mu\text{m}$ ; Temp.:  $\sim 21^\circ\text{C}$ ; pH: 7,1)

#### 4.1.2.3 Einfluss der Abwasserzusammensetzung

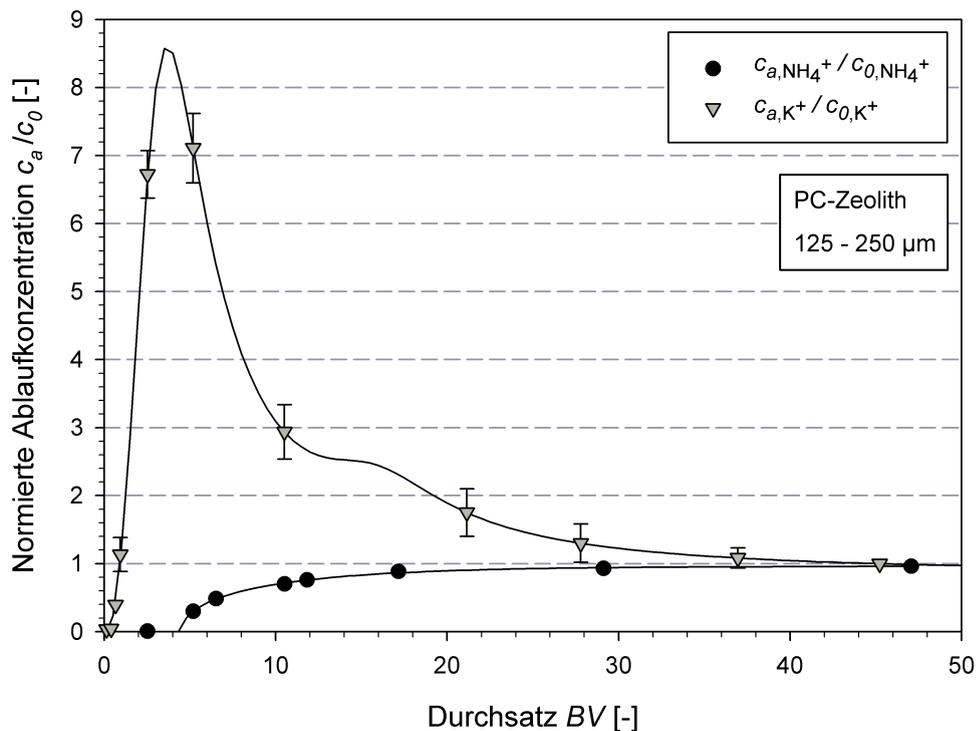
Nach den Versuchsreihen zur reinen Einzelstoffsorption im Festbett mit PC-ZEOLITH wurde das Durchbruchverhalten in realen Schlammwässern untersucht. Abbildung 4.9 zeigt die Durchbruchkurve für drei unabhängige Filterexperimente in Schlammwasser mit einer Sorbenskorngroße von 125 – 250  $\mu\text{m}$  bei einem Volumen-

**Abb. 4.9:** Konzentrationsverlauf am Filterausgang und Beladungsverlauf während eines Filterexperiments in filtriertem Schlammwasser

(Filterdurchmesser  $d_F$ : 1,5 cm; Filterlänge  $l_F$ : 21,6 cm; Volumenstrom  $Q_F$ : 5 BV/h; Filtergeschwindigkeit  $v_F$ : 1,1 m/h; Ausgangskonz.  $c_0$ : 776 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ; Kornfraktion: 125 – 250  $\mu\text{m}$ ; Temp.:  $\sim 21^\circ\text{C}$ ; pH: 7,2)

strom von  $5 \text{ BV/h}$ . Abgebildet ist die experimentell ermittelte Ammoniumkonzentration am Filterausgang in Abhängigkeit der durchgesetzten Flüssigkeitsmenge. Zusätzlich ist die mittlere Beladung  $q_{\text{mittel}}$  des Ionenaustauschers im Festbett aufgetragen. Nach etwa  $7 \text{ BV}$  erreicht die Ammoniumkonzentration einen Wert von  $378 \text{ mg/l NH}_4^+$  und liegt damit leicht unterhalb der halben Zulaufkonzentration. Ein Durchbruch von  $90\%$  ist nach einem Durchsatz von etwa  $30 \text{ BV}$  erreicht. Über die gesamte Versuchsdauer betrachtet, steigt die mittlere Beladung auf  $49,9 \text{ meq/100g}$ . Dieser Wert deckt sich gut mit dem Ergebnis der Gleichgewichtsuntersuchung. Die Gleichgewichtsbeladungen in Schlammwasser liegen für einen PC-ZEOLITH der Kornfraktion  $125 - 250 \mu\text{m}$  im Mittel bei  $54,0 \text{ meq/100g}$  (vgl. Abbildung 4.5).

In Abbildung 4.10 ist zusätzlich zur Ammoniumkonzentration auch die experimentell ermittelte Kaliumkonzentration am Filterausgang bezogen auf die Konzentration am Filtereingang aufgetragen. Im Vergleich zu Ammonium bewegt sich Kalium mit



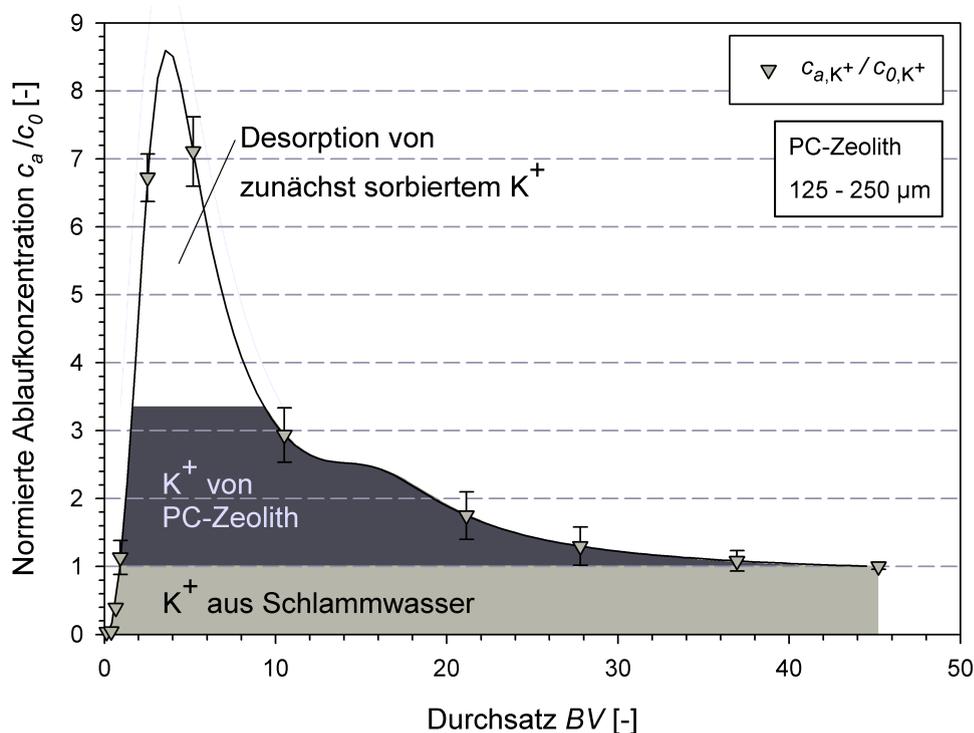
**Abb. 4.10:** Normierte Konzentrationsverläufe am Filterausgang für Ammonium und Kalium während eines Filterexperiments in filtriertem Schlammwasser

(Filterdurchmesser  $d_F$ :  $1,5 \text{ cm}$ ; Filterlänge  $l_F$ :  $21,6 \text{ cm}$ ; Volumenstrom  $Q_F$ :  $5 \text{ BV/h}$ ; Filtergeschwindigkeit  $v_F$ :  $1,1 \text{ m/h}$ ; Ausgangskonz.  $c_{0,\text{NH}_4^+}$ :  $776 \text{ mg/l NH}_4^+$ ; Ausgangskonz.  $c_{0,\text{K}^+}$ :  $138,6 \text{ mg/l K}^+$ ; Kornfraktion:  $125 - 250 \mu\text{m}$ ; Temp.:  $\sim 21^\circ \text{C}$ ; pH:  $7,2$ )

höherer Geschwindigkeit durch den Filter und beginnt früher durchzubrechen. Der Filterablauf enthält Kaliumkonzentrationen von bis zu  $985,3 \text{ mg/l K}^+$ , was weit über der Ausgangskonzentration von  $138,6 \text{ mg/l K}^+$  liegt. Das Verhältnis aus Eingangs- und Ablaufkonzentration steigt für Kalium auf Werte von  $c_a/c_0 > 7$  an. Erst nachdem auch Ammonium beginnt durchzubrechen, sinkt die Kaliumkonzentration bis die Eingangskonzentration erreicht ist.

Die Menge an Kalium am Filterausgang setzt sich während der ersten Beladung aus Ionen zusammen, die einerseits aus dem Schlammwasser stammen (vgl. Tabelle 3.1) und andererseits von originär mit Kalium besetzten Kationenplätzen des PC-ZEOLITHS ausgetauscht wurden (vgl. Tabelle 3.3). Der hohe Anstieg der Kaliumkonzentration am Filterausgang deutet darauf hin, dass zunächst sorbierte Kaliumkationen aus dem Schlammwasser im Verlauf des Filterversuchs von anderen, stärker bevorzugten Kationen verdrängt werden (vgl. Kapitel 2.3.3). Nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.1.1.2 zum Einfluss konkurrierender Kationen kommt im vorliegenden Fall nur Ammonium als stärker sorbierbare Komponente in Frage. Auf ihrem Weg durch das Festbett treffen Ammoniumkationen also auf PC-ZEOLITHE, die mit Kalium vorbeladen wurden. In der Folge kommt es zu einer Desorption von Kalium, wodurch dessen Ablaufkonzentration über den ursprünglichen Wert am Filtereingang steigt. Ab dem 5. Bettvolumen beginnt auch Ammonium durchzubrechen und die Kaliumkonzentration sinkt. Mit Erreichen der Eingangskonzentrationen nach 45 BV ist der Vorgang der Desorption von Kalium durch Ammonium abgeschlossen.

Die verschiedenen Herkünfte von durchbrechenden Kaliumkationen sind flächenanteilig in Abbildung 4.11 dargestellt. Der Anteil von Kalium aus Schlammwasser, ergibt sich aus der Fläche, die durch die Gerade  $c_i/c_0 = 1$  und der Durchbruchkurve eingeschlossen wird. Für die Bestimmung des Anteils von originär mit Kalium besetzten Austauschplätzen im PC-ZEOLITH wird die bei der Kationenaustauschkapazität ermittelte Menge an Kalium von  $39,0 \text{ meq}/100\text{g}$  herangezogen (vgl. Tabelle 3.3). Es wird weiter angenommen, dass alle ursprünglich mit Kalium belegten Plätze mit Erreichen des Gleichgewichts nach 45 BV umbesetzt wurden. Der sich daraus ergebende Durchbruch von Kalium wird gleichmäßig über den Durchsatz verteilt und flächenmäßig von der Durchbruchkurve abgetragen. Es verbleibt ein dritter Flächenanteil, der die Desorption von vorbeladenen Kaliumkationen durch Ammonium beschreibt. Dies bestätigt die Annahme, dass Ammonium im Vergleich zu seinem größten Konkurrenten Kalium die stärker sorbierbare Komponente darstellt. Mit den Versuchen zum Durchbruchverhalten im Festbett ist es damit gelungen,

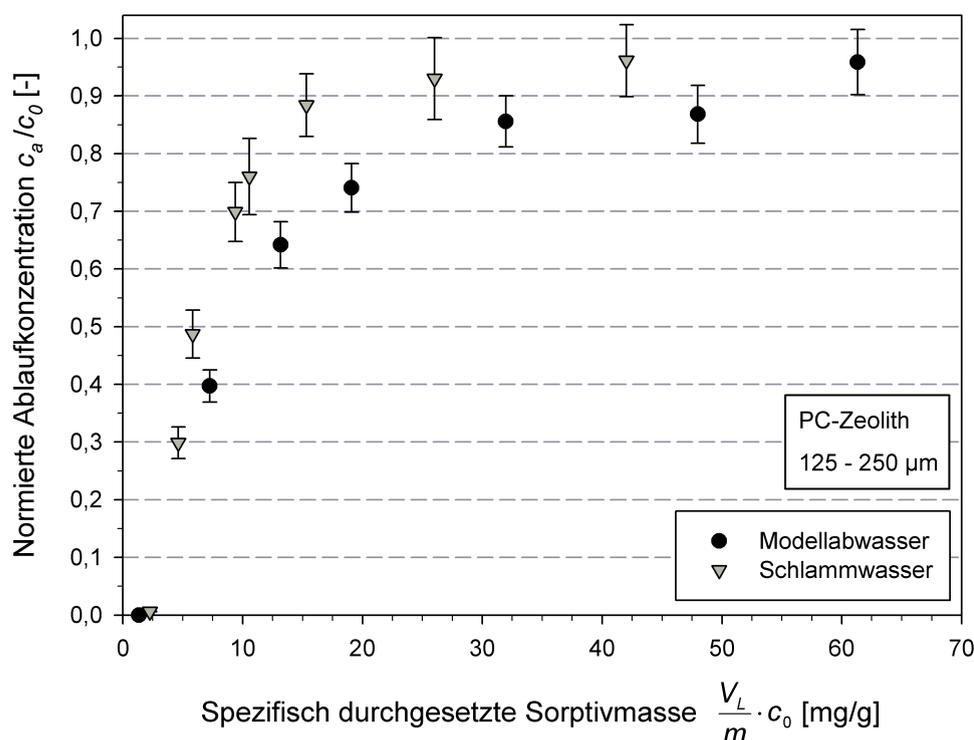


**Abb. 4.11:** Normierter Konzentrationsverlauf am Filterausgang für Kalium während eines Filterexperiments in filtriertem Schlammwasser

(Filterdurchmesser  $d_F$ : 1,5 cm; Filterlänge  $l_F$ : 21,6 cm; Volumenstrom  $Q_F$ :  $5 \text{ BV/h}$ ; Filtergeschwindigkeit  $v_F$ :  $1,1 \text{ m/h}$ ; Ausgangskonz.  $c_{0,\text{NH}_4^+}$ :  $776 \text{ mg/l NH}_4^+$ ; Ausgangskonz.  $c_{0,\text{K}^+}$ :  $138,6 \text{ mg/l K}^+$ ; Kornfraktion:  $125 - 250 \mu\text{m}$ ; Temp.:  $\sim 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH: 7,2)

in der betrachteten Schlammwassermatrix Ammonium als die von PC-ZEOLITH bevorzugteste Ionenart zu charakterisieren.

Die Beobachtung aus Kapitel 4.1.1.4, dass sich im System verschiedener Kationen die Ammoniumaufnahme allein mit steigender Kationenstärke verringert, wiederholt sich bei den Versuchen zur Sorption im Festbett mit PC-ZEOLITH. In Abbildung 4.12 ist das Durchbruchverhalten in Modellabwasser und Schlammwasser vergleichend dargestellt. Aufgetragen ist die experimentell ermittelte Ammoniumkonzentration am Filterausgang bezogen auf die Ammoniumkonzentration am Filtereingang in Abhängigkeit der spezifisch durchgesetzten Sorptivmasse aus  $V_L/m \cdot c_0$ . Diese Art der Auftragung würde bei gleichem Sorptionsverhalten im Festbett zu deckungsgleichen Durchbruchkurven führen, auch wenn sich Sorptivzulaufkonzentration oder Schütthöhe unterscheiden. Mit fortschreitendem Durchbruchgrad sind in Schlammwasser allerdings bei gleicher spezifisch durchgesetzter Sorptivmasse höhere Durchbrüche zu beobachten als in Modellabwasser. Die komplexere Abwassermatrix des Schlammwassers führt also trotz der beschriebenen Affinitäten zu einer Vermin-



**Abb. 4.12:** Sorptivmassenbezogene Durchbruchkurven für Filterexperimente in Modellabwasser und filtriertem Schlammwasser bei gleichem Volumenstrom

(Filterdurchmesser  $d_F$ : 1,5 cm; Filterlänge  $l_F$ : 21,6 cm; Volumenstrom  $Q_F$ : 5 BV/h; Filtergeschwindigkeit  $v_F$ : 1,1 m/h; Angaben zur Sorption in Modellabwasser: vgl. Abb. 4.8; Angaben zur Sorption in filtriertem Schlammwasser: vgl. Abb. 4.9)

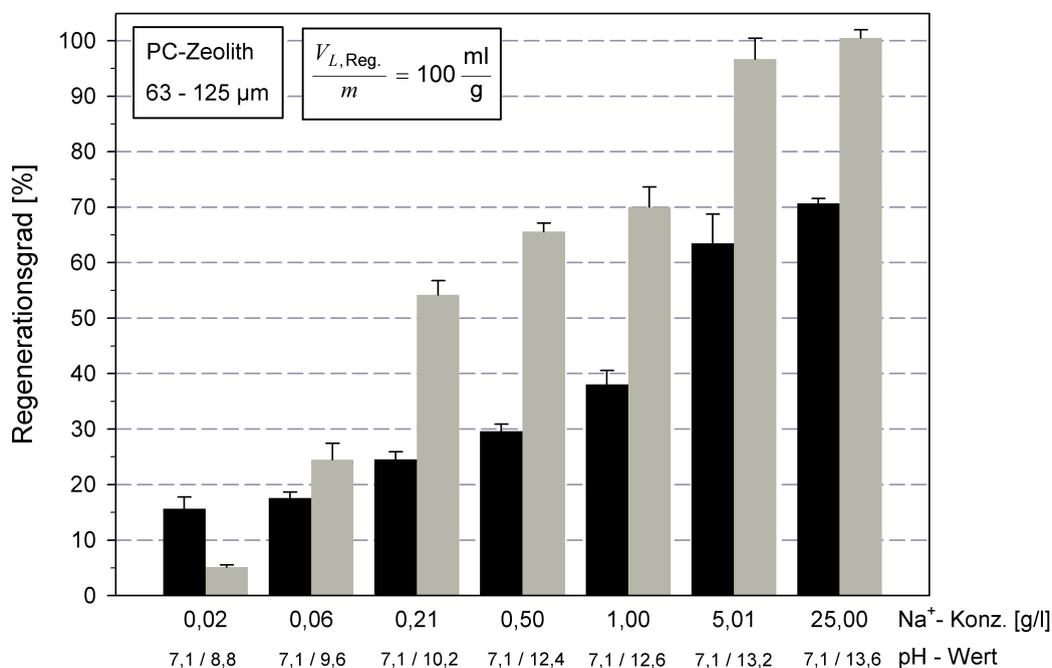
derung der Beladung im Festbett.

## 4.2 Regenerationsverhalten ammoniumbeladener PC-Zeolithe

### 4.2.1 Regeneration im Batchexperiment

Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage der Regeneration wurde zunächst untersucht, wie viel Ammonium im neutralen pH-Wertbereich mit Hilfe verschiedener Natriumkonzentrationen von PC-ZEOLITH eluiert werden kann. Dafür wurden im Vorfeld die Proben (0,5 g PC-ZEOLITH) mit einer Modelllösung ( $c_0 = 500 \text{ mg/l NH}_4^+$ ) ins Gleichgewicht gebracht und im Anschluss mit 50 ml einer Natriumchloridlösung (0,02–25,0 g/l  $\text{Na}^+$ ; pH: 7,1) versetzt. Zusätzlich wurde eine Regeneration mit 50 ml einer Natronlaugelösung (0,02–25,0 g/l  $\text{Na}^+$ ; pH: 8,8–13,6) untersucht. Das Ergebnis beider Versuchsreihen (Dreifachbestimmung) ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

Der Wirkungsgrad der Regeneration erhöht sich bei Steigerung der Natriumkon-



**Abb. 4.13:** Wirkungsgrad der Eluierung des Ammoniums bei unterschiedlichen Natriumkonzentrationen und pH-Werten

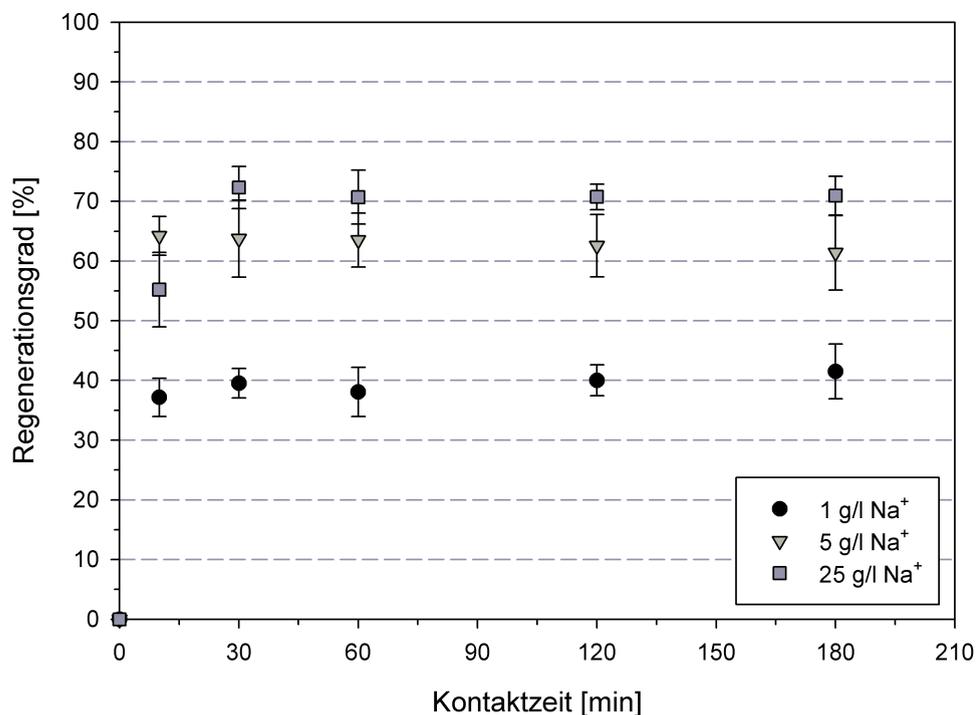
(Sorbensmenge  $m$ :  $\sim 0,5$  g; Volumen  $V_{L,Reg.}$ : 50 ml; Kornfraktion: 63 – 125  $\mu\text{m}$ ; Kontaktzeit: 1 h; Temp.: 20 – 22  $^{\circ}\text{C}$ )

zentration im Regenerationsmittel, was zu erwarten war. Im Batchexperiment mit NaCl steigt die Effizienz bis auf 71 % an (25,0 g/l Na<sup>+</sup>; pH: 7,1). Eine vollständige Rückgewinnung des sorbierten Ammoniums in die Lösung wird mit Natriumchloridlösung als Regenerationsmittel im hier betrachteten Konzentrationsbereich nicht erreicht. Anders bei der Eluierung mit Natronlauge, mit der ein Wirkungsgrad von 100 % erzielt und PC-ZEOLITH vollständig bezüglich Ammonium regeneriert werden kann (25,0 g/l Na<sup>+</sup>; pH: 13,6). Schon bei einer Na<sup>+</sup>-Konzentration von 5,01 g/l wird mit NaOH eine nahezu vollständige Regeneration des Ionenaustauschers erreicht (97 %).

Bei der Steigerung des pH-Wertes durch Natronlauge verändert sich die Speziation der sorbierten Stickstoffverbindungen. Das Dissoziationsgleichgewicht  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  verschiebt sich in Richtung des ungeladenen Ammoniaks. Dieses wird nicht mehr an PC-ZEOLITH gebunden und in die Lösung abgegeben. Aus diesem Grund wird im Batchversuch mit NaOH bei einer Natriumkonzentration von 0,06 – 25,0 g/l eine höhere Effizienz erwirkt als im Batchversuch mit NaCl. Dass bei einer Konzentration von 0,02 g/l Na<sup>+</sup> mit NaOH im Mittel weniger Ammonium desorbiert als mit NaCl ist nicht erklärbar.

In zeitabhängigen Batchversuchen wurde der Einfluss der Kontaktzeit auf den Desorptionsvorgang in Natriumchloridlösung untersucht. Durch Variation der Schüttelzeit konnten für drei verschiedene Natriumkonzentrationen entsprechende Regenerations-Zeit-Verläufe experimentell entwickelt und ausgewertet werden. Abbildung 4.14 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen, die die in drei unabhängigen Versuchen mit einer Partikelgrößenfraktion von  $63 - 125 \mu\text{m}$  ermittelt wurden.

Die Messpunkte verdeutlichen den schnellen Verlauf der Desorption des auf dem Ionenaustauscher befindlichen Ammoniums in Natriumchloridlösung mit  $1,0$ ;  $5,0$  und  $25,0 \text{ g/l Na}^+$ . Dabei ist ein zweiphasiger Verlauf der Desorptionskinetik erkennbar. Die Experimente zeigen einen sehr schnellen ersten Schritt im Desorptionsverlauf. Abhängig von der Natriumkonzentration im Regenerationsmittel werden im ersten Schritt etwa  $70 - 90\%$  des maximalen Regenerationsgrades erreicht. Darauf folgt eine etwas langsamere Phase bis zur Einstellung des maximalen Desorptionsgrades. Nach spätestens einer Stunde ist die Gleichgewichtslage der Regeneration mit  $\text{NaCl}$  ( $1,0 - 25,0 \text{ g/l Na}^+$ ;  $\text{pH}: 7,1$ ) erreicht und es wird ein stabiler Zustand beschrieben. Bei einer Verlängerung der Kontaktzeit bis  $180 \text{ min}$  ist keine signifikante Änderung



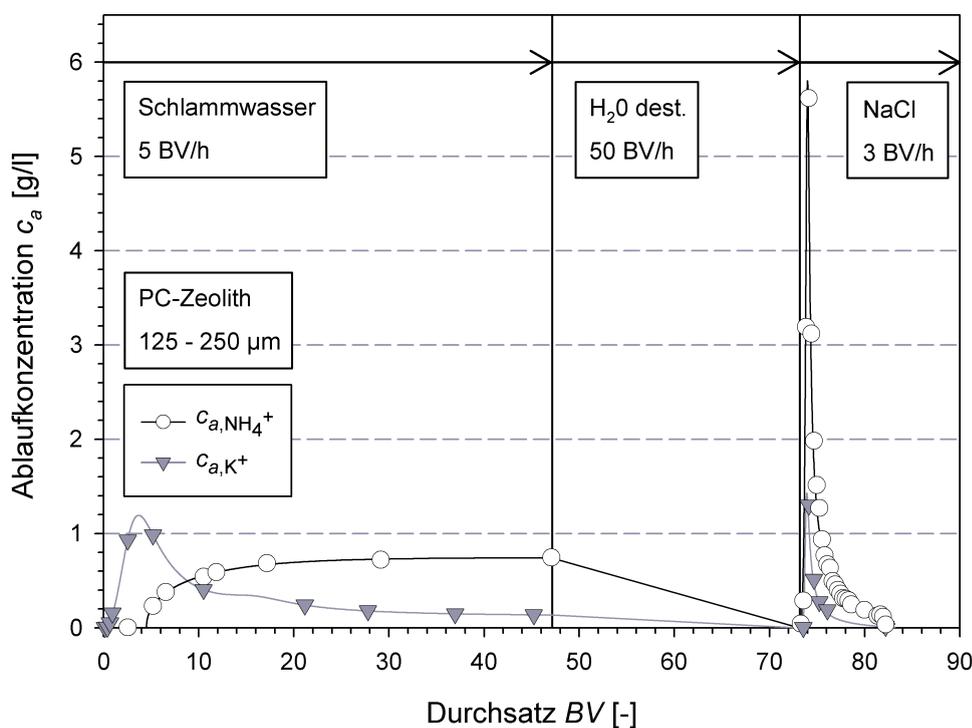
**Abb. 4.14:** Wirkungsgrad der Eluierung des auf PC-ZEOLITH befindlichen Ammoniums als Funktion der Kontaktzeit in Natriumchloridlösung

(Sorbensmenge  $m$ :  $\sim 0,5 \text{ g}$ ; Volumen  $V_{L,\text{Reg.}}$ :  $50 \text{ ml}$ ; Kornfraktion:  $63 - 125 \mu\text{m}$ ; Kontaktzeit:  $10 - 180 \text{ min}$ ; Temp.:  $\sim 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}: 7,1$ )

der Effizienz erkennbar.

#### 4.2.2 Regeneration im Filterbetrieb

Findet die Regeneration im Filterbetrieb statt, wird PC-ZEOLITH im periodischen Wechsel von Beladung und Regeneration betrieben. Abbildung 4.15 zeigt am Filterausgang gemessene Konzentrationsverläufe während eines solchen Wechsels von Beladung und Regeneration im Filter. Aufgetragen sind die mittleren Konzentrationen von Ammonium und Kalium am Filterausgang über das durchgesetzte Flüssigkeitsvolumen in Bettvolumina. PC-ZEOLITH wird zunächst im Filterbetrieb beladen (vgl. Abb. 4.10). In Schlammwasser ist der Ionenaustauscher dabei nach etwa 45 Bettvolumina mit Ammonium voll beladen und muss regeneriert werden. In einem Spülschritt wird der Filter zunächst bei hoher Filtergeschwindigkeit ( $50 \text{ BV/h}$ ) mit destilliertem Wasser gespült. Danach folgt die Regeneration im Gleichstrom von unten nach oben mit Natriumchloridlösung ( $1 \text{ mol/l}$ ) bei einem Volumenstrom von  $3 \text{ BV/h}$ .



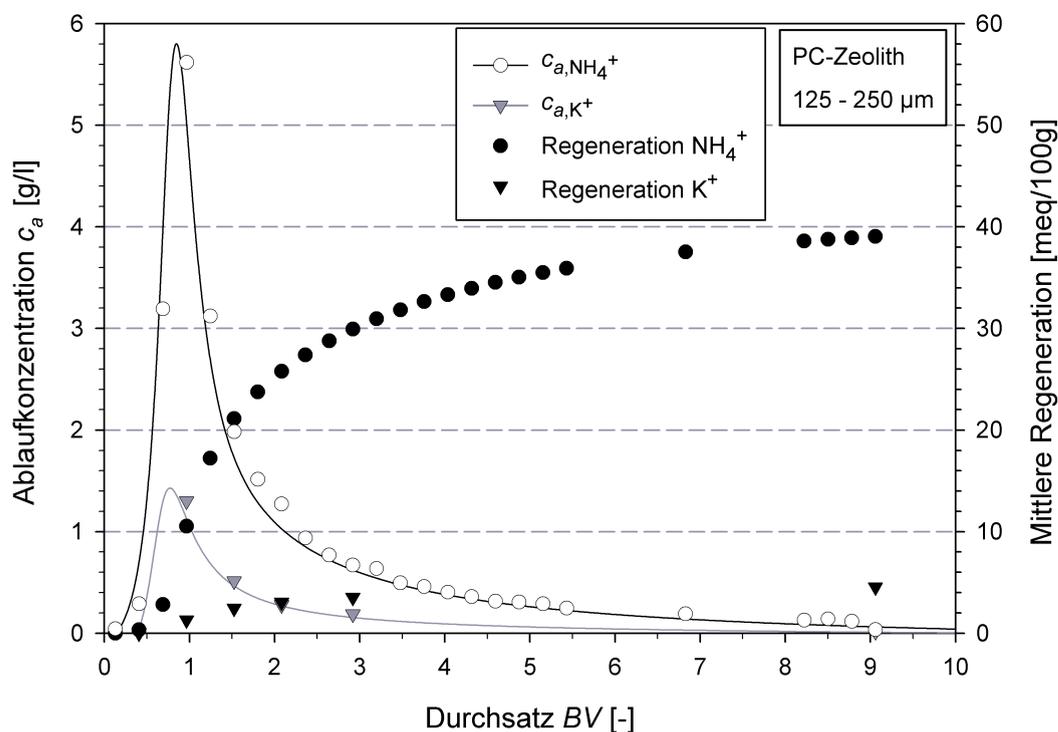
**Abb. 4.15:** Konzentrationsverläufe für Ammonium und Kalium am Filterausgang bei einem Wechsel von Beladung in Schlammwasser und Regeneration mit NaCl ( $1 \text{ mol/l}$ )

(Angaben zur Beladung in Schlammwasser: vgl. Abb. 4.10; Angaben zur Regeneration mit NaCl: vgl. Abb. 4.16)

Die Regeneration mit NaCl führt zu einer sehr starken Aufkonzentrierung des Ammoniums. Es werden Konzentrationen von über  $5,0 \text{ g/l NH}_4^+$  erreicht. Während der Regeneration wird neben Ammonium auch Kalium eluiert. Die Konzentrationen steigen bis auf Werte über  $1,0 \text{ g/l K}^+$  an. Einen detaillierten Einblick in den Verlauf der Regeneration mit NaCl ( $1 \text{ mol/l}$ ) gibt Abbildung 4.16. Neben den experimentell ermittelten mittleren Ablaufkonzentrationen sind hier über dem Durchsatz auch die regenerierten Mengen für Ammonium und Kalium in  $\text{meq}/100\text{g}$  aufgetragen.

Innerhalb der ersten 4 BV kann der Hauptteil des gebundenen Ammoniums eluiert werden. Nach einem Durchsatz von 9 BV steigt die regenerierte Gesamtmenge an Ammonium auf mittlere  $39,1 \text{ meq}/100\text{g}$ . Bilanziert man sorbierte (vgl. Abb. 4.9) und regenerierte Menge an Ammonium, werden insgesamt 78 % des auf dem Filter befindlichen Ammoniums eluiert. Vergleicht man dies mit der Gleichgewichtslage der Regeneration aus Abbildung 4.13, kann davon ausgegangen werden, dass sich im Filter ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Die freigesetzte Menge an Kalium fällt dagegen mit  $4,5 \text{ meq}/100\text{g}$  deutlich geringer aus.



**Abb. 4.16:** Konzentrationsverläufe für Ammonium und Kalium am Filterausgang und Regenerationsverläufe bei der Regeneration mit NaCl ( $1 \text{ mol/l}$ )

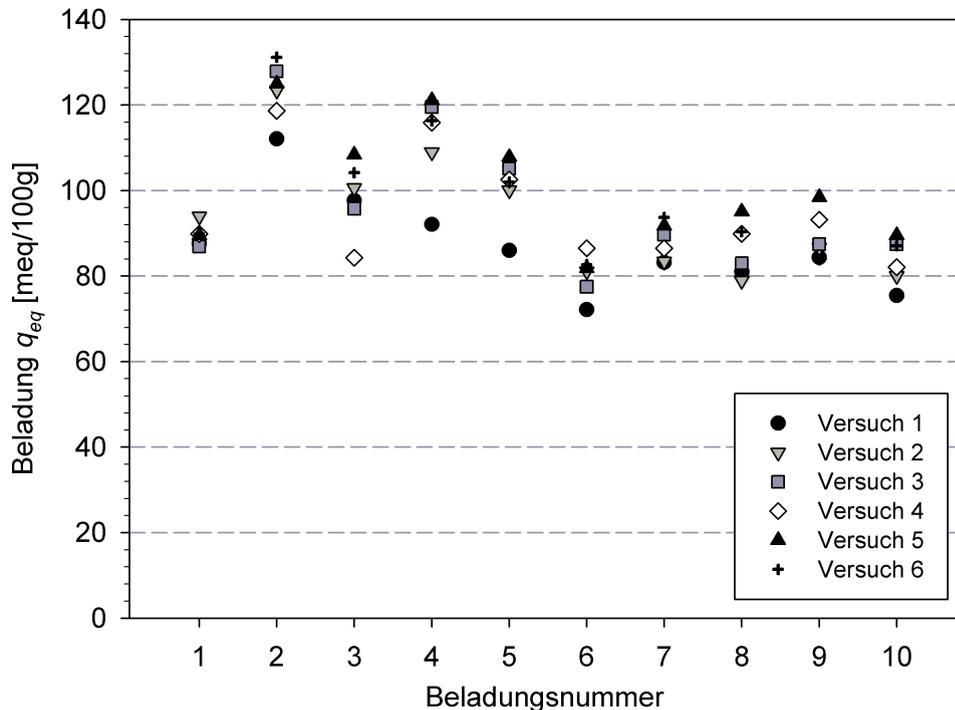
(Filterdurchmesser  $d_F$ : 1,5 cm; Filterlänge  $l_F$ : 21,6 cm; Volumenstrom  $Q_F$ :  $3 \text{ BV/h}$ ; Filtergeschwindigkeit  $v_F$ :  $0,6 \text{ m/h}$ ; Temp.:  $\sim 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH: 7,1)

Hieraus wird nochmals deutlich, dass während der Sorption in filtriertem Schlammwasser PC-ZEOLITH weitaus weniger Kalium als Ammonium aufnimmt und Ammonium somit als das bevorzugtere Kation betrachtet werden kann.

### 4.3 Wiederbeladung regenerierter Austauscher im Batchexperiment

Um die Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH im periodischen Wechsel von Beladung und Regeneration zu untersuchen, wurde eine beladene Zeolithprobe regeneriert und im Anschluss wieder beladen. Dieser Zyklus wurde mehrere Male wiederholt. Insgesamt wurde eine Probe zehnmal beladen und neunmal regeneriert. Die ermittelten Beladungswerte der ersten bis zehnten Beladung sind für sechs verschiedene Proben in Abbildung 4.17 dargestellt.

Mit ansteigender Beladungszahl unterliegen die Beladungswerte keinem signifikanten Abwärtstrend. Auch wenn die Beladungswerte zwischen Beladungsnummer 2 und 5 etwas schwanken, bis zum zehnten Beladungsdurchgang ist im Vergleich zur ersten



**Abb. 4.17:** Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH als Funktion der Beladungsnummer in Modellabwasser für sechs Wiederholungsversuche

(Sorbensmenge  $m$ :  $\sim 0,5$  g; Volumen  $V_L$ : 50 ml; Kornfraktion: 63 – 125  $\mu\text{m}$ ; Ausgangskonz.  $c_{0,\text{NH}_4^+}$ : 1.000 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ; Ausgangskonz.  $c_{0,\text{Reg.}}$ : 25,0 g/l  $\text{Na}^+$ ; Temp.: 20 – 22 ° C; pH: 6, 9 – 7, 1)

Beladung keine signifikante Abnahme des Sorptionsvermögens von PC-ZEOLITH festzustellen.

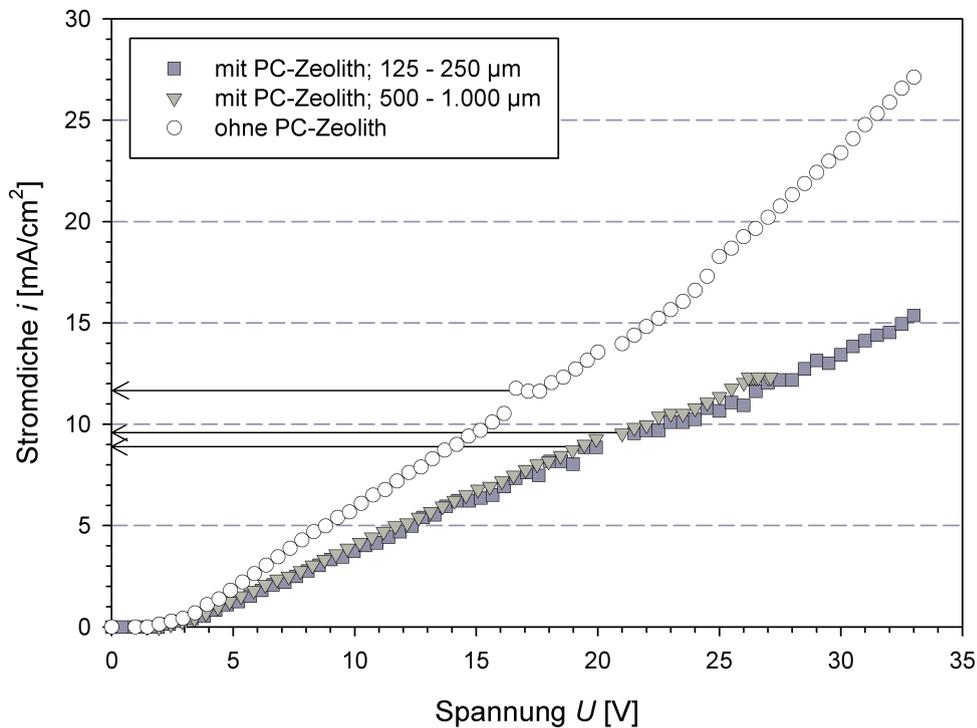
Vor der ersten Beladung liegt PC-ZEOLITH in seiner natürlichen Form vor, in der die Austauschplätze mit verschiedenen Kationen belegt sind. Nach der ersten Regeneration mit NaCl wird PC-ZEOLITH in eine annähernd monokationische Form überführt. Dies ist der Grund für das verbesserte Aufnahmevermögen für Ammonium während der zweiten Beladung (INGLEZAKIS et al., 2001). Die sich in der Folge ergebende Abnahme bis zur zehnten Beladung ist auf die nicht vollständige Regeneration mit NaCl zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.2.1). Grundsätzlich kann aus den Untersuchungen aber geschlossen werden, dass mehrere Beladungen möglich sind.

## 4.4 Elektrodialytische Regeneration

### 4.4.1 Grenzstromdichte

Die Elektrodialyse wird üblicherweise spannungskonstant betrieben, indem die elektrische Spannung  $U$  auf einem eingestellten Niveau gehalten wird. Um eine derartige Betriebsweise ohne Überschreiten der Grenzstromdichte umsetzen zu können, musste diese vorab experimentell bestimmt werden (vgl. Kapitel 3.5.2). Nach Erreichen der Grenzstromdichte ist die transportierte Menge an Ionen nicht mehr direkt proportional zur Stromstärke. Die Energie des elektrischen Feldes wird dann teilweise für die Wasserspaltung verwendet. Die Ermittlung der Grenzstromdichte erfolgte durch grafische Auswertung von Strom-Spannungsdiagrammen (vgl. Abb. 2.13(a)). Die grafische Grenzstromdichteerfassung aus gemessenen Strom-Spannungskurven ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Die ermittelten Grenzstromdichten wurden mit der Methode nach COWAN und BROWN (1959) überprüft (vgl. Abb. 2.13(b)). Die Erfassung der Grenzstromdichte mit der Methode nach COWAN und BROWN (1959) findet sich in Anhang A.7. In Tabelle 4.3 sind die mit beiden Methoden ermittelten Grenzstromdichten einander gegenübergestellt.

Ist die mittlere Kammer im Elektrodialysemodul nicht mit PC-ZEOLITH befüllt, ergibt sich aus der gemessenen Strom-Spannungskurve eine Grenzstromdichte  $i_{Grenz.}$  von  $11,6 \text{ mA/cm}^2$ . Dies entspricht einer Stromstärke von  $0,84 \text{ A}$ . Der Einsatz von PC-ZEOLITH in die Ionenaustauscherkammer führt zu etwas niedrigeren Grenzstromdichten in den gemessenen Strom-Spannungskurven. Mit PC-ZEOLITH der Kornfraktion  $500 - 1.000 \mu\text{m}$  als Ionenaustauschermaterial in der mittleren Kammer des Elektrodialysemoduls ergibt sich eine Grenzstromdichte  $i_{Grenz.}$  von  $9,6 \text{ mA/cm}^2$ .



**Abb. 4.18:** Grafische Ermittlung der Grenzstromdichte aus gemessenen Strom-Spannungskurven

(ED-Modul: Laborprototyp; 0,03-molare  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung; Überströmungsgeschwindigkeit  $v_{\text{Ü}}$ :  $0,9 \text{ cm/s}$ ; weitere Angaben: vgl. Kapitel 3.5.2)

**Tab. 4.3:** Grafisch ermittelte Grenzstromdichten aus gemessenen Strom-Spannungskurven

Ionenaustauscherkammer	$i_{\text{Grenz.}}$ aus $I$ - $U$ -Diagramm vgl. Abb. 4.18	$i_{\text{Grenz.}}$ nach COWAN und BROWN (1959)
mit PC-ZEOLITH 125 – 250 $\mu\text{m}$	$8,9 \text{ mA/cm}^2$	$8,9 \text{ mA/cm}^2$
mit PC-ZEOLITH 500 – 1.000 $\mu\text{m}$	$9,6 \text{ mA/cm}^2$	$9,3 \text{ mA/cm}^2$
ohne PC-ZEOLITH	$11,6 \text{ mA/cm}^2$	$11,6 \text{ mA/cm}^2$

(ED-Modul: Laborprototyp; 0,03-molare  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung; Überströmungsgeschwindigkeit  $v_{\text{Ü}}$ :  $0,9 \text{ cm/s}$ ; weitere Angaben: vgl. Kapitel 3.5.2)

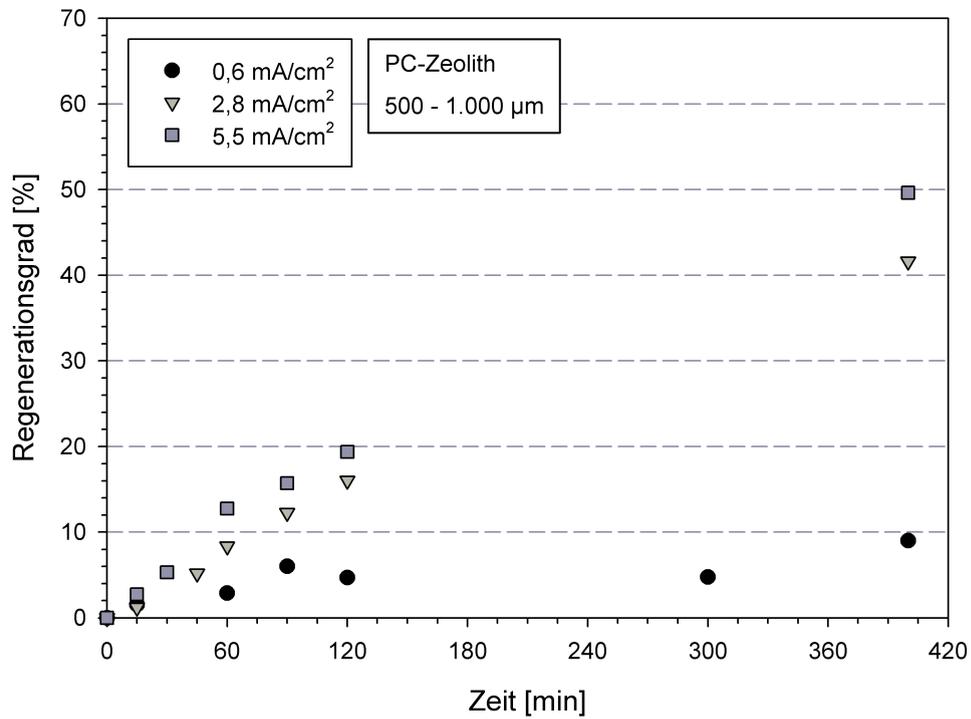
Dies entspricht einer Stromstärke von 0,69 A. Bei Verwendung einer kleineren Korngröße von 125 – 250  $\mu\text{m}$  wird die Grenzstromdichte  $i_{\text{Grenz}}$  bei 8,9  $\text{mA}/\text{cm}^2$  bzw. einer Stromstärke von 0,64 A erreicht. Mit den zwei betrachteten Methoden zur grafischen Ermittlung der Grenzstromdichte werden annähernd gleiche Werte für die Grenzstromdichte erzielt.

Unter den für die elektrodialytische Regeneration charakteristischen Bedingungen bewirkt das Einbringen von PC-ZEOLITH in die mittlere Kammer des Elektrodialysemoduls eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes der Versuchszelle. Die Ionen in der Lösung (0,03-molare  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung) haben somit einen stärkeren Einfluss auf den Ladungstransport als die mobilen Gegenionen in PC-ZEOLITH. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Grenzstromdichte bei Befüllung mit einer kleineren Korngröße und damit einem geringeren Hohlraumvolumen weiter absinkt. Die der Konzentration an  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugehörige spezifische Leitfähigkeit beträgt nach HAYNES und LIDE (2010) bei einer Temperatur von 20 °C 6,8  $\text{mS}/\text{cm}$ . Die im Vorratsbehälter gemessenen Leitfähigkeiten liegen zwischen 6,3 – 6,7  $\text{mS}/\text{cm}$ . KJÆR und SKOU (1990) ermittelten an getrocknetem und unbehandeltem Chabasit deutlich niedrigere Ionenleitfähigkeiten von  $10^{-2,5} - 10^{-6} \text{ mS}/\text{cm}$ .

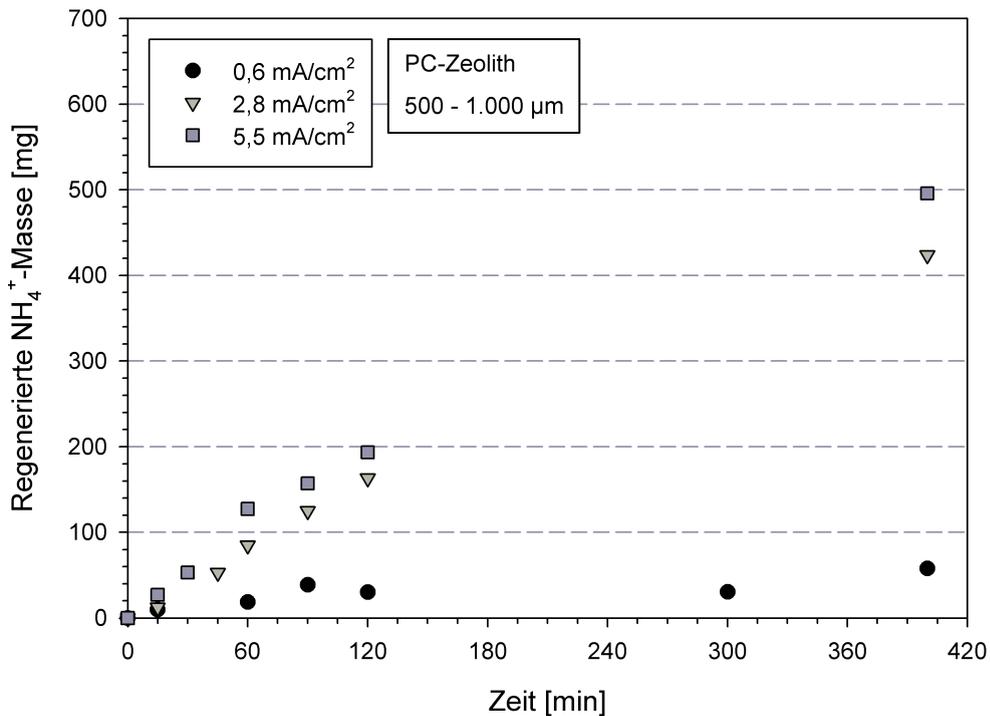
Basierend auf den Ergebnissen zur Grenzstromdichte werden die im Weiteren beschriebenen Versuche mit der Laborprototypanlage bei einer Stromstärke von  $I < 0,6 \text{ A}$  und einer resultierenden Stromdichte von  $i < 8,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$  durchgeführt.

#### 4.4.2 Einfluss der Stromdichte

Im Anschluss an die Vorversuche zur Grenzstromdichte wurde mit der Laborprototypanlage der Einfluss der Stromdichte auf den Regenerationsgrad untersucht. Hierzu wurde PC-ZEOLITH der Kornfraktion 500–1.000  $\mu\text{m}$  in die Ionenaustauscherkammer eingesetzt. Zur Beladung wurde die Kammer vorab mit einer Ammoniumacetatlösung ( $c_{0,\text{NH}_4^+} = 1.000 \text{ mg/l}$ ) bis zum Erreichen der maximalen Aufnahmekapazität beaufschlagt. Die Beladungszustände von PC-ZEOLITH zu Beginn der elektrodialytischen Regeneration sind in Anhang A.8 zusammengefasst. Das Beladungsverhalten während der Beaufschlagung der Ionenaustauscherkammer des Laborprototyps mit Modellabwasser ist in Anhang A.9 abgebildet. Nach der Beladung wurde die feuchte Schüttung elektrodialytisch regeneriert. Die Versuche wurden bei mittleren Stromdichten von 0,6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 2,8  $\text{mA}/\text{cm}^2$  und 5,5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  durchgeführt. Abbildung 4.19 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen. Aufgetragen ist der experimentell ermittelte zeitliche Verlauf der Regeneration.



(a) Regenerationsgrad

(b) Regenerierte  $\text{NH}_4^+$ -Masse

**Abb. 4.19:** Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration bei unterschiedlicher Stromdichte

(ED-Modul: Laborprototyp; Überströmungsgeschwindigkeit  $v_U$ :  $0,9 \text{ cm/s}$ ; Kornfraktion:  $500 - 1.000 \mu\text{m}$ ; Mittlere Stromstärke  $I$ :  $0,04 \text{ A}$ ;  $0,21 \text{ A}$  bzw.  $0,40 \text{ A}$ )

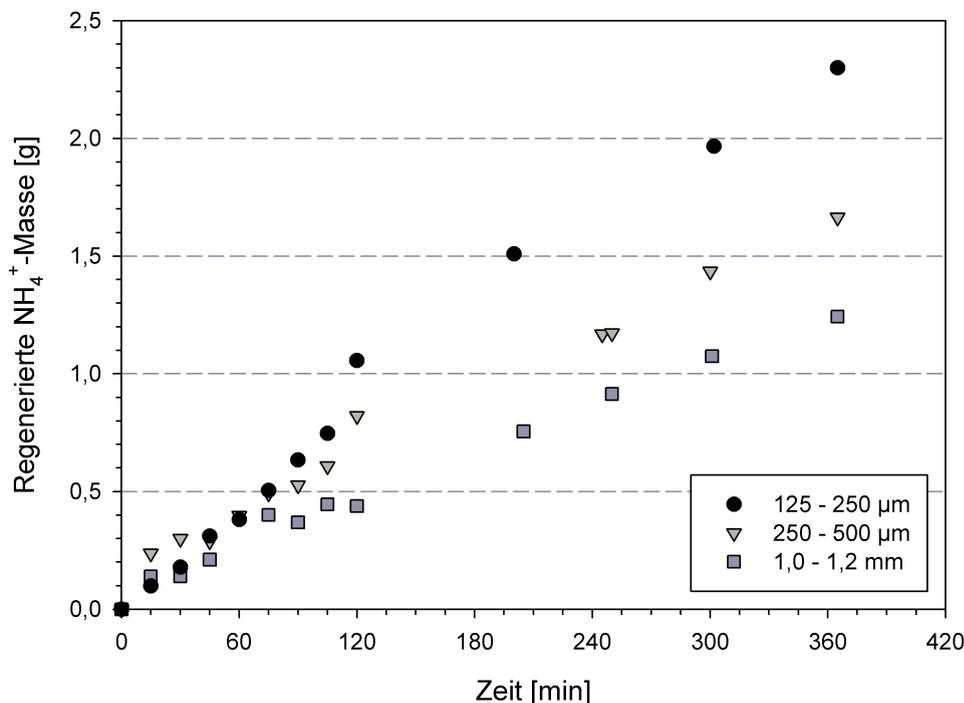
Eine Erhöhung der Stromdichte bewirkt einen Anstieg des Wirkungsgrades der elektrodialytischen Regeneration. Bei einer mittleren Stromdichte von  $5,5 \text{ mA/cm}^2$  wird nach einer Dialysezeit von 400 min ein Regenerationsgrad von 50 % erreicht. Dies entspricht einer transportierten Fracht an Ammonium von  $496 \text{ mg NH}_4^+$  in den Konzentratkreislauf. Bei einer mittleren Stromdichte von  $2,8 \text{ mA/cm}^2$  beträgt nach gleicher Dialysezeit der Regenerationsgrad 42 % und die regenerierte Ammoniummasse  $424 \text{ mg NH}_4^+$ . Bei einer niedrigen Stromdichte von  $0,6 \text{ mA/cm}^2$  werden lediglich  $58 \text{ mg NH}_4^+$  in den Konzentratkreislauf transportiert und ein Regenerationsgrad von 9 % erreicht.

Der Ionentransport in Richtung des elektrischen Feldes nimmt mit Erhöhung der Stromdichte zu. Das heißt, je größer die aufgebrachte Stromstärke ist, desto höher ist die Anzahl der Ionen, die in die Ionenaustauscherkammer bzw. heraus transportiert werden können. Die Untersuchungen zum Regenerationsverhalten ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE in Kapitel 4.2.1 zeigen, dass für einen ausreichenden Wirkungsgrad der Regeneration ein Überschuss an Natriumionen benötigt wird. Gleiches gilt für die elektrodialytische Regeneration ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE im modifizierten Elektrodialysemodul. Je höher also die Stromdichte ist, umso größer sind durch den erhöhten Ionentransport auch die Natriumüberschüsse in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer. Dies führt zu der beobachteten Erhöhung der Regenerationsgrade bei ansteigender Stromdichte.

Zu Beginn der elektrodialytischen Regeneration ist der PC-ZEOLITH in der Ionenaustauscherkammer nahezu vollständig mit Ammonium beladen. Im Verlauf der Regeneration steigt die Konzentration an Natrium im Austauscher. Die Ammoniumkationen besitzen eine etwas höhere Ionenbeweglichkeit als die Natriumkationen (vgl. Anhang A.10). Die Geschwindigkeit des Austausches wird dabei von der Ionenbeweglichkeit des langsameren  $\text{Na}^+$ -Ions bestimmt. JOHANN (1992) konnte mit zunehmender Stromdichte eine ansteigende Porenkonvektion im Austauscher nachweisen. Der durch Reibung der wandernden Ionen an der Porenflüssigkeit erzeugte Konvektionsstrom bewegt sich dabei in Richtung der Gegenionenbewegung (KUPPINGER, 1997). Die bei höherer Stromdichte zunehmende Porenkonvektionsgeschwindigkeit steigert die Gesamtleitfähigkeit des Austauschers in der Ionenaustauscherkammer, wodurch vor allem die langsamere am Austausch beteiligte Ionensorte begünstigt wird. Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass bei der elektrodialytischen Regeneration ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE mit  $\text{Na}^+$ -Ionen höhere Stromdichten eine schnellere Regeneration und damit höhere Regenerationsgrade bewirken.

### 4.4.3 Einfluss der SorbenskorngroÙe

Nach den orientierenden Versuchen in Kapitel 4.4.1 und Kapitel 4.4.2 wurde im Folgenden der Einfluss der SorbenskorngroÙe auf die elektrodialytische Regeneration in der halbtechnischen Versuchsanlage untersucht. Hierzu wurde die Ionenaustauscherkammer mit PC-ZEOLITH der Kornfraktionen  $125 - 250 \mu\text{m}$ ,  $250 - 500 \mu\text{m}$  und  $1,0 - 1,2 \text{ mm}$  befüllt. Zur Beladung wurde die Kammer vorab mit einer Ammoniumacetatlösung ( $c_{0,\text{NH}_4^+} = 1.000 \text{ mg/l}$ ) bis zum Erreichen der maximalen Aufnahmekapazität beaufschlagt. Die Beladungszustände von PC-ZEOLITH zu Beginn der elektrodialytischen Regeneration sind in Anhang A.11 zusammengefasst. Das Beladungsverhalten während der Beaufschlagung der Ionenaustauscherkammer mit Modellabwasser bei unterschiedlicher SorbenskorngroÙe von PC-ZEOLITH ist in Anhang A.12 abgebildet. Nach der Beladung wurde die feuchte Schüttung elektrodialytisch regeneriert. Abbildung 4.20 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen. Aufgetragen ist die experimentell ermittelte Masse an regeneriertem Ammonium in Abhängigkeit der Dialysezeit.



**Abb. 4.20:** Gemessener zeitlicher Verlauf der regenerierten Ammoniummasse bei elektrodialytischer Regeneration von unterschiedlichen SorbenskorngroÙen von PC-ZEOLITH

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit  $v_{\text{Ü}}$ :  $6 - 7 \text{ cm/s}$ ; Mittlere Stromstärke  $I$ :  $0,4 - 0,7 \text{ A}$ ; Mittlere Stromdichte  $i$ :  $2,1 - 3,6 \text{ mA/cm}^2$ )

Die in den Konzentratstrom migrierende Menge an Ammonium hängt entscheidend von der in der Ionenaustauscherkammer eingesetzten Sorbenskorngröße von PC-ZEOLITH ab. Mit kleineren Sorbenskörnern steigt die überführte Masse an Ammonium in den Konzentratkreislauf. Bei einem Einsatz der Kornfraktion  $125 - 250 \mu\text{m}$  werden in 365 min insgesamt  $2,3 \text{ g NH}_4^+$  in den Konzentratkreislauf überführt. Bei einer Befüllung mit der Kornfraktion  $250 - 500 \mu\text{m}$  beträgt die regenerierte Ammoniummasse nach gleicher Dialysezeit etwa  $1,7 \text{ g NH}_4^+$ . Bei großen Sorbenskörnern in der Ionenaustauscherkammer ( $1,0 - 1,2 \text{ mm}$ ) werden in 365 min noch  $1,2 \text{ g NH}_4^+$  in den Konzentratkreislauf transportiert. Die hierbei erreichten Regenerationsgrade liegen zwischen 25 und 35 %.

Die Menge an regeneriertem Ammonium ist folglich abhängig vom Beladungszustand der PC-ZEOLITHE vor elektrodialytischer Regeneration. Die im Konzentratkreislauf erreichte Aufkonzentrierung des Ammoniums ist bei einer Anfangsbeladung von  $123,7 \text{ meq}/100\text{g}$  ( $125 - 250 \mu\text{m}$ ) um etwa 35 % höher als bei einer Anfangsbeladung von  $100,3 \text{ meq}/100\text{g}$  und um über 90 % höher als bei einer Anfangsbeladung von  $71,7 \text{ meq}/100\text{g}$  ( $1,0 - 1,2 \text{ mm}$ ).

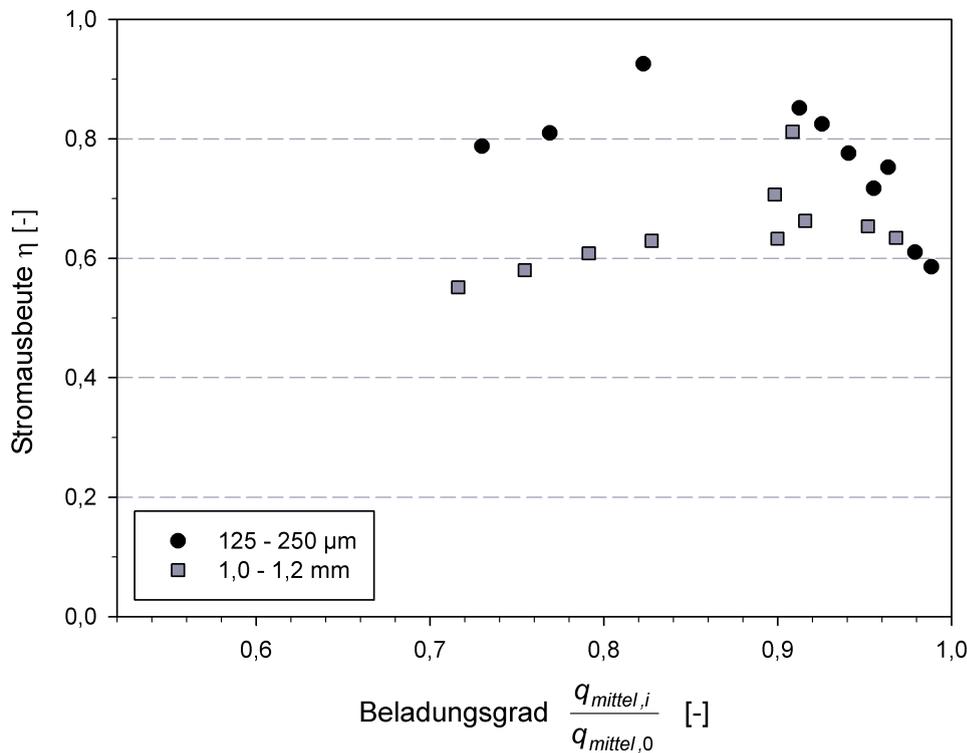
Zur näheren Betrachtung wird die sogenannte Stromausbeute  $\eta$  herangezogen. Die Stromausbeute gibt das Verhältnis der unter realen Bedingungen überführten Masse  $m(t)$  zur theoretisch überführbaren Masse  $m_{\text{theor.}}$  an.

$$\eta = \frac{m(t)}{m_{\text{theor.}}} \quad (4.1)$$

Die theoretisch überführbare Masse  $m_{\text{theor.}}$  ergibt sich aus dem 2. Faradayschen Gesetz (zit. n. MAYER, 2004):

$$m_{\text{theor.}} = \frac{I \cdot t \cdot M_i}{z_i \cdot F} \quad (4.2)$$

In Abbildung 4.21 ist der experimentell ermittelte Verlauf der Stromausbeute als Funktion des Beladungsgrades aufgetragen. Der Beladungsgrad beschreibt das Verhältnis aus mittlerer Restbeladung  $q_{\text{mittel},i}$  und mittlerer Anfangsbeladung  $q_{\text{mittel},0}$ . Die höhere Aufkonzentrierung des Ammoniums bei kleineren Sorbenskörnern spiegelt sich in höheren Stromausbeuten wider. Die Ammoniumionen befinden sich zunächst vollständig auf dem Austauscher. Mit Beginn der elektrodialytischen Regeneration findet unter anderem ein Ionenaustausch von  $\text{NH}_4^+$  gegen  $\text{Na}^+$  über die Flüssigphase statt. Die in Lösung gehenden Ammoniumionen bewirken dort einen

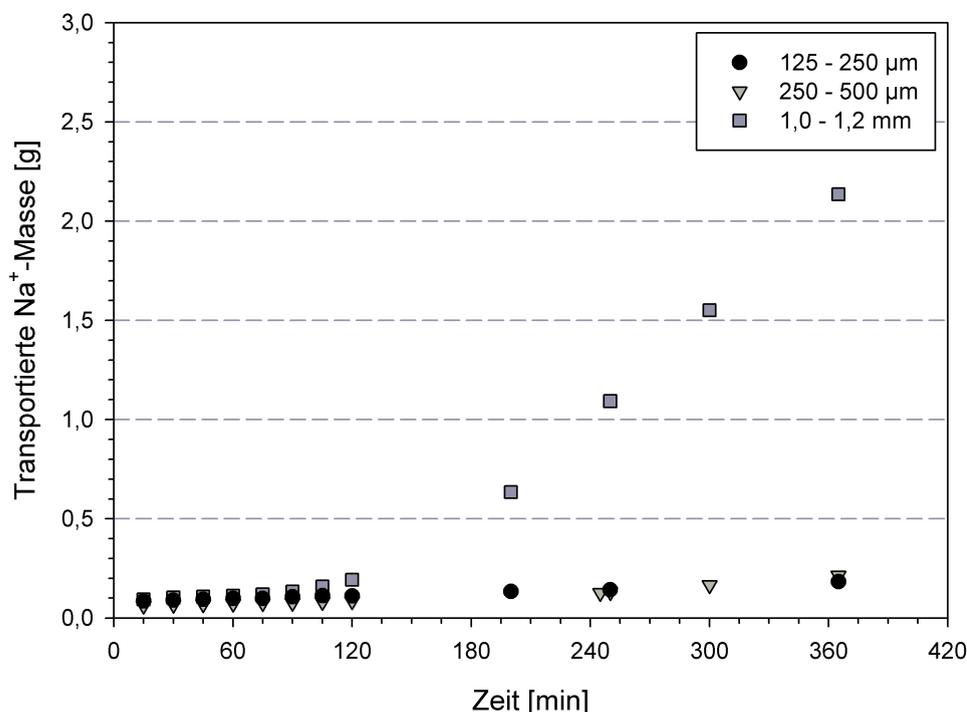


**Abb. 4.21:** Gemessener Verlauf der Stromausbeute als Funktion des Beladungsgrades bei unterschiedlicher Sorbenskorngöße von PC-ZEOLITH

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit  $v_{\ddot{U}}$ : 6–7 cm/s; Mittlere Stromstärke  $I$ : 0,4 – 0,7 A; Mittlere Stromdichte  $i$ : 2,1 – 3,6 mA/cm<sup>2</sup>)

höheren Stromtransport als vorher in der Festphase, wodurch die Stromausbeute für einen Beladungsgrad von 0,9 – 1,0 mit zunehmendem Regenerationsgrad zunächst ansteigt. Mit Dauer der elektrodialytischen Regeneration steigt die Konzentration an Natrium in der Flüssig- und Festphase der feuchten Schüttung. Die Na<sup>+</sup>-Ionen übernehmen dadurch einen zunehmenden Anteil am Gesamtstromtransport. Ab einem Beladungsgrad von 0,9 sinkt folglich die Stromausbeute mit abnehmender Ammoniumbeladung bzw. zunehmendem Regenerationsgrad.

Der mit kleineren Sorbenskörnern zunehmende Anteil des Ammoniums am Stromtransport zeigt sich im Konzentratstrom nicht nur in einer höheren Aufkonzentrierung, sondern auch in einem deutlich geringeren Durchbruch von Natriumionen. Abbildung 4.22 zeigt die transportierte Fracht an Natrium in den Konzentratkreislauf in Abhängigkeit der Dialysezeit für unterschiedliche Korngrößen von PC-ZEOLITH. Der sehr hohe Durchbruch von Natrium mit der Kornfraktion 1,0 – 1,2 mm kann durch eine erhöhte Kanalbildung über die Flüssigphase der feuchten Schüttung erklärt werden (vgl. Kapitel 4.1.2.1). Durch die Kanalbildung aus Na<sup>+</sup>-Ionen sinkt die



**Abb. 4.22:** Gemessener zeitlicher Verlauf der in den Konzentratstrom transportierten Natriummasse bei elektrodialytischer Regeneration ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit  $v_{\text{Ü}}$ :  $6 - 7 \text{ cm/s}$ ; Mittlere Stromstärke  $I$ :  $0,4 - 0,7 \text{ A}$ ; Mittlere Stromdichte  $i$ :  $2,1 - 3,6 \text{ mA/cm}^2$ )

Stromausbeute und der Regenerationsgrad steigt langsamer.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei der elektrodialytischen Regeneration ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE möglichst hohe Stromausbeuten anzustreben und zu realisieren sind. Somit werden höhere Wirkungsgrade der Regeneration erzielt und eine bessere Produktqualität im Konzentratstrom wird gewährleistet.

#### 4.4.4 Einfluss der Abwasserzusammensetzung

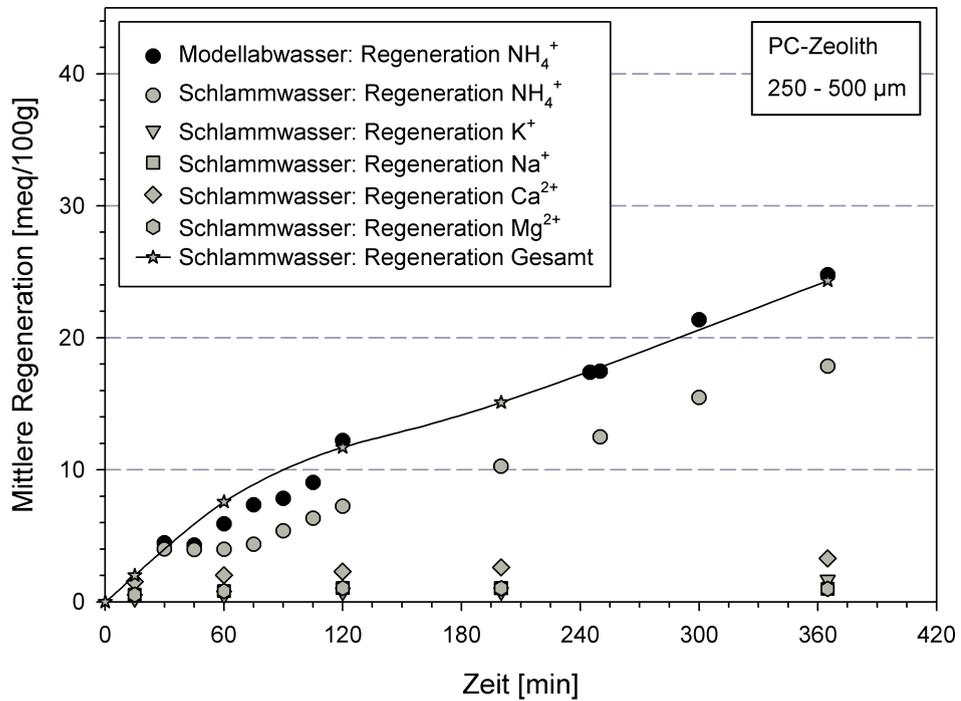
Nach den Versuchsreihen zur elektrodialytischen Regeneration von vorab mit definierten Modelllösungen ins Gleichgewicht gebrachtem PC-ZEOLITH wurde das elektrodialytische Regenerationsverhalten an PC-ZEOLITHEN untersucht, die im Vorfeld mit filtriertem Schlammwasser beaufschlagt wurden. Hierzu wurde die Ionenaustauscherkammer mit PC-ZEOLITH der Kornfraktion  $250 - 500 \mu\text{m}$  befüllt. Vor der Beaufschlagung mit Schlammwasser wurde der Austauscher mit einer 1-molaren NaCl-Lösung vorbehandelt. Somit ist zu Beginn der Beaufschlagung der PC-ZEOLITH nahezu vollständig mit Natrium beladen. Dies ermöglicht eine einfache Bestimmung

der Anfangsbeladungen vor der elektrodialytischen Regeneration. Die ermittelten Beladungszustände sind in Anhang A.13 zusammengefasst. Nach der Beladung mit Schlammwasser wurde die feuchte Schüttung elektrodialytisch regeneriert. Abbildung 4.23 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen. Aufgetragen sind die regenerierten Mengen für Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in  $meq/100g$  in Abhängigkeit der Dialysezeit (vgl. Abb. 4.23(a)). Weiterhin ist die in den Konzentratkreislauf transportierte Fracht an Natrium abgebildet (vgl. Abb. 4.23(b)).

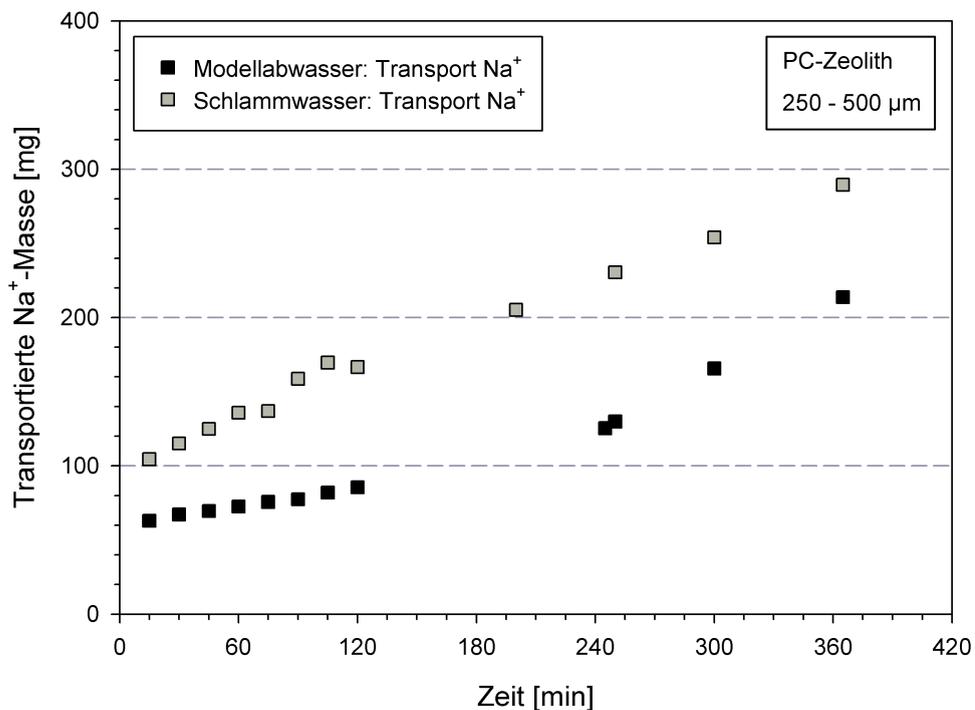
Wird der PC-ZEOLITH in der Ionenaustauscherkammer vor der elektrodialytischen Regeneration mit filtriertem Schlammwasser ins Gleichgewicht gebracht, werden neben Ammonium weitere Kationen in das System eingebracht. Im Mehrstoffsystem Schlammwasser vermindert sich entsprechend Kapitel 4.1.2.3 der Beladungsanteil von Ammonium im Festbett der Ionenaustauscherkammer. Vor der elektrodialytischen Regeneration beträgt die mittlere Anfangsbeladung für Ammonium noch  $51,0 meq/100g$  (vgl. Anhang A.13).

Die bei der elektrodialytischen Regeneration von vorab mit filtriertem Schlammwasser beladenen PC-ZEOLITHEN ermittelte regenerierte Gesamtmenge in  $meq/100g$  schließt die regenerierten Mengen der Kationen Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium ein. Die summierten mittleren Regenerationen erreichen die regenerierte Menge für Ammonium bei elektrodialytischer Regeneration von mit Ammoniumacetatlösung ins Gleichgewicht gebrachtem PC-ZEOLITH. Da im Mehrstoffsystem Schlammwasser neben Ammonium nun weitere Kationen elektrodialytisch ausgetauscht werden, sinkt entsprechend die überführte Masse an Ammonium in den Konzentratstrom. Nach einer Dialysezeit von 365 min wird bezüglich Ammonium eine mittlere Regeneration von  $17,9 meq/100g$  erreicht. Im Einzelstoffsystem beträgt die mittlere Regeneration für Ammonium nach gleicher Dialysezeit und bei Einbringen der gleichen Kornfraktion  $24,8 meq/100g$  (vgl. Abb. 4.23(a)). Damit sinken auch die in der Versuchsreihe mit Schlammwasser beobachteten Stromausbeuten  $\eta$ . Bei der elektrodialytischen Regeneration von vorab mit filtriertem Schlammwasser beladenen PC-ZEOLITHEN liegen die auf das Ion Ammonium bezogenen Stromausbeuten zwischen 45 – 67 % und damit etwas unterhalb den in Abbildung 4.21 ermittelten Stromausbeuten in Modellabwässern.

Die regenerierten Mengen der Kationen Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium liegen deutlich unter der regenerierten Menge für Ammonium. Nach 365 min werden für die vier Kationen mittlere Regenerationswerte von jeweils  $0,5 - 3,3 meq/100g$



(a) Mittlere Regeneration

(b) Transportierte Na<sup>+</sup>-Masse in den Konzentratstrom

**Abb. 4.23:** Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration bei unterschiedlicher Abwasserzusammensetzung

(ED-Modul: halbertechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit  $v_{\ddot{u}}$ : 6–7 cm/s; Mittlere Stromstärke  $I$ : 0,3 – 0,4 A; Mittlere Stromdichte  $i$ : 1,6 – 2,1 mA/cm<sup>2</sup>)

ermittelt. Die Natriumionen im Konzentrat stammen jedoch nur zu einem Teil von mit Natrium belegten Kationenplätzen des PC-ZEOLITHS. Der andere Teil der in den Konzentratstrom transportierten Natriummasse gelangt über einen Durchbruch durch die Ionenaustauscherkammer aus dem Diluatstrom auf die Konzentratseite. Während den Versuchen mit Schlammwasser wird insgesamt ein etwas höherer Durchbruch von Natriumionen in den Konzentratstrom beobachtet (vgl. Abb. 4.23(b)). Dies ist auf den zusätzlichen Eintrag über das Schlammwasser zurückzuführen. Über Differenzenbildung der transportierten Massen aus Abbildung 4.23(b) konnten die mittleren Regenerationswerte bezüglich Natrium in Abbildung 4.23(a) überschlägig abgeschätzt werden. Der Mehreintrag an Natrium durch Schlammwasser beträgt demnach etwa  $1,0 \text{ meq}/100\text{g}$ .

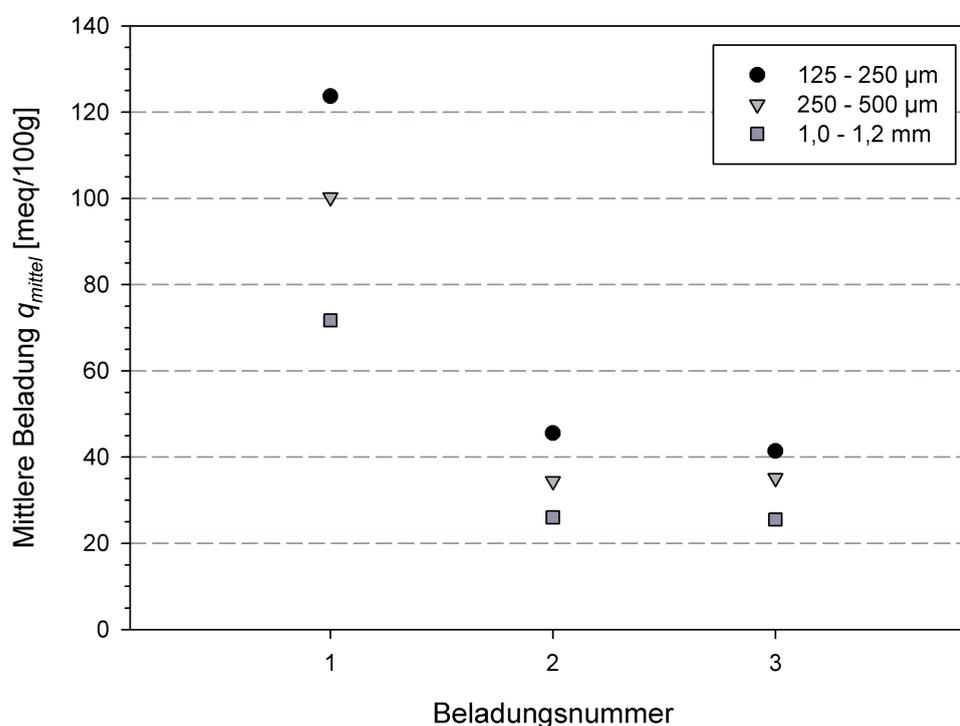
Grundsätzlich zeigt die elektrodialytische Regeneration ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE im Vergleich zur Regeneration im Filterbetrieb (vgl. Kapitel 4.2.2) eine deutlich veränderte Kinetik. Im Filterbetrieb stellt sich bei der Regeneration mit NaCl ( $1 \text{ mol/l}$ ) nach einer Laufzeit von 165 min ein Gleichgewicht im Filter ein. Die mittlere Regeneration bezüglich Ammonium beträgt dabei  $40,1 \text{ meq}/100\text{g}$ . Bei der elektrodialytischen Regeneration ist auch nach einer Dialysezeit von 365 min keine Gleichgewichtseinstellung zu beobachten. Dementsprechend wird für Ammonium mit  $17,9 \text{ meq}/100\text{g}$  ein niedriger Regenerationswert erreicht.

Bei der Regeneration im Filterbetrieb gelangen die Regenerationsionen mit dem Flüssigkeitsstrom in das Festbettsystem. Bei der elektrodialytischen Regeneration hingegen wandern die Regenerationsionen unter der treibenden Kraft des elektrischen Feldes aus der Anolytkammer in die Ionenaustauscherkammer. Die transportierte Menge an Ionen korreliert dabei direkt mit der Stromdichte. Auf der Basis der Ergebnisse zur elektrodialytischen Regeneration der feuchten PC-ZEOLITH-Schüttung ist anzunehmen, dass die Stromdichte im Elektrodialysemodul im Vergleich zur Regeneration mit NaCl ( $1 \text{ mol/l}$ ) im Filterbetrieb einen kleineren Natriumüberschuss in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer bewirkt. Dies würde den niedrigeren Wirkungsgrad der elektrodialytischen Regeneration begründen. Zur weiteren Effizienzsteigerung des Hybridverfahrens aus Ionenaustausch und Elektrodialyse wird daher ein höherer Überschuss an Natriumionen in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer und folglich eine höhere Stromdichte benötigt. Auf verfahrenstechnische Optimierungsmöglichkeiten wird detailliert in Kapitel 5.3 eingegangen.

#### 4.4.5 Wiederbeladung elektrodialytisch regenerierter Austauscher

Um die Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH im periodischen Wechsel von Beladung und elektrodialytischer Regeneration zu untersuchen, wurde der mit Modellabwasser beladene PC-ZEOLITH in der Ionenaustauscherkammer elektrodialytisch regeneriert und im Anschluss wieder mit einer definierten Modellösung beladen. Insgesamt wurde die feuchte Schüttung dreimal beladen und zweimal elektrodialytisch regeneriert.

Bis zur zweiten Beladung ist für die Kornfraktionen  $125 - 250 \mu\text{m}$ ,  $250 - 500 \mu\text{m}$  und  $1,0 - 1,2 \text{ mm}$  eine signifikante Abnahme der Beladungswerte zu verzeichnen (vgl. Abb. 4.24). Dies ist auf die nicht vollständige Regeneration im modifizierten Elektrodialysemodul zurückzuführen. Die erreichten Regenerationsgrade liegen zwischen 25 und 35%. Ab der zweiten Beladung ist bis zur dritten Beladung keine weitere Abnahme des Sorptionsvermögens von PC-ZEOLITH in der Ionenaustauscherkammer mehr festzustellen. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im perio-



**Abb. 4.24:** Mittlere Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH in der Ionenaustauscherkammer der halbtechnischen Versuchsanlage als Funktion der Beladungsnummer mit Modellabwasser

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Volumenstrom  $Q_F$ :  $9,4 - 11,9 \text{ BV/h}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $1.000 \text{ mg/l NH}_4^+$ ; Filterbetriebszeit  $t_F$ : 280 min; Temp.:  $\sim 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH: 7,1)

dischen Wechsel mit einer elektrodialytischen Regeneration mehrere Beladungen des Austauschers möglich sind.

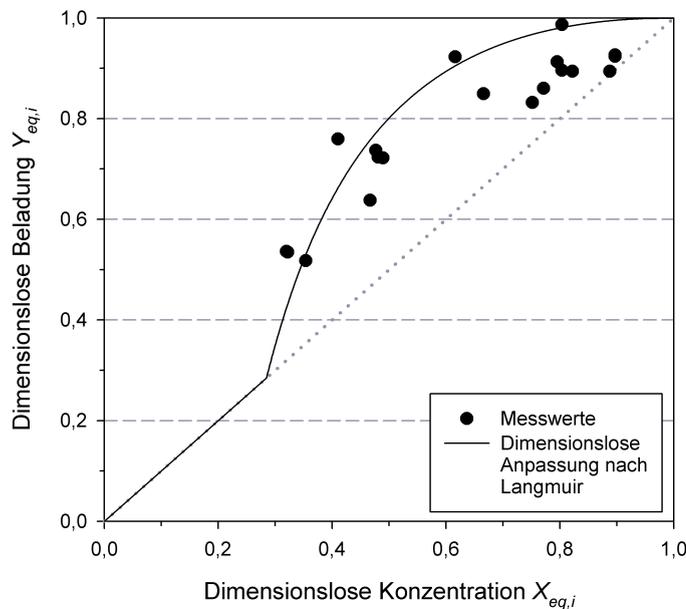
## 5 Diskussion

### 5.1 Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-Zeolith

Bei der Untersuchung der Sorptionsgleichgewichte von Ammonium an PC-ZEOLITH werden im Einzelstoffsystem nahezu alle möglichen Austauschplätze mit Ammonium belegt. Die ermittelten maximalen Beladungen mit Ammonium betragen dabei  $150 - 160 \text{ meq}/100\text{g}$ . Im Gleichgewicht stehen niedrigen Ammoniumkonzentrationen schon hohe Beladungswerte gegenüber. Dies wird durch eine hohe Anfangssteigung der Sorptionsisotherme nach LANGMUIR belegt. Die Untersuchungen zur Gleichgewichtslage in Anwesenheit von Konkurrenzkationen weisen nach, dass Ammonium durch Kalium eine stärkere Konkurrenz erfährt als durch Natrium, Calcium und Magnesium. In der nachfolgenden Untersuchung des Filterverhaltens in filtriertem Schlammwasser konnte Ammonium aufgrund seines äquivalenten Überschusses als das von PC-ZEOLITH bevorzugtere Ion nachgewiesen werden. Somit kann mit dem verwendeten Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit eine effektive und selektive Elimination des Ammoniums aus der betrachteten Abwassermatrix erreicht werden.

Zur abschließenden Bewertung der binären Sorptionsgleichgewichte wird eine dimensionslose Darstellung der Gleichgewichte gewählt. Die experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen  $c_{eq,i}$  und die zugehörigen Gleichgewichtsbeladungen  $q_{eq,i}$  aus Abbildung 4.1 werden dafür mit Gleichung 2.12 in die dimensionslose Form gebracht. Für die dimensionslose Darstellung der Isothermenanpassung nach LANGMUIR gemäß Tabelle 4.1 werden die Gleichgewichtskonzentrationen  $c_{eq,i}$  mit Gleichung 2.11 berechnet. Entsprechend der gegebenen Trennaufgabe wird hierzu  $m = 0,5 \text{ g}$  und  $V_L = 50 \text{ ml}$  gesetzt. Die entsprechenden Gleichgewichtsbeladungen  $q_{eq,i}$  nach LANGMUIR werden mit Gleichung 2.7 ermittelt.

Die in Abbildung 5.1 dargestellte dimensionslose Anpassung nach LANGMUIR lässt eine genaue Beschreibung der Messergebnisse für den Konzentrationsbereich von  $X_{eq,i} = 0,29$  bis  $X_{eq,i} = 1,0$  zu. Für  $X_{eq,i} < 0,29$  geht die dimensionslose LANGMUIR-Beziehung in eine lineare Isotherme über. In diesem Bereich wird theoretisch keine der beteiligten Ionenarten bevorzugt. Oberhalb von  $X_{eq,i} = 0,29$  besitzt die normierte Anpassung nach LANGMUIR einen konvexen Verlauf. Die Sorption von Ammonium an PC-ZEOLITH besitzt hier eine günstige Gleichgewichtslage. Dies beeinflusst die Sorption im Festbett positiv. Aufgrund des günstigen Gleichgewichts kann sich hier ein selbstschärfendes Konzentrationsprofil ausbilden und eine höhere



**Abb. 5.1:** Dimensionslose Darstellung der Sorptionsgleichgewichte von Ammonium an PC-ZEOLITH in Modellabwasser

(Sorbenmenge  $m$ :  $\sim 0,5$  g; Volumen  $V_L$ : 50 ml; Kornfraktion:  $63 - 125 \mu\text{m}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $100 - 3.600 \text{ mg/l NH}_4^+$ ; Kontaktzeit: 1 h; Temp.:  $\sim 21^\circ \text{C}$ ; pH:  $\sim 7,0$ )

Ausnutzung der Filterkapazität erreicht werden (vgl. Abb. 2.7(a)).

Im Mehrstoffsystem Schlammwasser ist mit steigender Kationenstärke in der flüssigen Phase ein Rückgang der Ammoniumaufnahme von PC-ZEOLITH zu beobachten. Mit einer Partikelgrößenfraktion  $< 63 \mu\text{m}$  werden Beladungswerte von  $76,2 - 87,4 \text{ meq}/100\text{g}$  erzielt. Für die Fraktion  $1 - 2 \text{ mm}$  liegen die Beladungen zwischen  $7,1 - 21,1 \text{ meq}/100\text{g}$ .

Tabelle 5.1 listet  $\text{NH}_4^+$ -Beladungswerte verschiedener zeolithischer Sorbentien auf, die in ammoniumreichen Abwässern gemessen wurden. Eine nähere Beschreibung der einzelnen Abwasserbeschaffenheiten findet sich in Anhang A.14. Vergleicht man die mit natürlichen Zeolithen erreichten Beladungen, so wird deutlich, dass mit PC-ZEOLITH in Schlammwasser gleich hohe oder höhere Beladungswerte erzielt werden. Dies bestätigt die Annahme, dass der untersuchte Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit bei der selektiven Sorption von Ammonium aus realen Abwässern als adäquate Alternative zu Klinoptilolith-Zeolith einzustufen ist. Nur mit dem chemisch modifizierten Ionenaustauschermaterial MESOLITE werden von THORNTON et al. höhere Beladungswerte erreicht.

**Tab. 5.1:** Beladungen verschiedener zeolithischer Sorbentien in ammoniumreichen Abwässern

Sorbens	Korngröße	Abwassertyp <sup>a</sup>	Beladung meq NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /100g	Quelle
PC-ZEOLITH	< 63 $\mu\text{m}$	Schlammwasser	76,2 - 87,4	
	1 – 2 mm	Schlammwasser	7,1 - 21,1	
Zeolith	< 150 $\mu\text{m}$	Synth. Abwasser	33,3 - 41,1	JUNG et al., 2004
Klinoptilolith	0,5 – 2 mm	Sickerwasser	23,3 - 38,3	FARKAS et al., 2005
Klinoptilolith/ Mordenit	250 – 500 $\mu\text{m}$	Schweinegülle	13,9 - 20,0	NGUYEN und TANNER, 1998
MESOLITE	1,4 – 2,5 mm	Schlammwasser	150 - 200	THORNTON et al., 2007

<sup>a</sup>Eine nähere Beschreibung der einzelnen Abwasserbeschaffenheiten findet sich in Anhang A.14.

Bei der Untersuchung des Filterverhaltens werden im Mehrstoffsystem Schlammwasser bei einem Volumenstrom von 5 BV/h für die Kornfraktion 125 – 250  $\mu\text{m}$  mittlere Beladungswerte von annähernd 50,0 meq/100g beobachtet. Dabei kann von einer nahezu vollständigen Ausnutzung der Sorptionskapazität von PC-ZEOLITH in filtrierte Schlammwasser ausgegangen werden. Weiterhin können, wie oben schon angekündigt, bezüglich der Sorption Selektivitätseffekte deutlich gemacht werden. Dadurch, dass zunächst sorbierte Kaliumkationen im Verlauf des Filterexperiments durch Ammoniumkationen verdrängt werden, kann Ammonium in Schlammwasser als stärker sorbierbare Komponente identifiziert werden.

Die in Filterversuchen ermittelten Durchbruchkurven für Ammonium zeigen alle einen ähnlichen charakteristischen Verlauf. Die Ablaufkonzentrationen steigen zunächst steil an und flachen gegen Ende der Filterlaufzeit ab. Dies lässt darauf schließen, dass der zeitliche Ablauf des Sorptionsvorgangs entscheidend durch Transportvorgänge im Inneren des PC-ZEOLITHEN (Korndiffusion) beeinflusst wird (vgl. Abb. 2.8).

Bei der Durchströmung der Ionenaustauscherkammer des modifizierten Elektrodialysemoduls mit filtrierte Schlammwasser kann über eine Filterbetriebszeit von

280 min ein mittlerer CSB-Rückhalt von etwa 12 % beobachtet werden (vgl. Anhang A.13). Inwieweit der Ionenaustausch an PC-ZEOLITH durch adsorptive Vorgänge von in Schlammwasser gelösten organischen Verbindungen beeinflusst wird, war nicht Teil der Untersuchungen.

Nach den dazu in der Literatur dokumentierten Äußerungen ist von einer eher geringen Beeinflussung auszugehen (FARKAS et al., 2005; JORGENSEN und WEATHERLEY, 2003). FARKAS et al. (2005) verringern vor der Sorption an Klinoptilolith-Zeolith die TOC-Werte in Sickerwasser durch eine Vorbehandlung mit Aktivkohle von 1.033 mg/l auf 510 mg/l. Im vorbehandelten Sickerwasser erzielen FARKAS et al. jedoch keine höheren Sorptionskapazitäten als im nicht vorbehandelten Sickerwasser. JORGENSEN und WEATHERLEY (2003) können in Anwesenheit von Zitronensäure bzw. in Anwesenheit von Molkeprotein sogar einen Anstieg der Beladungswerte von Ammonium an Klinoptilolith beobachten. Das Herabsetzen der Oberflächenspannung in der Flüssigphase durch den Zusatz organischer Verbindungen und ein damit verbesserter Zugang zu Makroporen könnte nach JORGENSEN und WEATHERLEY eine Erklärung dafür sein. Für eine detaillierte Einschätzung, inwieweit eine Beeinflussung des Ionenaustausches an PC-ZEOLITH durch im Schlammwasser gelöste organische Verbindungen vorliegt, sind demnach weitere Untersuchungen notwendig.

## 5.2 Elektrodialytische Regeneration

Bei der elektrodialytischen Regeneration erfolgt die Regenerierung des PC-ZEOLITHEN durch Ionenaustausch im elektrischen Feld. In einem modifizierten Elektrodialysemodul wird die elektrodialytische Regeneration in diskontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt. Dabei liegt die Richtung der Regeneration senkrecht zur Beladungsrichtung. Der Transport des elektrischen Stroms erfolgt durch die feuchte Schüttung in der Ionenaustauscherkammer.

Bei der Untersuchung der elektrodialytischen Regeneration zeigt sich, dass bessere Regenerationsgrade bei höheren Stromdichten erzielt werden. Kleinere Sorbenskörner in der Ionenaustauscherkammer bewirken einen Anstieg der Masse des regenerierten Ammoniums. Zusätzlich steigt die Stromausbeute infolge des zunehmenden Stromtransports durch Ammoniumionen.

Tabelle 5.2 bilanziert für die Kornfraktionen 125 – 250  $\mu\text{m}$ , 250 – 500  $\mu\text{m}$  und 1,0 – 1,2 mm die mittleren eliminierten und ins Konzentrat überführten Frachten an Ammonium. Die eliminierte  $\text{NH}_4^+$ -Fracht beschreibt die bei der Vorabbeladung im Fest-

**Tab. 5.2:** Spezifische Energiebedarfswerte der elektrodialytischen Regeneration ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE verschiedener Korngrößen

Sorbens Korngröße	Anfangsbeladung	eliminierte $\text{NH}_4^+$ -Fracht	in das Konzentrat überführte $\text{NH}_4^+$ -Fracht	Regenerationsgrad	spezifischer Energiebedarf	
$\mu\text{m}$	$\text{meq}/100\text{g}$	$\text{g}$	$\text{g}$	-	$\text{kWh}/\text{kg NH}_4^+_{\text{überf.}}$	$\text{J}/\text{meq}$
125 - 250	123,7	8,51	2,30	27,0	4,4	283
250 - 500	100,3	6,74	1,66	24,7	5,0	326
1.000 - 1.200	71,7	4,38	1,24	28,4	9,9	644

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Dialysezeit  $t_{\text{ED}}$ : 365 min; weitere Angaben: vgl. Abb. 4.20)

bett der Ionenaustauscherkammer rückgehaltene Masse an Ammonium. Aufgrund der in Kapitel 4.1.2.1 nachgewiesenen Abhängigkeit des Durchbruchverhaltens von der Sorbens Korngröße steigt der Rückhalt an Ammonium mit kleiner werdender Korngröße. Eine höhere Anfangsbeladung sorgt bei der anschließenden elektrodialytischen Regeneration für einen Anstieg der überführten Masse an Ammonium in den Konzentratkreislauf. Die in Tabelle 5.2 aufgelisteten mittleren  $\text{NH}_4^+$ -Frachten, die in den Konzentratstrom überführt werden, entsprechen den in Kapitel 4.4.3 ermittelten Werten. Anhand einer Bilanzierung können orientierende spezifische Energiebedarfs- werte der elektrodialytischen Regeneration berechnet werden. Der spezifische Bedarf an elektrischer Energie bezieht sich dabei auf die Masse des regenerierten Ammoniums. Die zur Beschickung der Anlage benötigte Pumpenenergie wird hier nicht betrachtet.

Durch den mit kleineren Sorbenskörnern zunehmenden Anteil des Ammoniums am Stromtransport steigt die Stromausbeute (vgl. Abb. 4.21). Der daran gekoppelte Rückgang des spezifischen Energiebedarfs zeigt sich in Tabelle 5.2. Bei einem Regenerationsgrad der Kornfraktion 125 – 250  $\mu\text{m}$  von annähernd 30 % liegt der spezifische Energiebedarfswert bei 4,4  $\text{kWh}/\text{kg NH}_4^+_{\text{überf.}}$  bzw. 283  $\text{J}/\text{meq}$ . Mit Sorbenskörnern der Fraktion 1,0 – 1,2 mm wird bei der elektrodialytischen Regeneration ein ent-

sprechend höherer Energiebedarf von  $9,9 \text{ kWh/kg NH}_4^+$  bzw.  $644 \text{ J/meq}$  benötigt.

Da vergleichbare Untersuchungen an ammoniumbeladenen Zeolithen in der Literatur nicht vorliegen, ist eine einordnende Bewertung der ermittelten Energiebedarfswerte schwierig. XING et al. (2007) untersuchen die elektrodialytische Regeneration eines schwach basischen Ionenaustauschers zur Rückgewinnung von Chrom-VI aus Abwässern. Sie ermitteln dabei einen spezifischen Energiebedarf von  $5,33 \text{ kWh/mol}$ , was etwa  $100 \text{ kWh/kg Cr(VI)}$  bzw.  $3,2 \text{ kJ/meq}$  bedeutet. Bei der elektrodialytischen Regeneration kupferbeladener Ionenaustauscherharze berechnet JOHANN (1992) bei einer Stromdichte von  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$  einen spezifischen Energiebedarf von  $8 \text{ kWh/kg Cu}$ . Dies entspricht einem Bedarfswert von  $915 \text{ J/meq}$ .

Im Falle einer stofflichen Verwertung der Konzentratlösung kann der elektrodialytischen Regeneration auf Grund der substituierten Stickstoffproduktion eine Energie-Gutschrift angerechnet werden. Für die Produktion von Ammoniak werden aktuell im Mittel etwa  $37 \text{ GJ/t NH}_3 = 10,3 \text{ kWh/kg NH}_3$  benötigt (IFA, 2009). Weiterhin würde bei einer Schlammwasserbehandlung im Hauptstrom der Kläranlage ein Energie-mehrbedarf von etwa  $4 - 6 \text{ kWh/kg N}_{\text{eli}}$  anfallen (HABERKERN et al., 2008). HABERKERN et al. rechnen daher auf einer kommunalen Kläranlage mit einer deutlichen Energieeinsparung bei Installation einer separaten Schlammwasserbehandlung, die mit einem Energiebedarf von etwa  $1,5 - 2 \text{ kWh/kg N}_{\text{eli}}$  auskommt. Die experimentell ermittelten spezifischen Energiebedarfswerte der elektrodialytischen Regeneration in Tabelle 5.2 liegen noch etwas über diesen Empfehlungswerten. Bei einer großtechnischen Umsetzung mit mehr als einem Zelltriple aus Diluat, Ionenaustauscherkammer und Konzentrat pro Elektrodialysemodul ist jedoch mit einem weiteren Rückgang des Energiebedarfs der elektrodialytischen Regeneration zu rechnen.

Bei der elektrodialytischen Regeneration von vorab mit filtriertem Schlammwasser beladenen PC-ZEOLITHEN beträgt für Ammonium die nach 365 min erreichte mittlere Regeneration  $17,9 \text{ meq/100g}$ . Dies entspricht einem Regenerationsgrad von 35 %. Die mittleren Regenerationswerte für Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium liegen deutlich darunter ( $0,5 - 3,3 \text{ meq/100g}$ ).

Bei der nachfolgenden Überprüfung der Produktqualität im Konzentratstrom werden neben den Kationen Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium gemäß der Schlammwasserbeschaffenheit aus Tabelle 3.1 zur weitergehenden Identifizierung möglicher Problemstoffe die Schwermetalle Blei, Kupfer, Zink und Cadmium be-

trachtet. Der Sorptionsmechanismus dieser zweiwertigen Schwermetallkationen an PC-ZEOLITH beruht ebenfalls auf einem Ionenaustausch. Wird für die Präferenz der Aufnahme ein ausgeprägter Hydratationseffekt angenommen, spricht nichts gegen die Annahme, dass mit steigendem Durchmesser der hydratisierten Kationen die Selektivität von PC-ZEOLITH ab (vgl. Kapitel 2.2.3), ergibt sich für die vier Schwermetallkationen folgende Selektivitätsreihe  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$  (vgl. Tab. 5.3).

Tabelle 5.3 bilanziert für die genannten Störkationen die mittleren ins Konzentrat überführten Frachten. Der zugehörige Regenerationsgrad ergibt sich mit der in die Ionenaustauscherkammer eingefüllten Sorbensmenge  $m$ . Bei den hier gezeigten Un-

**Tab. 5.3:** Störstofffrachten und -konzentrationen in der Konzentratlösung aus der elektrodialytischen Regeneration von vorab mit filtriertem Schlammwasser beladenen PC-ZEOLITHEN

Kation	Ionenradius im Kristall <sup>a</sup> Å	Ionenradius hydratisiert <sup>b</sup> Å	in das Konzentrat überführte Fracht <i>mg</i>	Regenerationsgrad <i>meq/100g</i>	Konzentration im Konzentrat <i>mg/l</i>	Kennzeichnung ab ... nach DÜMV (2008)	Kennzeichnungsschwelle nach DÜMV (2008) <sup>c</sup> <i>mg/l</i>
K <sup>+</sup>	1,38	3,31	221	1,7	111	0,62 % TM	520
Na <sup>+</sup>	1,02	3,58	242	1,0	121	0,2 % TM	170
Ca <sup>2+</sup>	1,00	4,12	221	3,3	111	5,7 % TM	4.790
Mg <sup>2+</sup>	0,72	4,28	21	0,5	11	0,18 % TM	150
Pb <sup>2+</sup>	1,19	4,01	0,03	$9 \cdot 10^{-5}$	0,02	100 <i>mg/kg</i> TM	8,0
Cu <sup>2+</sup>	0,77	4,19	0,09	$8 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,05 % TM	40
Cd <sup>2+</sup>	0,95	4,26	0,0005	$3 \cdot 10^{-6}$	0,0003	1,0 <i>mg/kg</i> TM	0,08
Zn <sup>2+</sup>	0,74	4,30	0,99	$9 \cdot 10^{-3}$	0,50	0,1 % TM	85

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Dialysezeit  $t_{ED}$ : 365 min; Sorbensmenge  $m$ : 335 g; Kornfraktion: 250–500  $\mu\text{m}$ ; Konzentratvolumen  $V_{Konz.}$ : 2,0 Liter; weitere Angaben: vgl. Abb. 4.23)

<sup>a</sup>nach HAYNES und LIDE (2010); für Ionen mit einer Koordinationszahl von 6

<sup>b</sup>nach NIGHTINGALE (1959); bei 25 °C

<sup>c</sup>berechnet anhand eines Trockenrückstandes von 8 % und einer Dichte der Lösung von 1,05 *kg/l*

tersuchungen wurde die Ionenaustauscherkammer mit  $m = 335$  g PC-ZEOLITH der Kornfraktion  $250 - 500 \mu\text{m}$  befüllt. Das Flüssigkeitsvolumen des Konzentrats betrug  $2,0$  Liter.

Es zeigt sich, dass in den Konzentratkreislauf nur geringe Frachten an Schwermetallen eingetragen werden. Vor allem das im Schlammwasser im äquivalenten Überschuss vorliegende Ammonium und das daraus resultierende Selektivitätsverhalten von PC-ZEOLITH sorgen demnach für einen weitestgehenden Ausschluss von Schwermetallen aus der Produktlösung. Nach der Düngemittelverordnung DÜMV (2008) besteht für keinen Nebenbestandteil der im Konzentratkreislauf produzierten Ammoniumsulfatlösung eine Deklarationspflicht. Die in  $\text{mg/l}$  umgerechneten Kennzeichnungsschwellen werden von keinem Störstoff überschritten.

Gemäß den erreichten Eintragsfrachten an Ammonium (vgl. Tab. 5.2) kann die produzierte Ammoniumsulfatlösung als Bodenhilfsstoff deklariert werden (Bodenhilfsstoff:  $< 1,5\%$  N nach DÜMV, 2008). Eine Einordnung als Düngemittel bedarf einer weiteren Aufkonzentrierung (Mindegehalt:  $5\%$  N nach DÜMV, 2008). Im periodischen Wechsel von Beladung und elektrodialytischer Regeneration bietet sich somit ein Verbleib der Konzentratlösung im Kreislauf über mehrere Zyklen an. Bei Erreichen eines zu definierenden Stickstoffgehaltes ist die Einhaltung der Grenzwerte für Nebenbestandteile zu gewährleisten.

Eine stoffliche Verwertung der Ammoniumsulfatlösung ist weiterhin in Anwendungsbereichen der chemischen Industrie (Herstellung von Feuerlöschpulver), der Lederindustrie (Herstellung von Beizen) und der Papierindustrie (Herstellung schwer entflammbarer Papiere) vorstellbar.

### 5.3 Verfahrenstechnische Optimierungsmöglichkeiten

Bei den Untersuchungen zur Regenerierbarkeit von PC-ZEOLITHEN im elektrischen Feld wird der Ionenaustauscher innerhalb des modifizierten Elektrodialysemoduls als feuchte Schüttung elektrodialytisch regeneriert. Dafür wird die Ionenaustauscherschüttung vorab mit Trinkwasser gesättigt, womit eine elektrische Leitfähigkeit im Hohlraumvolumen der Ionenaustauscherkammer hergestellt ist. Die hierbei erreichten Regenerationsgrade liegen zwischen  $25$  und  $35\%$ . Als limitierender Faktor des elektrodialytischen Regenerationserfolges kann die Stromdichte identifiziert werden. Je höher die Stromdichte ist, desto größer sind die Natriumüberschüsse in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer und desto größer ist der Wirkungsgrad

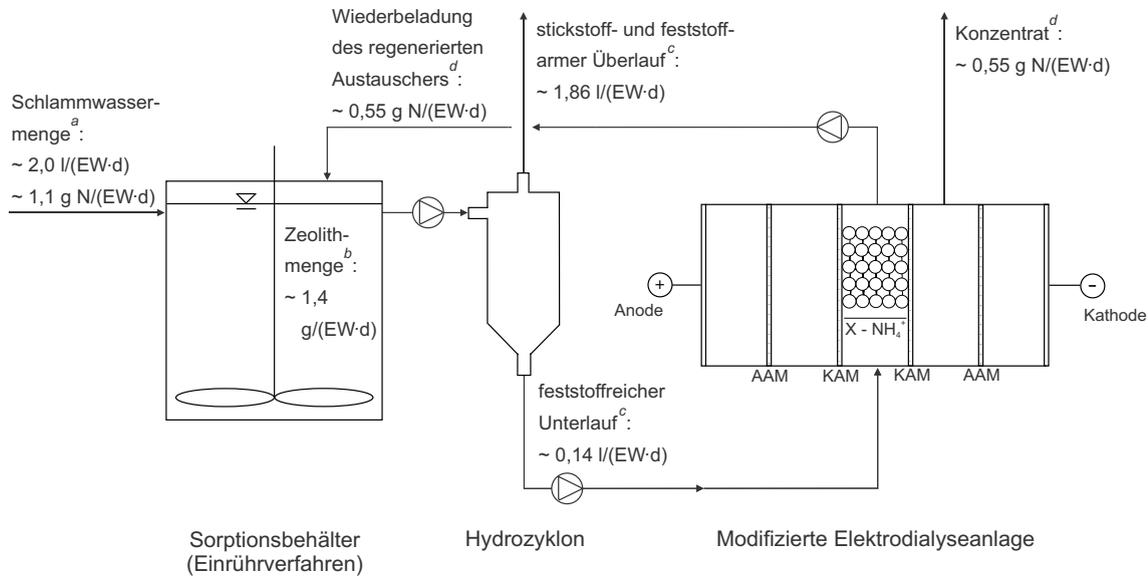
der Regeneration.

Zur weiteren Effizienzsteigerung des untersuchten Kombinationsverfahrens aus Ionenaustausch und Elektrodialyse stehen daher Maßnahmen im Vordergrund, die einen geringeren Spannungsabfall über die Ionenaustauscherkammer bewirken. Darauf aufbauend können gezielte Fragestellungen für weiterführende Forschungsarbeiten abgeleitet werden.

Einen ersten Ansatzpunkt stellt die systematische Variation der Schichtdicke der Ionenaustauscherkammer dar. Das modifizierte Elektrodialysemulmodul der halbtechnischen Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration ist mit einer 20 mm dicken Zeolithkammer bestückt. Eine geringere Schichtdicke wäre technisch realisierbar. Da der elektrische Spannungsabfall über die Ionenaustauscherkammer linear mit abnehmender Kammerdicke sinkt, böte sich eine grundlegende Untersuchung des Regenerationsverhaltens bei unterschiedlicher Schichtdicke an. Dabei wäre das Durchbruchverhalten unerwünschter Nebenbestandteile in den Konzentratkreislauf in die Untersuchungen miteinzubeziehen.

Eine weitere verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahme zielt auf eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der die Zeolithkörner umgebenden Flüssigphase ab. Zukünftige Forschungsarbeiten sollten die Frage aufgreifen, ob mittels kontinuierlicher Spülung der Zeolithschüttung während der elektrodialytischen Regeneration der Kammerwiderstand verringert und ein besserer Wirkungsgrad erzielt werden kann. Dabei sollten als Parameter die Vorlagemenge, das Rückführungsverhältnis und der pH-Wertes im Spülwasser betrachtet werden.

Darüber hinaus sollte für eine großtechnische Umsetzung des Verfahrens die Machbarkeit einer externen Beladungsstufe geprüft werden. Die im Verfahrensablauf mit interner Beladung anfallende Stillstandszeit der Elektrodialyseanlage könnte vermieden und eine erhebliche Einengung des Anlagenzufusses erreicht werden. Nach einer externen Beladungsstufe, vorzugsweise im Einrührverfahren, würde der ammoniumbeladene Zeolith über einen Hydrozyklon abgetrennt und der Elektrodialyseanlage zugeführt werden. Im vereinfachten Anwendungsbeispiel aus Abbildung 5.2 ergäbe sich ein Einengungsfaktor von 14,3.



**Abb. 5.2:** Fließschema einer Anlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externem Beladungsverfahren

Annahmen:

<sup>a</sup> Schlammwasser aus der Entwässerung stabilisierter Schlämme; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $700 \text{ mg/l NH}_4^+$

<sup>b</sup> im Einrührverfahren erreichte Gleichgewichtsbeladung  $q_{eq, \text{NH}_4^+}$ :  $55,6 \text{ meq}/100\text{g} = 10,0 \text{ mg/g}$ ;

100-fache Rezyklierung

<sup>c</sup> im Unterlauf des Hydrozyklons erreichte Feststoffkonzentration:  $1.000 \text{ g/l Zeolith}$

<sup>d</sup> im Elektrodialysemodul erreichter Regenerationsgrad: 50%

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein neuartiges Verfahren zur Entfernung und Rückgewinnung von Ammoniumstickstoff aus Schlammwasser der anaeroben Schlammbehandlung erprobt. Die Verfahrenstechnik bestand aus einer Hybridlösung aus Ionenaustausch und Elektrodialyse. In einem ersten Schritt wurden die Ammoniumionen zunächst von einem natürlichen Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit (PC-ZEOLITH) sorbiert. Nach Erreichen der Aufnahmekapazität wurde der Austauscher im elektrischen Feld elektrodialytisch regeneriert. Die rückgetauschten Ammoniumionen wurden als Ammoniumsulfat in einer Konzentratlösung angereichert.

Die Untersuchungen befassten sich zunächst mit der detaillierten Beschreibung des Sorptionsverhaltens von Ammonium an PC-ZEOLITH. Bei der Untersuchung der Sorptionsgleichgewichte im Einzelstoffsystem wurde beobachtet, dass niedrigen Ammoniumkonzentrationen schon hohe Beladungswerte gegenüberstanden. Bei maximaler Belegung waren dabei nahezu alle möglichen Austauschplätze mit Ammonium besetzt. Mit Hilfe einer dimensionslosen Isothermenanpassung nach LANGMUIR konnte nachgewiesen werden, dass ein für die Sorption günstiges Gleichgewicht vorliegt. Zusätzlich zeigte die Bestimmung pH-abhängiger Beladungswerte von Ammonium an PC-ZEOLITH, dass die Ionenaustauschreaktion bevorzugt im neutralen pH-Wertbereich abläuft.

Die Untersuchung der Gleichgewichtslage der Sorption aus filtriertem Schlammwasser ergab, dass sich mit zunehmender Komplexität der Abwasserzusammensetzung das Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-ZEOLITH verändert. Im System verschiedener Kationen verringerte sich mit steigender Kationenstärke das Ammoniumaufnahmevermögen von PC-ZEOLITH. Im Mehrstoffsystem Schlammwasser erwies sich weiterhin die Verwendung kleiner Sorbenskörner als vorteilhaft für den Ionenaustausch. Untersuchungen zur Sorptionskinetik belegten zudem eine rasche Gleichgewichtseinstellung in filtriertem Schlammwasser.

In Filterversuchen konnte für das Durchbruchverhalten eine Abhängigkeit bezüglich der Sorbenskorngroße und des Volumenstroms nachgewiesen werden. Im Festbett wurde mit kleinerem Partikeldurchmesser bzw. geringerem Volumenstrom eine höhere Belegung mit Ammonium erzielt. Die Form der Durchbruchkurven ließ auf eine geschwindigkeitsbestimmende Diffusion im Partikelinnern schließen. Zusätzlich konnten Selektivitätseffekte bezüglich der Sorption aus filtriertem Schlammwasser deutlich gemacht werden. Ammonium wurde dabei als die am stärksten sorbierbare

Komponente ausgemacht. Für den Ionenaustausch an PC-ZEOLITH konnte somit eine selektive Elimination des Ammoniumions aus filtriertem Schlammwasser nachgewiesen werden.

Das Regenerationsverhalten ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE zeigte eine starke Abhängigkeit bezüglich der Natriumkonzentration und des pH-Wertes im Regenerationsmittel. Bei der Wiederbeladung regenerierter Austauscher konnte eine hohe Zyklenzahl erzielt werden, was hohe Standzeiten der Ionenaustauscher erwarten lässt.

Bei der Untersuchung der elektrodialytischen Regeneration konnten verschiedene Einflussfaktoren auf den Regenerationserfolg ausgemacht werden: (I) Eine höhere Stromdichte führt zu höheren Natriumüberschüssen in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer. Damit steigt der Regenerationsgrad. (II) Befinden sich kleinere Sorbenskörner in der Ionenaustauscherkammer, steigt die Anfangsbeladung zu Beginn der elektrodialytischen Regeneration. Mit der Anfangsbeladung steigt die überführte Masse an Ammonium in den Konzentratkreislauf; zusätzlich sinkt der spezifische Energiebedarf. (III) Über das Schlammwasser werden neben Ammonium weitere Kationen in das System eingebracht. Dadurch steigt der Regenerationsgrad etwas langsamer und die erzielten Stromausbeuten sind etwas geringer.

Die im halbtechnischen Versuch produzierte Ammoniumsulfatlösung könnte einer stofflichen Verwertung zugeführt werden. Nach den Vorgaben der Düngemittelverordnung würde die Produktlösung eine Deklaration als Bodenhilfsstoff erhalten. Eine Kennzeichnungspflicht für Nebenbestandteile fiel nicht an. Im Rahmen der erzielten Verfahrenperformance wurde damit eine abwasserfreie Regenerationstechnik realisiert.

Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit ergeben sich verschiedene Ansatzpunkte für weiterführende Forschungsarbeiten. Dabei erscheinen vor allem Fragestellungen vielversprechend, die im modifizierten Elektrodialysemodul eine Verringerung des Spannungsabfalls über die Ionenaustauscherkammer in den Blick nehmen.

## A Anhang

### A.1 Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von PC-ZEOLITH (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. ZEOLITH UMWELTECHNIK GMBH)

Element	%
SiO <sub>2</sub>	51,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40
MgO	0,96
CaO	4,73
SrO	0,35
Na <sub>2</sub> O	0,04
K <sub>2</sub> O	0,60
H <sub>2</sub> O	15,14 (Ignition loss)

## A.2 Parameter der Versuchsanlagen zur elektrodialytischen Regeneration

	Laborprototyp	Halbtechnische Versuchsanlage
<i>Zellgeometrie</i>		
Länge	85 mm	310 mm
Breite	85 mm	62 mm
Dicke	Elektrodenkammern	10 mm
	Anolytkammer	10 mm
	Zeolithkammer	10 mm
	Katholytkammer	10 mm
Effektive Membranfläche	72 cm <sup>2</sup>	192 cm <sup>2</sup>
<i>Membranen</i>		
Anionenaustauschermembran	PC-SA	PC-SA
Kationenaustauschermembran	PC-SK	PC-SK
<i>Elektroden</i>		
Anode	Pt/Ir-Titan	Pt/Ir-Titan
Kathode	V4A-Stahl	V4A-Stahl
<i>Stromversorgung</i>		
	BK P. 1788	EA-PS2316-050
	0 – 32 V/0 – 6 A	0 – 32 V/0 – 5 A
	Fa. BK PRECISION	Fa. ELEKTRO-AUTOMATIK GMBH
<i>Pumpen</i>		
	Peristaltikpumpen	Kreiselpumpen
	PD 5201	Typ M 56 B2
	Fa. HEIDOLPH GMBH	Fa. LEDERLE GMBH

### A.3 Parameter der verwendeten Ionenaustauschermembranen (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. PCA GMBH)

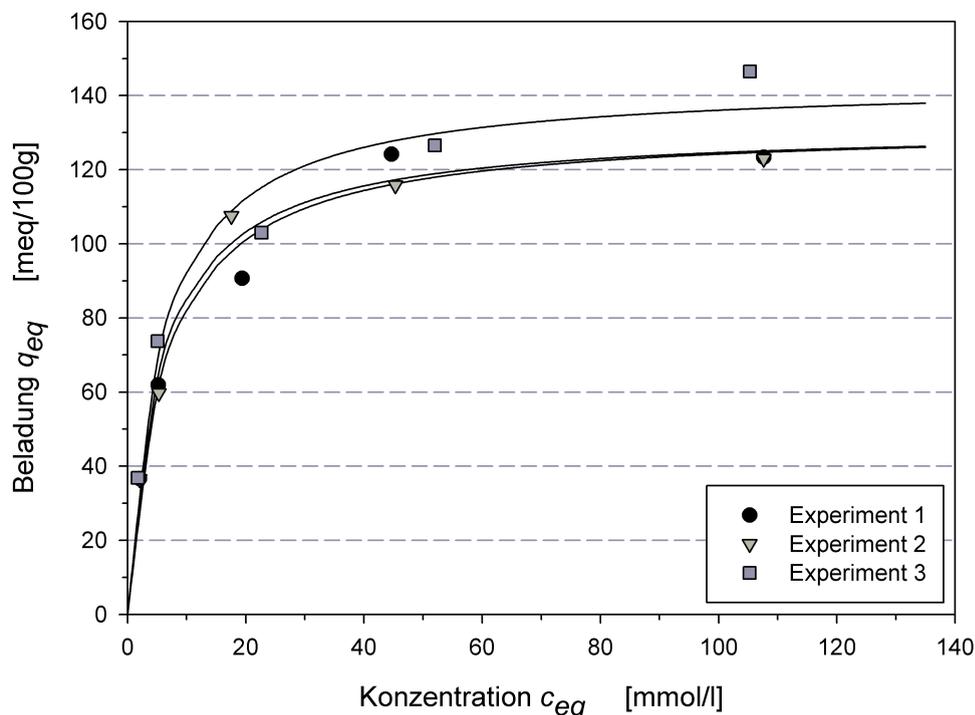
		AAM	KAM
		PC-SA	PC-SK
Membrandicke	$\mu\text{m}$	90 - 130	90 - 130
Festladungsdichte	$\text{meq/g}$	0.4 - 1,1	1,2
Temperaturbeständigkeit	max. $^{\circ}\text{C}$	60	60
Chemische Beständigkeit	pH-Wertbereich	0 - 9	0 - 9
Druckfestigkeit	bar	4 - 5	4 - 5
Transport-Nummer	Total Anion/Kation	> 0.93	> 0.95

### A.4 Atomabsorptionsspektrometrische Messmethoden

Element	Verfahren	Methode	Wellenlänge [nm]	Bereich
Kalium	DIN-38406-E13	Flammen-AAS	766,5	1 – 10 $\text{mg/l}$
Calcium	EN-ISO-7980	Flammen-AAS	422,7	3 – 50 $\text{mg/l}$
Magnesium	EN-ISO-7980	Flammen-AAS	285,2	0,9 – 5 $\text{mg/l}$
Natrium	DIN-38406-E14	Flammen-AAS	589,0	5 – 10 $\text{mg/l}$
Kupfer	DIN-38406-E7-2	Graphitrohr-AAS	324,7	2 – 50 $\mu\text{g/l}$
Chrom	DIN-EN-1233	Graphitrohr-AAS	357,9	-
Cadmium	DIN-EN-ISO-5961	Graphitrohr-AAS	228,8	-
Blei	DIN-38406-E6-2	Graphitrohr-AAS	283,3	-
Nickel	DIN-38406-E11-2	Graphitrohr-AAS	232,0	5 – 100 $\mu\text{g/l}$
Zink	DIN-38406-E8	Flammen-AAS	213,8	0,01 – 2 $\text{mg/l}$

### A.5 Reproduzierbarkeit der Gleichgewichtsversuche

Zur Bewertung der Vertrauenswürdigkeit der Versuche zum Sorptionsgleichgewicht und der daraus abgeleiteten Gleichgewichtsparameter nach LANGMUIR wurden drei Wiederholungsexperimente durchgeführt. Die Werte der drei Messreihen und die Anpassungen nach LANGMUIR sind in der folgenden Abbildung dargestellt:



(Sorbensmenge  $m$ :  $\sim 0,5$  g; Volumen  $V$ : 50 ml; Kornfraktion:  $63 - 125 \mu\text{m}$ ; Ausgangskonz.  $C_0$ :  $100 - 2.200 \text{ mg/l NH}_4^+$ ; Kontaktzeit: 1 h; Temp.:  $\sim 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH:  $\sim 7,0$ )

Die Ammoniummessung erfolgte hier mittels einer photometrischen Bestimmung (vgl. Kapitel 3.6). Gemäß den Verfahrenskenndaten des Herstellers zur Validierung der Testmethode beträgt der Variationskoeffizient dabei  $1,03\%$  bei unverdünnter Messung im Bereich  $2,5 - 60 \text{ mg/l NH}_4^+$  (HACH LANGE GMBH, 2010). Bei hohen Ammoniumkonzentrationen, die im Experiment zu hohen Beladungen im Gleichgewicht führen, war eine Verdünnung von 1:100 notwendig. Durch die höheren Verdünnungsverhältnisse treten größere Fehler auf, die sich bei der Berechnung der Beladung über eine Massenbilanz auch auf die Gleichgewichtsparameter nach LANGMUIR auswirken. Die mit den drei Wiederholungsexperimenten ermittelten Schwankungsbreiten der Parameter  $q_{max}$  und  $K_L$  liegen mit relativen Standardabweichungen von  $5,2\%$  bzw.  $5,5\%$  jedoch in einem sehr akzeptablen Bereich.

	$q_{max}$ [ $\frac{meq}{100g}$ ]	$K_L$ [ $\frac{l}{mmol}$ ]
Experiment 1	131,70	0,1653
Experiment 2	131,37	0,1837
Experiment 3	143,62	0,1793
Mittelwert	135,56	0,1761
relative Standardabweichung in %	5,2	5,5

Die relative Standardabweichung wurde nach folgender Gleichung berechnet:

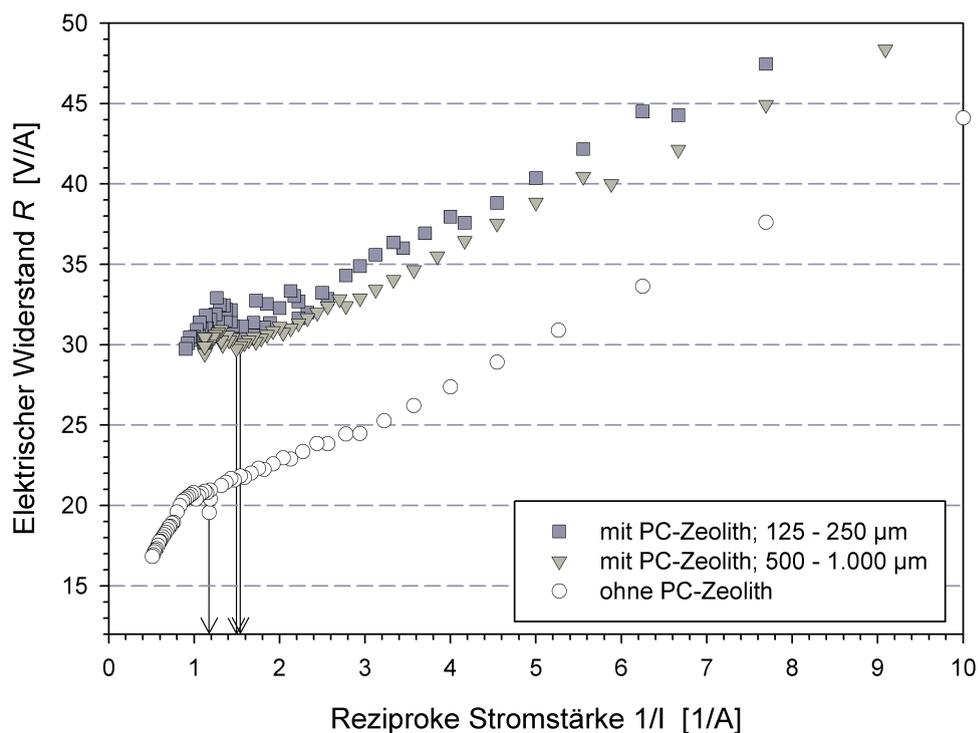
$$\frac{\sigma}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}} \quad (\text{A.1})$$

mit der Standardabweichung  $\sigma$ , der Anzahl der Versuche  $N$ , dem Mittelwert aller Versuche  $\bar{x}$  und den einzelnen Messwerten  $x_i$ .

### A.6 Vergleich der Isothermenanpassungen mit ISOFIT 1.2 und dem Solver von MS OFFICE EXCEL 2003 in Modellabwasser

Isotherme	Parameter	ISOFIT 1.2	MS-Solver
Langmuir	WSSE [ $(\frac{meq}{100g})^2$ ]	5953,9	5997,2
	$R_y$ [-]	0,949	0,947
	$s$ [ $\frac{meq}{100g}$ ]	14,09	14,14
	$q_{max}$ [ $\frac{meq}{100g}$ ]	139,21	137,01
	$K_L$ [ $\frac{l}{mmol}$ ]	0,1804	0,1903
Freundlich	WSSE [ $(\frac{meq}{100g})^2$ ]	8184,5	8186,4
	$R_y$ [-]	0,925	0,925
	$s$ [ $\frac{meq}{100g}$ ]	16,52	16,52
	$K_F$ [ $\frac{l^{(1/n_F)} mmol^{(1-(1/n_F))}}{100g}$ ]	44,51	44,37
	$1/n_F$ [-]	0,2449	0,2462

### A.7 Grafische Ermittlung der Grenzstromdichte mit der Methode nach COWAN und BROWN (1959)



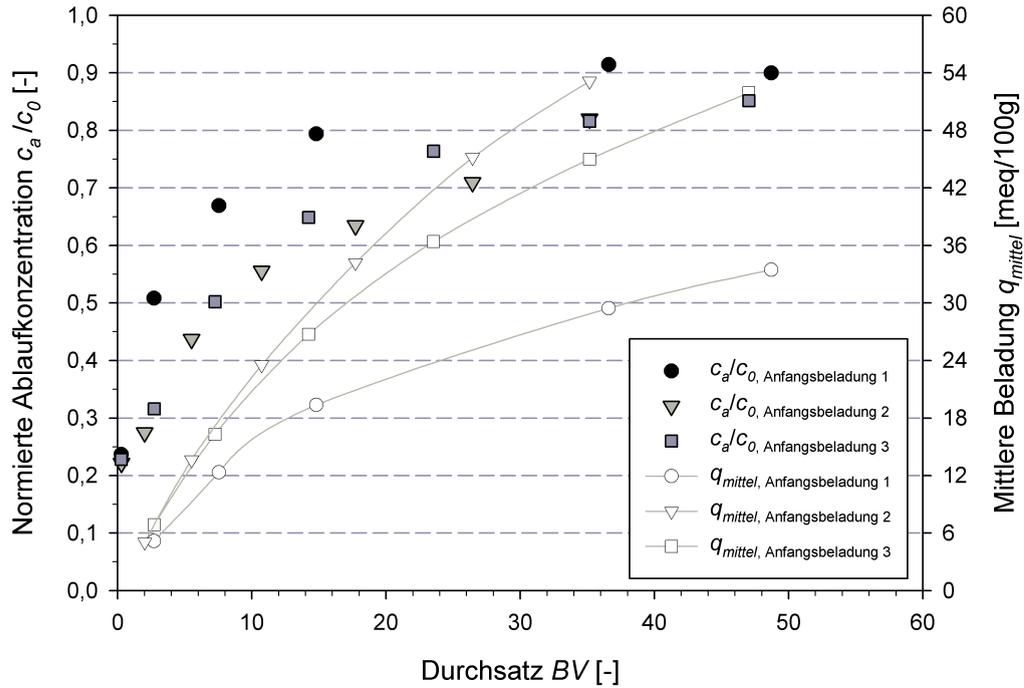
(ED-Modul: Laborprototyp; 0,03-molare  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung; Überströmungsgeschwindigkeit  $v_{\ddot{u}}$ :  $0,9 \text{ cm/s}$ ; weitere Angaben: vgl. Kapitel 3.5.2)

### A.8 Anfangsbeladungen der Versuche zum Einfluss der Stromdichte auf die elektrolytische Regeneration

	Durchbruchgrad	$q_{\text{mittel}}$
Anfangsbeladung 1	90 %	$33,5 \text{ meq}/100\text{g}$
Anfangsbeladung 2	82 %	$53,1 \text{ meq}/100\text{g}$
Anfangsbeladung 3	85 %	$51,9 \text{ meq}/100\text{g}$

(ED-Modul: Laborprototyp; Volumenstrom  $Q_F$ :  $5,3 - 7,3 \text{ BV/h}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ :  $1.000 \text{ mg}/1 \text{ NH}_4^+$ ; Kornfraktion:  $500 - 1.000 \mu\text{m}$ ; Filterbetriebszeit  $t_F$ : 400 min; Temp.:  $\sim 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH: 7,1)

### A.9 Normierter Konzentrationsverlauf am Ausgang der Ionenaustauscherkammer des Laborprototyps und Beladungsverhalten während der Beaufschlagung mit Modellabwasser



(ED-Modul: Laborprototyp; Volumenstrom  $Q_F$ : 5,3 – 7,3 BV/h; Ausgangskonz.  $c_0$ : 1.000 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ; Kornfraktion: 500 – 1.000  $\mu\text{m}$ ; Filterbetriebszeit  $t_F$ : 400 min; Temp.:  $\sim 21^\circ\text{C}$ ; pH: 7,1)

### A.10 Beweglichkeiten der betrachteten Ionen bei unendlicher Verdünnung für $25^\circ\text{C}$

Bei unendlicher Verdünnung setzt sich die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0$  eines Elektrolyten aus den molaren Ionengrenzleitfähigkeiten  $\lambda_0^\pm$  der Anionen und Kationen zusammen:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (\text{A.2})$$

Die molare Ionengrenzleitfähigkeit  $\lambda_0^\pm$  ist das Produkt aus Faradaykonstante  $F$  und Ionenbeweglichkeit  $u_0^\pm$ :

$$\lambda_0^\pm = F \cdot u_0^\pm \quad (\text{A.3})$$

Durch Umformen ergeben sich aus den molaren Ionengrenzleitfähigkeiten  $\lambda_0^\pm$  folgen-

de Ionenbeweglichkeiten  $u_0^\pm$  für die in dieser Arbeit betrachteten Ionen:

Ion	molare Ionengrenzleitfähigkeit $\lambda_0^\pm$	Ionenbeweglichkeit $u_0^\pm$
$\text{NH}_4^+$	$73,50 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$7,62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
$\text{Na}^+$	$50,08 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$5,19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
$\text{K}^+$	$73,48 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$7,62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
$1/2 \text{ SO}_4^{2-}$	$80,00 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$8,29 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

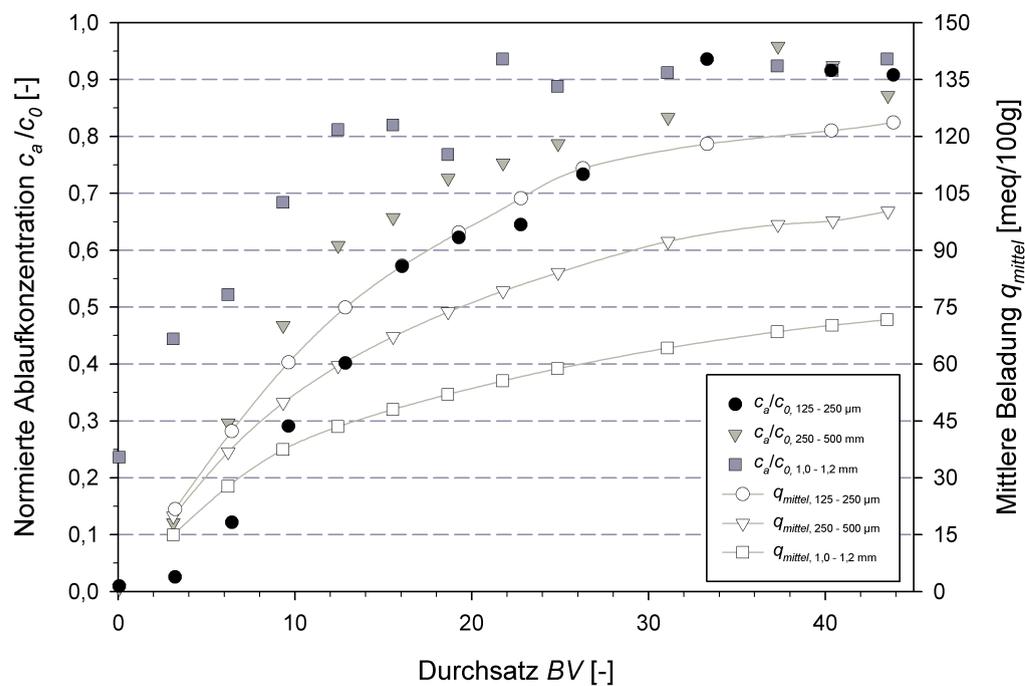
(Zahlenwerte für  $\lambda_0^\pm$  nach HAYNES und LIDE, 2010)

#### A.11 Anfangsbeladungen der Versuche zum Einfluss der Sorbenskorngroße auf die elektrodialytische Regeneration

	Durchbruchgrad	$q_{\text{mittel}}$
PC-ZEOLITH, 125 – 250 $\mu\text{m}$	92 %	123,7 $\text{meq}/100\text{g}$
PC-ZEOLITH, 250 – 500 $\mu\text{m}$	92 %	100,3 $\text{meq}/100\text{g}$
PC-ZEOLITH, 1,0 – 1,2 mm	93 %	71,7 $\text{meq}/100\text{g}$

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Volumenstrom  $Q_F$ : 10,3 – 10,6  $\text{BV}/\text{h}$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ : 1.000  $\text{mg}/\text{l}$   $\text{NH}_4^+$ ; Filterbetriebszeit  $t_F$ : 280 min; Temp.:  $\sim 21$  °C; pH: 7,1)

**A.12** Normierter Konzentrationsverlauf am Ausgang der Ionenaustauscherkammer der halbtechnischen Versuchsanlage und Beladungsverhalten während der Beaufschlagung mit Modellabwasser bei unterschiedlicher SorbenskorngroÙe von PC-ZEOLITH



(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Volumenstrom  $Q_F$ : 10,3 – 10,6  $BV/h$ ; Ausgangskonz.  $c_0$ : 1.000  $mg/l$   $NH_4^+$ ; Filterbetriebszeit  $t_F$ : 280 min; Temp.:  $\sim 21$   $^\circ\text{C}$ ; pH: 7,1)

### A.13 Anfangsbeladungen der Versuche zum Einfluss der Abwasserzusammensetzung auf die elektrodialytische Regeneration

Parameter	Zugeführte Fracht	Abgeführte Fracht	$q_{\text{mittel}}$
$\text{NH}_4^+$	21,3 g	18,2 g	51,0 meq/100g
$\text{K}^+$	6,4 g	2,2 g	31,2 meq/100g
$\text{Na}^+$	5,8 g	13,1 g	1,9 meq/100g <sup>a</sup>
$\text{Ca}^{2+}$	3,8 g	3,0 g	12,3 meq/100g
$\text{Mg}^{2+}$	1,2 g	1,1 g	1,7 meq/100g
CSB	8,5 g	7,5 g	

<sup>a</sup>zuzüglich nicht umbesetzter, mit Natrium belegter Kationenplätze

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Sorbensmenge  $m$ : 336 g; Volumenstrom  $Q_F$ : 11,7 BV/h; Ausgangskonz.  $c_0$ : 1.078 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ; Filterbetriebszeit  $t_F$ : 280 min; Temp.:  $\sim 21^\circ \text{C}$ ; pH: 6,8)

### A.14 Beschaffenheit der in verschiedenen Studien verwendeten ammoniumreichen Abwässer (vgl. Tab. 5.1)

$\text{NH}_4\text{-N}$ mg/l	pH	$\text{K}^+$ mg/l	$\text{Na}^+$ mg/l	$\text{Ca}^{2+}$ mg/l	$\text{Mg}^{2+}$ mg/l	Quelle
441 - 939	6,5 - 7,8	87 - 326	195 - 282	195 - 347	50 - 275	Filtrat der GKA Baden- Baden/Sinz- heim (vgl. Tab. 3.1)
300	-	19,0	657	-	-	JUNG et al., 2004
638	7,8	801	1.085	128	196	FARKAS et al., 2005
400	7,9	278	73	46	30	NGUYEN und TANNER, 1998
520 - 690	7,8 - 8,1	100 - 110	60 - 80	160 - 180	15 - 20	THORNTON et al., 2007

## Literatur

- Abeling, U. (1994):** Stickstoffelimination aus Industrieabwässern - Denitrifikation über Nitrit. Band 86, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Hannover
- Allen, T. (2003):** Powder sampling and particle size determination. Amsterdam: Elsevier
- Ames, L.L. (1967):** Zeolitic removal of ammonium ions from agricultural and other wastewaters. In Proceedings of the 13th Pacific Northwest Industrial Waste Conference. Washington State University. Pullman
- Amicarelli, V.; Baldassarre, G.; Boghetich, G.; Liberti, L. und Limoni, N. (1988):** Use of Italian zeolites for deammoniation of municipal wastewater. In Proc. 2<sup>nd</sup> International Conference on Environmental Protection, CUEN. Neapel, 2.A-75-81
- Baacke, M. und Kiss, A. (1991):** Zeolites. In **Dorfner, K. (Hrsg.):** Ion exchangers. Berlin: de Gruyter, 473-491
- Baerlocher, Ch.; McCusker, L.B. und Olson, D.H. (2007):** Atlas of zeolite framework types. 6. Auflage. Amsterdam, London: Elsevier
- Bán, Z. und Dave, G. (2004):** Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through struvite crystallisation and zeolite adsorption. Environmental Technology, 25, Nr. 1, 111-121
- Barrer, R.M. (1984):** Sorption by zeolites: Part I. Equilibria and energetics. In **Ribeiro, F.R.; Rodrigues, A.E.; Rollmann, L.D. und Naccache, C. (Hrsg.):** Zeolites: Science and Technology. NATO ASI Series. E: Applied Science, Band 80, The Hague: Martin Nijhoff Publishers, 227-259
- Baur, W.H.; Fischer, R.X.; Landolt, H.; Börnstein, R. und Martiensen, W. (2006):** Zeolite-type crystal structures and their chemistry: Framework type codes LTA to RHO. Band Subvol. D, Microporous and other framework materials with zeolite-type structures, Berlin: Springer
- Baur, W.H.; Fischer, R.X.; Landolt, H.; Börnstein, R.; Martiensen, W. und Madelung, O. (2000):** Zeolite-type crystal structures and their chemistry: Zeolite structure codes ABW to CZP. Band Subvol. B, Microporous and other framework materials with zeolite-type structures, Berlin: Springer

- Belér Baykal, B. (1998):** Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads. *Water Science and Technology*, Vol. 37, No. 9, 235–242
- Belér Baykal, B.; Bayram, S.; Akkaymak, E. und Cinar, S. (2004):** Removal of ammonium from urine through ion exchange with clinoptilolite and its recovery for further reuse. *Water Science and Technology*, 50, Nr. 6, 149–156
- Booker, N.A.; Cooney, E.L. und Priestley, A.J. (1996):** Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Science and Technology*, Vol. 34, No. 9, 17–24
- Boyd, G.E.; Adamson, A.W. und Myers, L.S. (1947):** The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites: II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69, Nr. 11, 2836–2848
- Breck, D.W. (Hrsg.) (1974):** Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use. A Wiley-Interscience publication, New York: Wiley
- Cammann, K. und Galster, H. (1996):** Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden: Eine Einführung für Praktiker. 3. Auflage. Berlin: Springer
- Colella, C. (1996):** Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, 31, Nr. 6, 554–562
- Colella, C. und Gualtieri, A.F. (2007):** Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, Nr. 3, 213–221
- Cooley, R.L. und Naff, R.L. (1990):** Regression modeling of ground-water flow. Washington D.C.: USGS Publications, U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations
- Cowan, D. und Brown, J. (1959):** Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. *Industrial and engineering chemistry*, 51, Nr. 12, 1445–1448
- Czurda, K. und Weiss, T. (1998):** Flugasche-Zeolithe als Sorptionsmedium in reaktiven Ton-Barrieren. In **Henning, K.H. und Kasbohm, J. (Hrsg.):** Tone in der Geotechnik und Baupraxis., Band 6, 74–87
- Dechent, J.; Goldhammer, B.; Konrad, N.; Linz, S.; Martin, A.; Peter, F.; Sandhop, K.; Taschowsky, P. und Vorholt, H. (2010):** Preise im Jahr 2009. *Wirtschaft und Statistik*, 2010, Nr. 1, 85–98

- DIN-38404-5 (1984):** Bestimmung des pH-Wertes (C5). Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-11 (1991):** Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (E 11). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-13 (1992):** Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 13). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-14 (1992):** Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 14). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-5 (1983):** Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-6 (1998):** Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (E 6). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-7 (1991):** Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (E 7). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-8 (2004):** Bestimmung von Zink. Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Ethin-Flamme (E 8). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38409-41 (1980):** Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38414-2 (1985):** Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2). Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-EN-1085 (2007):** Abwasserbehandlung - Wörterbuch. Berlin, Wien, Zürich
- DIN-EN-1233 (1996):** Bestimmung von Chrom. Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Berlin, Wien, Zürich
- DIN-EN-27888 (1993):** Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Berlin, Wien, Zürich

- DIN-EN-ISO-10304-2 (1996):** Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie. Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser. Anionen (Gruppe D). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-EN-ISO-5961 (1995):** Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie. Berlin, Wien, Zürich
- DIN-ISO-3310-1 (2001):** Analysensiebe. Technische Anforderung und Prüfung. Teil 1: Analysensiebe mit Metalldrahtgewebe. Berlin, Wien, Zürich
- DIN-ISO-7980 (2000):** Bestimmung von Calcium und Magnesium. Verfahren mittels Absorptionsspektrometrie. Berlin, Wien, Zürich
- Draper, N.R. und Smith, H. (1998):** Applied regression analysis. 3. Auflage. New York, NY: Wiley
- DüMV (2008):** Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV). Bundesministerium der Justiz
- DWA-Arbeitsgruppe AK-1.3 (2000):** Rückbelastung aus der Schlammbehandlung - Menge und Beschaffenheit der Rückläufe, Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.3. KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 47, Nr. 8, 1181–1187
- DWA-Arbeitsgruppe AK-1.3 (2005):** Rückbelastung aus der Schlammbehandlung - Verfahren zur Schlammwasserbehandlung, Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.3. Hennef
- Eisenman, G. (1962):** Cation selective glass electrodes and their mode of operation. Biophysical Journal, 2, Nr. 2, Part 2, 259–323
- Farkas, A.; Rozic, M. und Barbaric-Mikocevic, Z. (2005):** Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. Journal of Hazardous Materials, 117, Nr. 1, 25–33
- Fick, A. (1855):** Über Diffusion. Annalen der Physik und Chemie, 170, Nr. 1, 59–86
- Freundlich, H.M.F. (1906):** Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385–470

- Fux, C.; Lange, K.; Faessler, A.; Huber, P.; Grueniger, B. und Siegrist, H. (2003):** Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite - SBR or SHARON? *Water Science and Technology*, 48, Nr. 8, 9–18
- Fux, C.; Velten, S.; Carozzi, V.; Solley, D. und Keller, J. (2006):** Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading. *Water Research*, 40, Nr. 14, 2765–2775
- Gallert, C. und Winter, J. (1999):** Bacterial metabolism in wastewater treatment systems. In **Rehm, H.-J.; Reed, G.; Pühler, A. und Stadler, P. (Hrsg.):** Volume 11a: Environmental Processes I (Hrsg. Band: Winter, J.). Weinheim: Wiley-VCH, Biotechnology, 17–53
- Ganrot, Z.; Dave, G. und Nilsson, E. (2007):** Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. *Bioresource Technology*, 98, Nr. 16, 3112–3121
- Gfreiner, W. (2006):** Umsetzung einer Ammoniakstrippung auf der Kläranlage Spittal/Drau mit ersten Erfahrungen aus der Inbetriebnahme. In **Grömping, M. (Hrsg.):** Stickstoffrückbelastung - Stand der Technik 2006., Fachbeitrag Nr. 5
- Ghobarkar, H. (2003):** The reconstruction of natural zeolites. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers
- Gottardi, G. und Galli, E. (1985):** Natural zeolites. Band 18, Minerals and rocks, Berlin: Springer
- Grömping, M.; Haeske, J. und Kolisch, G. (1998):** Separate Teilstrombehandlung von Prozesswasser der Schlammwässerung kommunaler Kläranlagen. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall, 45, Nr. 12, 2275–2281
- Gualtieri, A.F.; Passaglia, E. und Galli, E. (2002):** Ion exchange selectivity of phillipsite. In **Aiello, R.; Giordano, G. und Testa, F. (Hrsg.):** Impact of zeolites and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millennium. Band 142, Part B, Studies in surface science and catalysis, Amsterdam: Elsevier, 1705–1712
- Haberkern, B.; Maier, W. und Schneider, U. (2008):** Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen. Forschungsbericht 205 26 307. UBA-FB 001075. Band 11/2008, Texte, Umweltbundesamt

- Hach Lange GmbH (2010):** Qualitätszertifikat: Verfahrenskenndaten zur Validierung des LCK303. Düsseldorf
- Hahn, H.H. (1987):** Wassertechnologie: Fällung, Flockung, Separation. Berlin: Springer
- Haynes, W.M. und Lide, D.R. (2010):** CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. 91. Auflage. Boca Raton, Florida: CRC Press
- Hedström, A. (2001):** Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review. *Journal of Environmental Engineering*, 127, Nr. 8, 673–681
- Helferich, F. (1959):** Ionenaustauscher, Band I: Grundlagen. Weinheim: Verlag Chemie
- Hellinga, C.; Schellen, A.A.J.C.; Mulder, J.W.; van Loosdrecht, M.C.M. und Heijnen, J.J. (1998):** The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology*, 37, Nr. 9, 135–142
- Hierse, W. (1982):** Untersuchungen über das Verhalten phosphathaltiger Schlämme unter anaeroben Bedingungen. Band 11, Schriftenreihe WAR, Institut für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt
- Hlavay, J.; Vigh, G.Y.; Olaszi, V. und Inczédy, J. (1982):** Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal. *Water Research*, 16, Nr. 4, 417–420
- Höll, W.H. (1981):** Ein umweltfreundliches Ionenaustauschverfahren zur Elimination von Nitrat- und Sulfationen aus Trinkwasser. Band KfK 3114, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe: Kernforschungszentrum
- Höller, H.; Wirsching, U. und Fakhuri, M. (1974):** Experimente zur Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 46, Nr. 1, 49–60
- Huttenloch, P. (2002):** Neue Sorptionsmedien für die Grundwassersanierung mit reaktiven Wänden. Band 69, Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe

- IFA (2009):** Energy efficiency and CO<sub>2</sub> emissions in ammonia production. 2008-2009 Summary Report. International Fertilizer Industry Association. Paris
- Imhoff, K. und Imhoff, K.R. (2007):** Taschenbuch der Stadtentwässerung. 30. Auflage. München: Oldenbourg
- Inan, H. und Beler Baykal, B. (2005):** Clinoptilolite: a possible support material for nitrifying biofilms for effective control of ammonium effluent quality? *Water Science and Technology*, 51, Nr. 11, 63–70
- Inglezakis, V.J.; Hadjiandreou, K.J.; Loizidou, M.D. und Grigoropoulou, H.P. (2001):** Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Research*, 35, Nr. 9, 2161–2166
- Jama, M.A. und Yücel, H. (1989):** Equilibrium studies of sodium-ammonium, potassium-ammonium, and calcium-ammonium exchanges on clinoptilolite zeolite. *Separation Science and Technology*, 24, Nr. 15, 1393–1416
- Jardin, N. (1995):** Untersuchungen zum Einfluß der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung. Band 87, Schriftenreihe WAR, Institut für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt
- Jardin, N. (1996):** Menge und Beschaffenheit der Prozesswässer aus der Schlammbehandlung. In **Kollbach, J.St. und Grömping, M. (Hrsg.):** Stickstoffrückbelastung. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 9/1–9/24
- Jardin, N. (2008):** Wechselwirkungen zwischen Abwasserreinigung und Schlammbehandlung. In **Bilitewski, B.; Schnurer, H. und Zeschmar-Lahl, B. (Hrsg.):** Müll-Handbuch. Band MuA Lfg. 2/08, Berlin: Erich Schmidt Verlag
- Jardin, N.; Arnold, E.; Beier, M.; Grömping, M.; Kolisch, G.; Kühn, V.; Meyer, S.; Rolfs, T.; Schmidt, F.; Wett, B. und Otte-Witte, R. (2005):** Rückbelastung aus der Schlammbehandlung - Verfahren zur Schlammwasserbehandlung. In **DWA (Hrsg.):** 4. Klärschlammstage Würzburg.
- Johann, J. (1992):** Elektrodialytische Regenerierung von Ionenaustauscherharzen. Dissertation, Universität Stuttgart
- Johann, J. und Eigenberger, G. (1993):** Elektrodialytische Regenerierung von Ionenaustauscher-Harzen. *Chemie Ingenieur Technik*, 65, Nr. 1, 75–78

- Johnston, A.E. und Steen, I. (2000):** Understanding phosphorus and its use in agriculture: European Fertilizer Manufacturers Association. Brüssel
- Jorgensen, S.E.; Libor, O.; Graber, K.L. und Barkacs, K. (1976):** Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research*, 10, Nr. 3, 213–224
- Jorgensen, T.C. und Weatherley, L.R. (2003):** Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*, 37, Nr. 8, 1723–1728
- Jung, J.-Y.; Chung, Y.-C.; Shin, H.-S. und Son, D.-H. (2004):** Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process. *Water Research*, 38, Nr. 2, 347–354
- Kalló, D. (1992):** Natürliche Zeolithe - Herkunft und Wirkungsmechanismen. *awt - abwassertechnik*, 43, Nr. 2, 40–43
- Kinniburgh, D.G. (1986):** General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*, 20, Nr. 9, 895–904
- Kjær, J. und Skou, E. (1990):** The effect of adsorbates on the ionic conductivity of zeolites. *Solid State Ionics*, 40-41, 121–124
- Klieve, J.R. und Semmens, M.J. (1980):** Evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Research*, 14, Nr. 2, 161–168
- Koon, J.H. und Kaufman, W.J. (1971):** Optimization of ammonia removal by ion exchange using clinoptilolite. Band 17080 DAR 09/71, Water pollution control research series, Washington: U.S. Environmental Protection Agency
- Koon, J.H. und Kaufman, W.J. (1975):** Ammonia removal from municipal wastewaters by ion-exchange. *Journal Water Pollution Control Federation*, 47, Nr. 3, 448–465
- Kopp, J.; Müller, J.; Dichtl, N.; Lehne, G.; Schwedes, J.; Battenberg, S.; Näveke, R.; Scheminski, A.; Krull, R. und Hempel, D.C. (1997):** Anaerober Abbau mechanisch aufgeschlossener Klärschlämme. In *Klärschlammbehandlung und -entsorgung - Erfahrungen und Perspektiven*, Veröffentlichungen des Zentrums für Abfallforschung der TU Braunschweig. Band 12, Braunschweig, 77–98

- Kühn, V. (2000):** Die Einordnung der Stickstoffrückbelastung aus der anaeroben Schlammstabilisierung in den Bilanzrahmen einer kommunalen Abwasserreinigungsanlage. Band 15, Dresdner Berichte, Schriftenreihe des Instituts für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden, Dresden
- Kümmel, R. und Worch, E. (1990):** Adsorption aus wäßrigen Lösungen. Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie
- Kuppinger, F.-F. (1997):** Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung von Elektrodialyseverfahren. Dissertation, Universität Stuttgart. Berlin: Logos-Verlag
- Lahav, O. und Green, M. (1998):** Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. *Water Research*, 32, Nr. 7, 2019–2028
- Langmuir, I. (1918):** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, Nr. 9, 1361–1403
- Latza, E. (1999):** Biotechnologie von Aromastoffen: Transformation von  $\alpha$ -Pinen mit *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11671 und Trennverfahren mit Zeolithen. Dissertation, Universität Hannover
- Lei, L.; Li, X. und Zhang, X. (2008):** Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, 58, Nr. 3, 359–366
- Levenspiel, O. (1972):** Chemical reaction engineering. 2. Auflage. New York: Wiley
- Liberti, L.; Boari, G. und Passino, R. (1982):** Advanced Wastewater Treatment by Ion Exchange. *Effluent and Water Treatment Journal*, 22, Nr. 7, 253–257
- Liberti, L.; Limoni, N.; Lopez, A.; Passino, R. und Boari, G. (1986):** The  $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  RIM-NUT demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater. *Water Research*, 20, Nr. 6, 735–739
- Lind, B.-B.; Ban, Z. und Bydén, S. (2000):** Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology*, 73, Nr. 2, 169–174

- Loewenstein, W. und Loewenstein, M. (1954):** The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 39, Nr. 1-2, 92–96
- Mackinnon, I.D.R.; Barr, K.; Miller, E.; Hunter, S. und Pinel, T. (2003):** Nutrient removal from wastewaters using high performance materials. *Water Science and Technology*, 47, Nr. 11, 101–107
- Marr, R. und Končar, M. (1990):** Rückgewinnung von Ammoniak aus Industrieabwasser. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 62, Nr. 3, 175–182
- Matott, L.S. (2008):** IsoFit documentation and user's guide version 1.2. Buffalo, NY: State University of New York, Department of Civil, Structural and Environmental Engineering
- Matott, L.S. und Rabideau, A.J. (2008):** ISOFIT - A program for fitting sorption isotherms to experimental data. *Environmental Modelling & Software*, 23, Nr. 5, 670–676
- Mayer, R. (2004):** Einsatz von Elektrodialyse-Verfahren zur Schließung von Stoffkreisläufen und zur Gewinnung von Wertstoffen. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg
- Melin, T. und Rautenbach, R. (2004):** Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 2. Auflage. Berlin: Springer
- Mercer, B.W.; Ames, L.L.; Touhill, C.J.; van Slyke, W.J. und Dean, R.B. (1970):** Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. *Journal Water Pollution Control Federation*, 42, Nr. 2, R95–R107
- Meyer, A.; Berensmeier, S. und Franzreb, M. (2007):** Direct capture of lactoferrin from whey using magnetic micro-ion exchangers in combination with high-gradient magnetic separation. *Reactive & Functional Polymers*, 67, Nr. 12, 1577–1588
- Miladinovic, N. und Weatherley, L.R. (2008):** Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal*, 135, Nr. 1-2, 15–24
- Minuth, W. (1992):** Umweltverträgliche Wasserentsalzung: Wasseraufbereitung mit neuen CDI-Hochleistungsmodulen. *Chemie-Technik*, 21, Nr. 5, 60–64

- Morck, T.; Hoffmann, E. und Hahn, H.H. (2009):** Elimination und Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozesswässern der Schlammwässerung. In **DWA (Hrsg.):** Landesverbandstagung Baden-Württemberg 2009, Baden-Baden.
- Mulder, J.W.; van Loosdrecht, M.C.M.; Hellinga, C. und van Kempen, R. (2001):** Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Science and Technology*, 43, Nr. 11, 127–134
- Nernst, W. (1888):** Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper. Erste Abhandlung. Theorie der Diffusion. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2, Nr. 9, 613–637
- Nernst, W. (1889):** Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4, Nr. 2, 129–181
- Nguyen, M.L. und Tanner, C.C. (1998):** Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 41, Nr. 3, 427–446
- Nightingale, E.R. (1959):** Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 63, Nr. 9, 1381–1387
- Oehlke, M. und Weber, J. (2009):** Prozesswasserbehandlung mittels Deammonifikation auf der Kläranlage Heidelberg. In **DWA (Hrsg.):** Landesverbandstagung Baden-Württemberg 2009, Baden-Baden.
- Pabalan, R.T. und Bertetti, F.P. (2001):** Cation-exchange properties of natural zeolites. In **Bish, D.L. und Ming, D.W. (Hrsg.):** Natural zeolites. Reviews in mineralogy and geochemistry, Band 45, Washington, DC: Mineralogical Society of America, 453–518
- Pinnekamp, J.; Montag, D.M.; Gethke, K.; Goebel, S. und Herbst, H. (2007):** Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesiumammoniumphosphat - MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm, Forschungsbericht 202 33 308, UBA-FB 001009. Band 25/2007, Texte, 2. Auflage. Umweltbundesamt
- Planck, M. (1890):** Ueber die Erregung von Electricität und Wärme in Electrolyten. *Annalen der Physik und Chemie*, 275, Nr. 2, 161–186

- Plaß, R. (2007):** Innovative Rückgewinnung von Stickstoff aus industriellen Grund- und Abwässern mittels einer neu entwickelten kontinuierlich betriebenen Ionentauscher-/ Regenerationseinheit zur Verwertung des Stickstoffs z.B. als Düngemittel: Abschlussbericht. Hamburg: Selbstverlag, Delphin Umwelttechnik GmbH
- Pop, C. und Buchmeier, J. (2003):** Betriebsdaten der Luftstrippung mit anschließender Saurer Wäsche und ihre Auswirkungen auf den Betrieb der Kläranlage Straubing. In **Grömping, M. (Hrsg.):** Stickstoffrückbelastung - Stand der Technik 2003., Fachbeitrag Nr. 8
- Puppe, L. (1986):** Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen. Chemie in unserer Zeit, 20, Nr. 4, 117–127
- Rapp, H.-J. (2006):** Elektrodialyse. In **Ohlogge, K. und Ebert, K. (Hrsg.):** Membranen. Weinheim: Wiley-VCH, 429–452
- Rautenbach, R.; Gebel, J.; Frye, A.; Dahm, W. und Kollbach, J.St. (1994):** Ammoniakrecycling aus den Prozeßwässern der Schlammmentwässerung. Ein Beitrag zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit kommunaler Kläranlagen. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall, 41, Nr. 4, 576–584
- Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J. und Sekoulov, I. (Hrsg.) (1988):** Stickstoffkreislauf im Wasser: Stickstoffumsetzungen in natürlichen Gewässern, in der Abwasserreinigung und Wasserversorgung. München: Oldenbourg
- Riegel, M. (2009):** Untersuchungen zur Elimination von natürlichen Uranspezies aus Wässern mit Hilfe schwach basischer Anionenaustauscher. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
- Ronteltap, M.; Maurer, M. und Gujer, W. (2007):** Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. Water Research, 41, Nr. 5, 977–984
- Rowell, D.L. und Börsch-Supan, M. (1997):** Bodenkunde: Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungen. Berlin: Springer
- Scheffer, F. und Schachtschnabel, P. (1998):** Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Auflage. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag
- Schlögl, R. (1964):** Stofftransport durch Membranen. Band 9, Fortschritte der physikalischen Chemie, Darmstadt: Steinkopff

- Schmidt, G. (1965):** Zur Theorie der Elektroosmose. *Chemie Ingenieur Technik*, 37, Nr. 6, 616–621
- Semmens, M.; Klieve, J.; Schnobrich, D. und Tauxe, G.W. (1981):** Modeling ammonium exchange and regeneration on clinoptilolite. *Water Research*, 15, Nr. 6, 655–666
- Shaffer, L.H. und Mintz, M.S. (1980):** Electrodialysis. In **Spiegler, K.S. und Laird, A.D.K. (Hrsg.):** Principles of desalination. New York: Academic Press, 258–357
- Sherman, J.D. (1984):** Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. In **Ribeiro, F.R.; Rodrigues, A.E.; Rollmann, L.D. und Naccache, C. (Hrsg.):** Zeolites: Science and Technology. NATO ASI Series. E: Applied Science, Band 80, The Hague: Martin Nijhoff Publishers, 583–624
- Sherry, H.S. (1969):** The ion-exchange properties of the zeolites. In **Marinsky, J.A. (Hrsg.):** Ion Exchange. Band 2, New York: Dekker, 89–133
- Siegrist, H. (1996):** Nitrogen removal from digester supernatant - Comparison of chemical and biological methods. *Water Science and Technology*, 34, Nr. 1-2, 399–406
- Siegrist, H.; Salzgeber, D.; Eugster, J. und Joss, A. (2008):** Anammox brings WWTP closer to energy autarky due to increased biogas production and reduced aeration energy for N-removal. *Water Science and Technology*, 57, Nr. 3, 383–388
- Sommer, K. (2005):** CULTAN-Düngung: Physiologisch, ökologisch, ökonomisch optimiertes Düngungsverfahren für Ackerkulturen, Grünland, Gemüse, Zierpflanzen und Obstgehölze. Gelsenkirchen: Verlag Th. Mann
- Sommer, K. und Scherer, H.W. (2009):** Source/sink-relationships in plants as depending on ammonium as CULTAN, nitrate or urea as available nitrogen fertilizers. In **Ron'zhina, E.S. und Blanke, M.M. (Hrsg.):** Proceedings of the International Symposium on Source-Sink Relationships in Plants, 21. - 26. Mai 2007, Kaliningrad, Russland. Band 835, Löwen, Belgien: International Society for Horticultural Science, 65–87
- Sontheimer, H.; Frick, B.R.; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubele, C. und Zimmer, G. (1985):** Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. Karlsruhe: Ei-

- genverlag, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)
- Spiess, E. und Meier, U. (2008):** Cultan-Düngetechnik praxisreif. Schweizer Landtechnik, 2008, Nr. 3, 14–17
- Spitznagel, M. (1994):** Entfernung von Ammonium aus wässrigen Lösungen durch Ionenaustausch mit Zeolithen: Vergleich spezifischer Eigenschaften des natürlich vorkommenden Minerals Clinoptilolith mit den synthetischen Zeolithen Y und F. Dissertation. Band 79, Heidelberger geowissenschaftliche Abhandlungen, Heidelberg: Inst. für Sedimentforschung
- StatBA (2010):** Preise - Preise und Preisindizes für gewerbliche Produkte (Erzeugerpreise), März 2010. Statistisches Bundesamt. Wiesbaden
- Strathmann, H. (2004):** Ion-exchange membrane separation processes. Band 9, Membrane Science and Technology Series, Amsterdam: Elsevier
- Strous, M.; Fuerst, J.A.; Kramer, E.H.M.; Logemann, S.; Muyzer, G.; van de Pas-Schoonen, K.T.; Webb, R.; Kuenen, J.G. und Jetten, M.S.M. (1999):** Missing lithotroph identified as new planctomycete. Nature, 400, Nr. 6743, 446–449
- Sugiura, N. (1978):** Further analysts of the data by Akaike's information criterion and the finite corrections. Communications in Statistics - Theory and Methods, 7, Nr. 1, 13–26
- Thöle, D.; Cornelius, A. und Rosenwinkel, K.H. (2005):** Großtechnische Erfahrungen zur Deammonifikation von Schlammwasser auf der Kläranlage Hattingen. gwf - Wasser/Abwasser, 146, Nr. 2, 104–109
- Thornton, A.; Pearce, P. und Parsons, S.A. (2007):** Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. Water Research, 41, Nr. 2, 433–439
- Townsend, R.P. und Loizidou, M. (1984):** Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: 1. Sodium–ammonium equilibria. Zeolites, 4, Nr. 2, 191–195
- Tsitsishvili, G.V.; Andronikashvili, T.G.; Kirov, G.N. und Filizova, L.D. (1992):** Natural zeolites. Ellis Horwood series in inorganic chemistry, New York: E. Horwood
- Tucker, M. (Hrsg.) (1996):** Methoden der Sedimentologie. Stuttgart: Enke

- Upmeier, M. (1996):** Optimierung mineralischer Deponieabdichtungen durch natürliche Zeolithe und Aktivkohle. Band 42, Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- USDA (2010):** National Agricultural Statistics Service: Average U.S. farm prices of selected fertilizers. (URL: <http://www.ers.usda.gov/Data/FertilizerUse>) – Zugriff am 27.04.2010
- van Dongen, L.G.J.M.; Jetten, M.S.M. und van Loosdrecht, M.C.M. (2001a):** The Combined Sharon/Anammox Process: A sustainable method for N-removal from sludge water. Water and Wastewater Practitioner Series: STOWA Report, London: IWA Publishing
- van Dongen, U.; Jetten, M.S.M. und van Loosdrecht, M.C.M. (2001b):** The SHARON<sup>®</sup>-Anammox<sup>®</sup> process for treatment of ammonium rich wastewater. Water Science and Technology, 44, Nr. 1, 153–160
- Vučelić, D. und Juranić, N. (1976):** The effect of sorption on the ionic conductivity of zeolites. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 38, Nr. 11, 2091–2095
- Weatherley, L.R. und Miladinovic, N.D. (2004):** Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordeinite. Water Research, 38, Nr. 20, 4305–4312
- Wen, D.H.; Ho, Y.S.; Xie, S.G. und Tang, X.Y. (2006):** Mechanism of the adsorption of ammonium ions from aqueous solution by a chinese natural zeolite. Separation Science and Technology, 41, Nr. 15, 3485–3498
- Wett, B. (2006):** Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water. Water Science and Technology, 53, Nr. 12, 121–128
- Wett, B. (2007):** Development and implementation of a robust deammonification process. Water Science and Technology, 56, Nr. 7, 81–88
- Wett, B. und Hell, M. (2008):** Betriebserfahrungen mit dem DEMON<sup>®</sup>-Verfahren zur Deammonifikation von Prozesswasser. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall, 55, Nr. 3, 245–253
- Wild, D. (1997):** Nährstoffflüsse in Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination. ETH 12197, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich

- 
- Witte, H. und Keding, M. (1992):** Zeolith-Filter in Abwasserreinigungsanlagen. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall, 39, Nr. 11, 1612–1620
- Xing, Y.Q.; Chen, X.M. und Wang, D.H. (2007):** Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater. Environmental Science & Technology, 41, Nr. 4, 1439–1443, ISSN 0013–936X
- Zorn, W. (2007):** Auswirkungen der Düngerpreise auf den Nährstoffeinsatz – eine ökonomische und pflanzenbauliche Bewertung. In **Bundesarbeitskreis Düngung (Hrsg.):** Rohstoffverfügbarkeit für Mineraldünger - Perspektiven unter hohen Energiekosten und begrenzten Ressourcen, Tagung des Verbandes der Landwirtschaftskammern e. V. und des Bundesarbeitskreises Düngung am 24. und 25. April 2007 in Würzburg., 61–71

## Schriftenreihe SWW - Karlsruhe

Bisher aus der Arbeit am Institut erschienen

- [1] KARPE, H.-J.: Zur Wirtschaftlichkeit bei der Planung von Fernwasserversorgungen. Karlsruhe 1969 (Eigenverlag des Verfassers).
- [2] PÖPEL, J.: Schwankungen von Kläranlagenabläufen und ihre Folgen für Grenzwerte und Gewässerschutz. GWF, Schriftenreihe Wasser - Abwasser, Heft 16. Oldenbourg Verlag, München 1971.
- [3] MEIER, P.M.: Möglichkeiten zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung von Zweckverbänden. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 4. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1972.
- [4] ABENDT, R.; AHRENS, W.; CEMBROWICZ, R.G.; HAHN, H.H.; KNOBLAUCH, A.; ORTH, H.: Operations Research und seine Anwendung in der Siedlungswasserwirtschaft I. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 5. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1972.
- [5] NOLL, K.: Untersuchungen zur Grundwasserentnahme aus den pleistozänen Sedimenten des Rheintalgrabens im Rhein-Neckar-Raum. Karlsruhe 1972 (Eigenverlag des Verfassers).
- [6] NEIS, U.: Experimentelle Bestimmung der Stabilität anorganischer Schwebstoffe in natürlichen Gewässern. Karlsruhe 1974 (Eigenverlag des Verfassers).
- [7] AHRENS, W.: Optimierungsverfahren zur Lösung nichtlinearer Investitionsprobleme - angewandt auf das Problem der Planung regionaler Abwasserentsorgungssysteme. Quantitative Methoden der Unternehmensplanung, Bd. 4. Verlag Meisenheim/Glahn 1975.
- [8] ORTH, H.: Verfahren zur Planung kostenminimaler regionaler Abwasserentsorgungssysteme. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 9. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1975.
- [9] MOSEBACH, K.G.: Phosphatrücklösung bei der Ausfällung von Simultanschlämmen. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 11. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1975.
- [10] AHRENS, W.; CEMBROWICZ, R.G.; DEHNERT, G.; HEISS, H.-J.; HAHN, H.H.; HENSELEIT, H.J.; ORTH, H.; SENG, H.J.: Operations Research und seine Anwendung in der Siedlungswasserwirtschaft II. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 12. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.

- 
- [11] DEHNERT, G.: Regionale Planung der Standorte für Abwasserbehandlungsanlagen mit Hilfe graphentheoretischer Algorithmen. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 1. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [12] HAHN, H.H. (Hrsg.): Umweltschutz im Bereich des Wasserbaus. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 14. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [13] JØRGENSEN, S.E.: Reinigung häuslicher Abwässer durch Kombination eines chemischen Fällungs- und Ionenaustauschverfahrens. Karlsruhe 1976 (Eigenverlags des Verfassers).
- [14] RUF, J.: Gewässergütesimulation unter Berücksichtigung meteorologischer Einflüsse. Prognostisches Modell Neckar, Bericht 16. Dornier System. Friedrichshafen 1977.
- [15] AHRENS, W.; DEHNERT, G.; DURST, F.; GERBER, J.; HAHN, H.H.; PAESSENS, H.; WEUTHEN, H.K.: Tourenplanung bei der Abfallbeseitigung. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 3. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1977.
- [16] KLUTE, R.: Adsorption von Polymeren an Silikaoberflächen bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen. Karlsruhe 1977 (Eigenverlag des Verfassers).
- [17] KNOBLAUCH, A.: Mathematische Simulation des Phosphorkreislaufs in einem gestauten Gewässer. GWF, Schriftenreihe Wasser- Abwasser, Bd. 17. Oldenbourg Verlag, München 1978.
- [18] ABENDT, R.: Aussagefähigkeit von Sauerstoffhaushaltsrechnungen. Hochschulsammlung Ingenieurwissenschaft, Wasserwirtschaft, Bd. 1. Hochschulverlag, Stuttgart 1978.
- [19] SENG, H.J.: Systematische Beurteilung der Umweltverträglichkeit bei Abfalldeponiestandorten. Hochschulsammlung Ingenieurwissenschaft, Abfallwirtschaft, Bd. 2. Hochschulverlag, Stuttgart 1979.
- [20] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Fortschritte bei der Anwendung von Flockungsverfahren in der Abwassertechnologie. 2. Verfahrenstechnisches Seminar. Karlsruhe 1979 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [21] HAHN, H.H. (Hrsg.): Von der Abfallbeseitigung zur Abfallwirtschaft, Fachkolloquium zu Ehren von Prof. Dr.-Ing. Hans Straub, Karlsruhe 1980 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [22] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Planung und Organisation von Einzelkläranlagen und Gruppenkläranlagen, 6. Planungstechnisches Seminar. Karlsruhe 1980 (Eigenverlag des Instituts).

- 
- [23] KÄSER, F.: Transport suspendierter Feststoffe in Fließgewässern. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [24] EPPLER, B.: Aggregation von Mikroorganismen. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [25] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Fortschritte bei der Anwendung des Flotationsverfahrens in der kommunalen Abwasserreinigung, 3. Verfahrenstechnisches Seminar. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts).
- [26] PAESSENS, H.: Tourenplanung bei der regionalen Hausmüllentsorgung. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts).
- [27] KIEFHABER, K.P.: Versuchsanlagen zur Entspannungsflotation von Abwasser - Vergleich von Versuchsergebnissen. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [28] HAHN, H.H.; SENG, H.J. (Hrsg.): Wirtschaftlichkeit in der Abfallwirtschaft. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [29] HAHN, H.H.; PAESSENS, H. (Hrsg.): Tourenplanung in der Abfallwirtschaft II. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [30] DICKGIESSER, G.: Betriebssichere und wirtschaftliche Klärschlamm Entsorgung. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [31] HAHN, H.H. (Hrsg.): Wasserversorgung und Abwasserbehandlung in Entwicklungsländern. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [32] HAHN, H.H. (Hrsg.): Schlämme aus der Abwasserfällung/-flockung. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [33] v. FALKENHAUSEN, K.: Planung eines Entsorgungssystems für die Klärschlammbehandlung. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [34] HEISS, H.-J.: Stabilität kostenminimaler Lösungen bei der Planung von Abwasserentsorgungssystemen. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [35] HAHN, H.H. (Hrsg.): Planung im Gewässerschutz unter besonderer Berücksichtigung von Flussgebietsmodellen. Karlsruhe 1984 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [36] BANTZ, I.: Ein Rechenverfahren zur Darstellung der Auswirkungen von Stoßbelastungen auf die Qualität von Fließgewässern. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [37] LÖHR, J.: Einfluss der Tiefendurchmischung auf die Entwicklung von Phytoplankton - dargestellt am Beispiel des Maines. Karlsruhe 1984 (Eigenverlag des Instituts).

- [38] TROUBOUNIS, G.: Strukturorientierte Simulation des Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Sauerstoffhaushaltes flacher Gewässer. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [39] DITTRICH, A.: Transport und Sedimentation organischer Stoffe in Abwasserteichen. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [40] GROHMANN, A.; HAHN, H.H.; KLUTE, R. (Hrsg.): Chemical Water and Wastewater Treatment. Practical Experience and New Concepts. Proceedings from the 1st Gothenburg Symposium, 1984. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York, 1985 (vergriffen).
- [41] HAHN, H.H.; NEIS, U. (Hrsg.): Belastungsschwankungen auf Kläranlagen: Auswirkungen und Möglichkeiten zur Reduktion, insbesondere durch Chemikalieneinsatz. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts).
- [42] SCHMITT, T.G.: Der instationäre Kanalabfluss in der Schmutzfrachtmodellierung. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [43] IOSSIFIDIS, V.: Die Rolle der Ablagerungen bei der Schmutzfrachtberechnung in Kanalisationsnetzen. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [44] SCHMITT, T.G.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schmutzfrachtberechnung für Kanalisationsnetze. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [45] DÖLL, B.: Die Kompensation der Oberflächenladung kolloidaler Silika-Suspensionen durch die Adsorption kationischer Polymere in turbulent durchströmten Rohrreaktoren. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts).
- [46] MERTSCH, V.: Sedimentation, Eindickung und Entwässerung von Fällungs-/Flockungsschlämmen. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [47] KORDES, B.: Berechnung der Energiebilanz von Kläranlagen unter Berücksichtigung zeitlicher Schwankungen. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [48] GEPPERT, B.: Tourenplanung bei der innenstädtischen Hausmüllentsorgung. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts).
- [49] GUTEKUNST, B.: Sielhautuntersuchungen zur Einkreisung schwermetallhaltiger Einleitungen. Karlsruhe 1988 (Eigenverlag des Instituts).
- [50] HAHN, H.H.; KLUTE, R.; BALMER, P. (Hrsg.): Recycling in Chemical Water and Wastewater Treatment. Proceedings from the 2nd international Gothenburg Symposium. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts).

- 
- [51] HAHN, H.H.; PFEIFER, R.; (Hrsg.): Abwasserreinigung in Entwicklungsländern mit besonderer Berücksichtigung der Industrie. Karlsruhe 1987 (Eigenverlags des Instituts).
- [52] HOFFMANN, E.: Strömungsstrukturen in Flockungsreaktoren. (in Vorbereitung).
- [53] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Fällung/Flockung - Erfahrungen aus Labor und Praxis. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [54] KRÜGER, E.M.: Stabilität mineralischer Basisabdichtungen von Hausmülldeponien bezüglich des Ausbreitungsverhaltens anorganischer Schadstoffe. Karlsruhe 1989 (Eigenverlag des Instituts).
- [55] SISKOS, D.: Kläranlagenauslegung für stehende Vorfluter. Karlsruhe 1989 (Eigenverlag des Instituts).
- [56] HOU, R.: Kontrollstrategien für Fällung und Flockung auf Kläranlagen mit einem Vorhersagemodell der Zu- und Abflurracht. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [57] XANTHOPOULOS, C.: Methode für die Entwicklung von Modellregenspektren für die Schmutzfrachtberechnung. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [58] HAHN, H.H.; XANTHOPOULOS, C. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss aus städtischen Gebieten - Präsentation eines BMFT - Verbundprojektes. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [59] LEE, C.-M.: Tone zur physikalisch-chemischen Abwasserreinigung. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [60] HARTMANN, K.-H.: Anaerobe Behandlung von Sickerwässern aus Hausmülldeponien. Karlsruhe 1991 (Eigenverlag des Instituts).
- [61] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Vor-, Simultan- oder Nachfällung? - Entscheidungskriterien für Planung, Entwurf und Betrieb. Karlsruhe 1991 (Eigenverlag des Instituts).
- [62] LEONHARD, D.: Eindickung und Entwässerung als Konsolidierungsvorgang. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts).
- [63] WEISSER, M.: Untersuchungen zur Belastung kommunaler Klärschlämme durch organische Schadstoffe - Abschlußbericht zum BMFT-Forschungsvorhaben 02 WS 464/8. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [64] HAHN, H.H.; XANTHOPOULOS, C. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss II. Präsentation des BMFT-Verbundprojektes. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).

- 
- [65] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Sanierung von Kläranlagen. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts).
- [66] DÜRETH-JONECK, S.: Entwicklung eines naturnahen, praxisorientierten. Mobilitätstests für Schwermetalle und Arsen in kontaminierten Böden. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts).
- [67] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Fällungs-/Flockungschemikalien. Anforderungen, Angebot, Auswahl und Qualität. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [68] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Wechselwirkungen der biologischen und chemischen Phosphorelimination. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts).
- [69] LANGER, S.J.: Struktur und Entwässerungsverhalten polymergeflockter Klärschlämme. Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [70] MÜLLER, N.: Gewässergütemodellierung von Fließgewässern unter Berücksichtigung qualitativer, quantitativer, flächenhafter und sozioökonomischer Informationen. Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [71] HAHN; H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Klärschlamm - Ressource oder kostenintensiver Abfall? Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [72] MIHOPULOS, J.: Wechselwirkung Flockenbildung - Flockenabtrennung unter Berücksichtigung der Durchströmungsmuster in Sedimentations- und Flotationsbecken. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [73] XANTHOPOULOS, C.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss III. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [74] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Wirtschaftlichkeitsfragen in der Abwasserreinigung. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [75] SCHMID, K.: Tensidunterstützte und biologische Sanierung der Feinkornfraktion aus der Bodenwäsche bei kohlenwasserstoffhaltigen Altlasten. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [76] HÖLZER, D.: EDV-gestützte Planung von Belebtschlammanlagen unter Berücksichtigung betrieblicher Aspekte. München 1996 (Oldenbourg Verlag ).
- [77] HARITOPOULOU, T.: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen - Aufkommen, Transport und Verbleib. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [78] HAHN, H.H.; TRAUTH, R.: Wechselwirkung zwischen Einzugsgebiet und Kläranlage. München 1996 (Oldenbourg Verlag).

- 
- [79] FUCHS, S.: Wasserwirtschaftliche Konzepte und ihre Bedeutung für die Ökologie kleiner Fließgewässer - Aufgezeigt am Beispiel der Mischwasserbehandlung. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [80] BEUDERT, G.: Gewässerbelastung und Stoffaustrag von befestigten Flächen in einem kleinen ländlichen Einzugsgebiet. München 1997 (Oldenbourg Verlag) .
- [81] WITT, P.CH.: Untersuchungen und Modellierungen der biologischen Phosphatelimination in Kläranlagen. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [82] PSCHERA, S.: Abwasserbehandlung mit Ozon: Klassifizierung von Abwasser zur optimierten Verfahrensgestaltung in der Kreislaufwirtschaft. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [83] TRAUTH, R.: Lokalisierung von Grundwasserschadstoffquellen in urbanen Räumen. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [84] JAKOBS, J.: Quantifizierung der Wirkung von Kanalnetzbewirtschaftungsmaßnahmen mit Hilfe des detailliert hydrodynamischen Schmutzfrachtmodells HAuSS. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [85] XANTHOPOULOS, C.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 1 - Oberfläche. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [86] SCHMITT, T.G.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 2 - Kanalisation. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [87] SEYFRIED, C.F.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 3 - Kläranlage. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [88] HAHN, H.H.; SCHÄFER, M. (Hrsg.): Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 4 - Emission/Immission. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [89] HAHN, H.H.; WILHELMI, M.: Abwasserreinigung - Reststoffproblem oder Sekundärrohstoffquelle. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [90] SCHULZ, ST.: Der Kanal als Reaktor: Neubildung von AOX durch Wirkstoffe in Reinigungsmitteln. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [91] WOLTER, CH.: Steuer- und Regelkonzepte der Vorklärung unter Einbeziehung der Vorfällung/Flockung und Schlammhydrolyse. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [92] PFEIFER, R.: Schmutzstoffrückhalt durch chemisch/physikalische Regenwasserbehandlung im Trennsystem. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [93] LIN, L.Q.: Entstabilisierung und Aggregation von Silika und Huminsäure mit Aluminiumsalzen in turbulenten Rohrströmungen. München 1998 (Oldenbourg Verlag).

- 
- [94] HAHN, H.H.; WILHELMI, M. (Hrsg.): Abwasserfällung- und Flockung. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [95] HUPPERT, N.: Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion. München 1999 (Oldenbourg Verlag).
- [96] FUCHS, S.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schadstoffstoffe im Regenabfluss IV. Abschlusspräsentation des BMBF-Verbundprojektes NIEDERSCHLAG. München 1999 (Oldenbourg Verlag).
- [97] SCHÄFER, M.: Regionalisierte Stoffstrombilanzen in städtischen Einzugsgebieten - Möglichkeiten, Probleme und Schlussfolgerungen.
- [98] HAHN, H.H.; KRAUS, J. (Hrsg.): Technologische Aspekte der Wasser-, Abwasser- und Schlammbehandlung. Karlsruhe 1999 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [99] KISHI, R.T.: Einzugsgebietseigenschaften und Fließgewässergüte (Modellierung stofflicher Parameter mit Hilfe raumbezogener Daten). Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [100] NAUDASCHER, I.: Kompostierung menschlicher Ausscheidungen durch Verwendung biologischer Trockentoiletten - mit besonderer Berücksichtigung des Kleingartenbereichs. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [101] ANDERS, G.: Der Einsatz von Scheibentauchkörpern zur Güllebehandlung mit dem Ziel der weitergehenden Nährstoffreduktion. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [102] WITTLAND, C.: Angepasste Verfahren zur Industrieabwasserreinigung - Modell zur Verfahrensauswahl. Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [103] HAHN, H.H.; KRAUS, J. (Hrsg.): Projektmanagement, Maschinentchnik und gesetzliche Vorgaben. Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [104] SCHMID-SCHMIEDER, V.: Vergleich der Leistungsfähigkeit von Biofilmverfahren bei Sanierungen bzw. Erweiterungen von kommunalen Kläranlagen. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [105] HAHN, H.H.; KRAUS, J.: Geruchsemissionen. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).

- 
- [106] ANTUSCH, E.: Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen durch Sielhautuntersuchungen. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [107] OBERACKER, F.E.: Verwendung und Entsorgung arsenhaltiger Wasserwerkschlämme. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [108] HAHN, H.H.; KRAUS, J.: Bläh- und Schwimmschlamm. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [109] HITZLER, A.: Beurteilung und Optimierung von Sandwaschanlagen auf Kläranlagen. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [110] KLINGEL, M.: Prozess-Simulation in der Abwasser- und Abfallbehandlung. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [111] SONG, Y.: Precipitation Chemistry of Calcium Phosphate for Phosphorous Recovery. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [112] KRAUS, J.: Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [113] ZHANG, P.: Herstellung und Charakterisierung und Wirksamkeit polymerer anorganischer Flockungsmittel. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [114] HAHN, H.H.; KRAUS, J.: Wertschöpfung durch Betriebsoptimierung. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [115] LUCAS, S.: Auftreten, Ursachen und Auswirkungen hoher Fremdwasserabflüsse - eine zeitliche und räumliche Analyse. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [116] SCHWARZ, M.: Mikrobielle Kolmation von abwasserdurchsickerten Bodenkörpern: Nucleinsäuren zum Nachweis von Biomasse und Bioaktivität. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [117] HOLZ, A.: Immissionsorientierte Bilanzierung punktueller und diffuser Schwermetallfrachten. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [118] HAHN, H.H.; KEGEBEIN, J.: Auf dem Weg zur Kläranlage von morgen. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).

- 
- [119] BUTZ, J.: Stoffstrombilanzen für Phosphor und sechs Schwermetalle am Beispiel des oberen Kraichbachs. Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [120] MAHMUTSPAHC, Z.: Projektfinanzierung - ein PPP Modell für internationale siedlungswasserwirtschaftliche Projekte. Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [121] HAHN, H.H.; FRIEDRICH, K.: Chemikalien in der Abwasserbehandlung - was haben wir dazugelernt? Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [122] KEGEBEIN, J.: Die Verwendung von Küchenabfallzerkleinerern (KAZ) aus abwasser- und abfallwirtschaftlicher Sicht. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [123] HAHN, H.H., HOFFMANN, E., BLANK, A.: Abwasserproblemstoffe - Erfahrungen mit neuen Produkten und Technologien. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [124] KPONGBENGA, K.: Wasserver- und Entsorgung in der Stadt Lomé/Togo: Analysen, Beiträge und Konzepte. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [125] BEKKER, M.: Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von spezifischen organischen Stoffen. Karlsruhe 2007 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [126] DUTTA, S.: Mathematical Modeling of Rotating Biological Contactor for Process Optimisation in Wastewater Treatment. Karlsruhe 2007 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [127] HAHN, H.H., HOFFMANN, E., BLANK, A.: Die optimierte Kläranlage - Vision oder Realität? Karlsruhe 2007 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [128] FUCHS, S.; FACH, S.; HAHN, H.H.: Stoffströme in Flussgebieten - Von der Bilanzierung zur Bewirtschaftung. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [129] SCHERER, U.: Prozessbasierte Modellierung der Bodenerosion in einer Lösslandschaft. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [130] BECHTEL, A.: Abschätzung regionaler Nitrateinträge in das Grundwasser unter Verwendung von Nmin-Daten. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [131] SCHEER, M.: Ermittlung und Bewertung der Wirkung der Abflusssteuerung für Kanalisationssysteme. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).

- [132] LITTY, K.: User-Oriented Wastewater Treatment Technology in Developing and Newly Industrialising Countries. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [133] HOFFMANN, E., BLANK, A.: Nachhaltigkeit in der Abwasserreinigung - Der Weg ist das Ziel. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [134] HILLENBRAND, T.: Analyse und Bewertung neuer urbaner Wasserinfrastruktursysteme. Karlsruhe 2009 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [135] BLANK, A.: Einfluss der Abwassertemperatur auf Bemessung, Auslegung und Reinigungsleistung von Scheibentauchkörpern. Karlsruhe 2009 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [136] TURKOVIĆ, R.: Sauerstoffregime in abwasserdurchsickerten Filtersanden. Karlsruhe 2009 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [137] HOFFMANN, E., BLANK, A.: Abwasserreinigung - Perspektiven, Hilfsstoffe und neue Technologien. Karlsruhe 2009 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [138] HOMA, J.: Biofilmaktivität in Scheibentauchkörpern - Grundlagen, Anpassung und Anwendung des Dehydrogenasentests. Karlsruhe 2010 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [139] HOFFMANN, E., Blank, A.: Ökoeffizienz und Abwasserreinigung - Strategien und Lösungen für die Herausforderungen von Morgen. Karlsruhe 2010 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).

Bestellanschrift:

KIT - Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung  
Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft  
BIBLIOTHEK, Abteilung: Schriftenreihe  
Adenauerring 20  
76131 Karlsruhe  
Tel.: 0721/608-42457  
Fax: 0721/608-44729  
Email: irmtraud.kaupa@kit.edu