Stephan Wasielewski

Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch an Klinoptilolith

Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Band 248

FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSINSTITUT FÜR
INDUSTRIE- UND SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT SOWIE
ABFALLWIRTSCHAFT E.V. (FEI)

Stephan Wasielewski

Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch an Klinoptilolith

D 93

IMPRESSUM

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet die Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar

Stephan Wasielewski
Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch an Klinoptilolith

Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V. (FEI)

Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 248

Layout:
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart ISWA
Bandtäle 2, 70569 Stuttgart

Druck:
e.kurz + co. druck und medientechnik gmbh
Kernerstr. 5, 70182 Stuttgart

©2021 Alle Rechte vorbehalten

Printed in Germany

Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch an Klinoptilolith

Von der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Stephan Wasielewski

aus

Schorndorf

Hauptberichterin: Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz

1. Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart

2. Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Martin Kranert

Tag der mündlichen Prüfung: 31.07.2020

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft

der Universität Stuttgart

2020

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart.

Mein großer Dank gebührt Frau Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz für die hilfreiche Anregungen und konstruktive Kritik, die maßgeblich zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. Den Herren Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart und Prof. Dr.-Ing. Martin Kranert danke ich herzlich für die Übernahme des Mitberichts.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie möchte ich für die Förderung der Forschungsprojekte danken, im Rahmen derer die Arbeit entstanden ist. Herrn Kiel, Geschäftsführer der Firma Fluidtec, danke ich für die gute Zusammenarbeit und Bereitstellung des Sorbensmaterials.

Einen besonderen Dank an Ralf Minke für die frühzeitige Einführung in die große, spannende und vielseitige Welt der Siedlungswasserwirtschaft!

Darüber hinaus ein großes Dankeschön meinen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls, Amir, Asya, Bettina, Caleb, Carsten, Christian, Dörte, Johanna, Lilly, Marie, Nikolai, Peter, Philipp, Renate, Sophie, Tobias, Walter, Yannic. Vielen Dank für die zuverlässigen Lieferungen von Schlammwasser an Volker und Christina.

Ein großes Dankeschön an Andreas Geß, Daniel Ruepp, Eduardo Olivas Limache, Flavie Boubalt, Franziska Finster, Friederike Meyer, Jonas Müller, Lena Kleinert, Lukas Wessel, Mateo Gomez Elordi, Melanie Metz, Nowroz Farhan Noor, Philip Mayer, Simon Schreiber und Timo Stephan, die mich als Abschlussarbeiter/in, Hilfswissenschaftler/in oder Praktikant/in unterstützt haben.

Den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitsbereichs Wasserversorgung und Wassergütewirtschaft, die mich beim Forschen jahrelang begleitet haben: Carlo, Eduard, Ellen, Hanna, Philipp, Manuel, Maren, Simon und Timo. Vielen Dank! Vor allem für die kreativen Gespräche, Impulse und Ideen, die in der Kaffeerunde entstanden sind und zu neuen Erkenntnissen geführt haben. Besonders möchte ich mich bei Timo und Eduard für die guten Hinweise und Anmerkungen bedanken!

Mein großer Dank gilt meiner Familie, die mich jahrelang auf diesem Weg begleitet hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei all meinen Lehrerinnen und Lehrern bedanken, denen ich diese Arbeit widme.

Veröffentlichungen

Teile der Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden vorab veröffentlicht:

Zeitschriftenbeiträge

Stephan Wasielewski; Eduard Rott; Ralf Minke und Heidrun Steinmetz (2018): Evaluation of Different Clinoptilolite Zeolites as Adsorbent for Ammonium Removal from Highly Concentrated Synthetic Wastewater. *Water* 10 (5), p. 584.

Konferenz- und Posterbeiträge

Stephan Wasielewski; Carlo Gottardo Morandi; Ralf Minke und Heidrun Steinmetz (2016): Ammonium recovery by ion exchange from effluents of anaerobic blackwater co-digestion and struvite precipitation reactors. Poster- und Konferenzbeitrag. *13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems (SWWS) and 5th IWA Specialized Conference on Resources-Oriented Sanitation (ROS)*, Athen, Griechenland.

Stephan Wasielewski; Eduard Rott; Ralf Minke und Heidrun Steinmetz (2018): Recovery of Ammonium from Sludge Dewatering Processes for the Production of Ammonium Sulfate Solution; Poster- und Konferenzbeitrag. *Nutrient Removal and Recovery Conference 2018*, Raleigh (NC), USA.

Kurzfassung

Da es eine große Gefahr für Gewässer darstellt, wird im Abwasser enthaltenes Ammonium unter hohem Energieaufwand entfernt. Aufgrund seines Eutrophierungspotentials, aber auch weil es im basischen Bereich zu Ammoniak dissoziiert, der in geringen Konzentrationen giftig für aquatische Lebewesen ist, bestehen hohe Anforderungen an eine zuverlässige Entfernung von Ammonium aus Abwasser. Zudem wirkt Ammonium im Gewässer als Zehrstoff, wenn es von Bakterien aerob verstoffwechselt wird.

In Kläranlagen mit anaerober Schlammstabilisierung wird die biologische Stickstoffelimination durch hochkonzentriertes Schlammwasser, das bei der Entwässerung von Faulschlamm anfällt, zusätzlich belastet. Daher bedarf es stabiler und günstiger verfahrenstechnischer Lösungen zur Entfernung des Ammoniums aus dem Schlammwasser, um die Rückbelastung zu vermindern. Andererseits wird aufgrund der steigenden Bevölkerungszahl und damit einhergehend dem erhöhten Bedarf an Nahrungsmitteln ein verstärkter Einsatz von (stickstoffbasierten) Düngemitteln erforderlich. Die Produktion von Ammoniak, der ungeladenen Form des Ammoniums, der für die Düngemittelproduktion benötigt wird, ist sehr energieintensiv. Eine mögliche Lösung sowohl für die sichere Behandlung des ammoniumreichen Schlammwassers als auch für die energieintensive Herstellung (stickstoffbasierter) Düngemittel ist die Rückgewinnung von Ammonium aus dem Schlammwasser.

In dieser Arbeit werden verfahrenstechnische Parameter zur Entfernung von Ammonium aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch an dem natürlichen Zeolith Klinoptilolith (CLI) und dessen anschließende Regeneration ermittelt, mit dem Ziel eine stöchiometrische Ammoniumsulfatlösung (ASL) zu gewinnen. Die Verwendung des ammoniumhaltigen Eluats als Düngemittellösung im Agrarsektor, etwa durch gezielte Ausbringung auf Ackerflächen oder als flüssige Düngemittellösung in Hydroponik-Kulturen, ist denkbar.

CLI war bereits Gegenstand vieler Untersuchungen, da es sehr selektiv gegenüber Ammonium ist und eine hohe Aufnahmekapazität besitzt. Darüber hinaus ist bekannt, dass mit kleinerer Partikelgröße eine schnellere Aufnahme des Ammoniums erfolgt. Um einen schnellen Sorptionsprozess zu erreichen, wurden daher pulverförmige CLI mit einer Partikelgröße von 0–200 µm verwendet. Es wurden drei aus der Slowakei stammende Klinoptilolithe, EcoZeo 20, Micro 200 und CCP 20, auf ihre Eignung als Sorbens untersucht.

Zuerst wurde die Sorption von Ammonium durch diese drei CLI aus einer matrixfreien NH_4Cl-Lösung (c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N) untersucht. CCP 20 hatte die höchste Kationenaustauschkapazität (KAK) von 137 meq $(100\ g)^{-1}$, wohingegen EcoZeo 20 und Micro 200 119 meq $(100\ g)^{-1}$ bzw. 123 meq $(100\ g)^{-1}$ hatten. Das isoelektrische Gleichgewicht der CLI lag bei pH-Werten (pH_{ISO}) von 7,9 (CCP 20) bzw. 8,0 (EcoZeo 20 und Micro 200) und 10,5 (alle) vor. Der Eliminationsgrad von Ammonium war von allen drei Sorbentien über einen weiten pH-Bereich von 2 bis 8 nahezu identisch. Bei höheren pH-Werten (pH 9) eliminierte CCP 20 noch 73 % des Ammoniums, wohingegen EcoZeo 20 und Micro 200 noch 45 % bzw. 69 % eliminierten. Bei höheren pH-Werten dissoziiert Ammonium zunehmend zu ungeladenem Ammoniak, der nicht mehr durch die Sorbentien aufgenommen werden kann. Für die weiteren Untersuchungen wurde der arbiträre pH (5,3) der verwendeten NH_4Cl-Lösung belassen.

In isothermen Adsorptionsversuchen wurde die höchste Beladung von CCP 20 und Micro 200 mit 18,8 mg g^{-1} (EcoZeo 20: 16,3 mg g^{-1}) bei einer Temperatur von 34 °C (307 K) und einer Kontaktzeit von 20 h erzielt. Das höchste Bestimmtheitsmaß wurde mit der Isothermenangleichung nach Freundlich erreicht (verglichen wurden die Isothermenangleichungen nach Freundlich, Langmuir und Temkin). Der Sorptionsvorgang war im untersuchten Temperaturbereich (10–34 °C, 283–307 K) exergon ($\Delta G^0 < 0$), d. h. die Sorption verläuft freiwillig. Ferner war die Sorption exotherm ($\Delta H^0 < 0$) und gerichtet ($\Delta S^0 > 0$), außer bei CCP 20 ($\Delta S^0 < 0$). Die Sorbentien erreichten innerhalb einer kurzen Kontaktzeit die Gleichgewichtsbeladung. Nach fünf Minuten waren die Sorbentien EcoZeo 20 und Micro 200 zu 68 % (q(180 min) = 100 %) und CCP 20 zu 76 % beladen. Nach 60 Minuten wurden zwischen 84 % und 88 % der maximalen Beladung erreicht. Die Sorptionskinetik konnte mit dem Modell der intrapartikulären Diffusion beschrieben werden, das die Aufnahme von Ammonium durch das Sorbens als Funktion der Wurzel der Kontaktzeit mathematisch beschreibt. Aufgrund seiner Eigenschaften (hohe KAK, hohe Ammoniumaufnahmekapazität, schnelle Sorption) wurde das Sorbens CCP 20 für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Zunächst wurde die Sorption von Ammonium an CCP 20 aus zwei Schlammwässern untersucht (SW_1 entnommen aus der Kläranlage Offenburg, c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; SW_2 entnommen aus der Kläranlage Sindelfingen, c_0 = 718–914 mg L^{-1} NH_4-N). Der pH_{ISO} von CCP 20 mit den beiden Schlammwässern lag bei pH-Werten von 8 und 10 vor. Bei einem pH-Wert von 8 wurden aus SW_1 79 % und aus SW_2 81 % des enthaltenen Ammoniums eliminiert. Bei pH-Werten größer als 8 sank der Eliminationsgrad stark bis auf 24 % bzw. 19 % bei pH 12,2 ab. Das CCP 20 konnte bei isothermen Adsorptionsversuchen eine um 13 % (16,1 mg g^{-1} aus SW_1) bzw. 18 % (15,3 mg g^{-1} aus SW_2) geringere Beladung im Vergleich zu matrixfreier Sorptivlösung erreichen.

Der Sorptionsprozess war abhängig von der Matrix endotherm (SW_1) oder exotherm (SW_2). Unabhängig von der Matrix handelte es sich um exergone ($\Delta G^0 < 0$), also freiwillige und gerichtete ($\Delta S^0 > 0$) Sorptionsvorgänge. Bei höherer Temperatur (34 °C) war das Sorbens mit dem Sorptiv schneller im Gleichgewicht als bei niedrigeren Temperaturen (10 °C und 22 °C). Nach 120 min Kontaktzeit befand sich das Sorbens im Gleichgewicht. Nach 30 min Kontaktzeit (bei einer Temperatur von 34 °C) waren zwischen 81 % (SW_1), 89 % (SW_2) und 91 % (NH_4Cl) der maximal möglichen Beladung erreicht. Vorbeladenes Sorbens konnte durch erneuten Kontakt mit unbehandeltem Schlammwasser zusätzlich mit weiterem Ammonium beladen werden. So erreichte nach weiteren 30 min Kontaktzeit vorbeladenes Sorbens (q_0 = 0 mg g^{-1} bis q_2 = 7,3–11,4 mg g^{-1}, beladen aus SW_2 bzw. NH_4Cl) aus NH_4Cl zwischen 91–98 %, aus SW_1 zwischen 80–92 % und aus SW_2 zwischen 76–86 % der maximal möglichen Beladung. Folglich wurden, um eine möglichst hohe Beladung des Sorbens zu erreichen, drei Kontaktphasen zu je 30 min mit unbehandeltem Schlammwasser bei 34 °C gewählt. Das CCP 20 entnahm dabei selektiv Ammonium. Ein deutlicher Einfluss der unterschiedlichen Probenmatrices von SW_1 und SW_2 war nicht feststellbar. Am besten wurde die Sorptionskinetik für beide Matrices durch das Modell der intrapartikulären Diffusion beschrieben.

Zur Regeneration des beladenen Sorbens wurde Natriumsulfatlösung ($c_{n,S}$ = 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) mit unterschiedlichen Stoffmengen an NaOH (0–2,2 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) eingesetzt. Hierbei wurden die Randbedingungen ermittelt unter deren Beachtung eine stöchiometrische Ammoniumsulfatlösung aus dem beladenen Sorbens eluiert werden kann. Um eine möglichst hohe Ammoniumkonzentration im Eluat zu erreichen wurde ein hoher Massenanteil (ω = 284 g kg^{-1}), d. h. der Anteil der Sorbensmasse in der Mischung von Sorbens und der Regenerationslösung, gewählt. Unter Einhaltung einer Kontaktzeit von 10 min konnte aus (bis zu 13,5 mg g^{-1}) beladenem Sorbens, das Restfeuchte aufgrund eines vorangegangenen Spülvorgangs enthielt, mit 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ zusammen mit 0,75 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ eine ASL eluiert werden. Es konnte weder ein Einfluss der Probenmatrix, aus der das Ammonium entnommen wurde, noch der Temperatur der Regenerationslösung auf die Eluatzusammensetzung festgestellt werden.

Für zehn Zyklen wurde das Sorbens mit Ammonium aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung bzw. SW_2 beladen und anschließend regeneriert. CSB-verursachende Substanzen konnten teilweise mittels eines Spülvorganges mit Wasser nach der Sorptionsphase entfernt werden. Dieser Spülvorgang hatte keinen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung des CCP 20. Jedoch kam es durch die mehrmalige alkalische Regeneration zu einer Dealuminierung des CCP 20.

Es wurden zwei Regenerationsverfahren untersucht: (1) Aufkonzentration von Ammonium in der Regenerationslösung (ω = 38 g kg^{-1}) und (2) Verwendung von frischer Regenerationslösung bei jedem Regenerationsvorgang (ω = 284 g kg^{-1}).

Mit Verfahren (1) konnte eine annähernd gleich große Konzentration von Ammonium-N in der stöchiometrischen ASL (1600 mg L^{-1} (NH_4Cl) bzw. 1800 mg L^{-1} (SW_2)) nach drei Zyklen bzw. acht Zyklen erreicht werden. Mit frischer Regenerationslösung (Verfahren (2)) konnte über zehn Zyklen hinweg eine (annähernd) stöchiometrische ASL mit einer Ammoniumkonzentration von 1780 mg L^{-1} (NH_4Cl) bzw. 1500 mg L^{-1} (SW_2) eluiert werden.

Ferner wurde untersucht, ob weitere organische Verbindungen (als CSB) durch die mehrfache Verwendung ins Eluat übertragen und ggfs. angereichert werden. Die CSB-Konzentration im Eluat von Verfahren (2) war nur halb so hoch (103 mg L^{-1}) wie bei Verfahren (1) (200 mg L^{-1}).

Das CCP 20 konnte für zehn Zyklen nach Verfahren (2) verwendet werden. Zwar wurde ein Rückgang der Aufnahmekapazität beobachtet, jedoch brach diese nicht ein wie z. B. bei Verfahren (1).

Für eine exemplarische Bemessung einer Ammoniumrückgewinnungsstufe wurde das anfallende Schlammwasser ($Q_{SW,d,m}$ = 187 m^3 d^{-1}) einer Kläranlage mit 100.000 EW berücksichtigt. Mittels zweier in Reihe geschaltener Adsorptionsstufen (Reaktorvolumen jeweils 12 m^3) kann unter Einhaltung einer Kontaktzeit von 30 min das im Schlammwasser enthaltene Ammonium entnommen und eine Ablaufkonzentration von 50 mg L^{-1} NH_4-N erreicht werden. Hierzu müssen täglich etwa 13.707–14.436 kg CLI in der 1. Stufe und 9406–9874 kg in der 2. Stufe umgesetzt werden. Das teilweise beladene CLI der 2. Stufe kann in der 1. Stufe eingesetzt und die Beladung erhöht werden.

Vor der Regeneration sollte das beladene CLI mit Wasser gewaschen werden um ungewünschte enthaltene Verbindungen zu entfernen. Die Regeneration erfolgt in einem Reaktor (V = 4 m^3) mit einem hohen Massenanteil des CLI in der Regenerationslösung (ω = 284 g kg^{-1}, entsprechend wie in Verfahren (2)). Zur Regeneration müssen 2,5 kg Na_2SO_4 und 2,1 kg NaOH je adsorbiertes kg NH_4-N eingesetzt werden. Möglicherweise müssen etwa bis zu 10 % des CLI aufgrund von Degenerationserscheinungen je Zyklus ausgetauscht werden (2311–2431 kg d^{-1} CLI). Die tägliche TKN-Fracht aus der Rückbelastung der Kläranlage durch das Schlammwasser sinkt durch die Ammoniumrückgewinnung von 16 % auf 0,8 % ab. Zusätzlich kann durch jedes entnommene

kg NH_4-N eine Energieeinsparung von 2–3 kWh erzielt werden. Der Energie- und Betriebsmittelaufwand liegt in derselben Größenordnung wie bei großtechnischen physikalisch-chemischen Rückgewinnungsverfahren, hat jedoch den Vorteil, dass eine technische Umsetzung modular und skalierbar erfolgen kann.

Da keine biologischen Vorgänge in dem Verfahren eingebunden sind, ist die Behandlung industrieller Abwässer mit hohen Ammoniumkonzentrationen in Kombination mit hemmenden Stoffen denkbar.

Schlagwörter: Rückbelastung, Ammoniumsulfatlösung, Nährstoffrückgewinnung, Zeolith

Abstract

As it poses a great hazard to waterbodies, ammonium contained in wastewater is removed at high energy expenditure. Due to its eutrophication potential and ability to dissociate to ammonia in alkaline ranges, being toxic to aquatic life in low concentrations, result in high requirements for the reliable removal of ammonium from wastewater. Furthermore, ammonium acts as a nutrient in waterbodies when it is aerobically metabolized by bacteria.

In wastewater treatment plants with anaerobic sludge stabilization, biological nitrogen elimination is additionally loaded by highly concentrated sludge water, rejected during the dewatering of digested sludge. Consequently, stable and favorable process engineering solutions are required to remove the ammonium from sludge water in order to reduce the back load. Separately, due to the growing population and the resulting heightened demand for food, an increased use of (nitrogen-based) fertilizers will become necessary. However, the production of ammonia, the uncharged form of ammonium, necessary for fertilizer production is very energy-intensive. A possible solution for both the safe treatment of the ammonium-rich sludge water and for the energy-intensive production of (nitrogen-based) fertilizers is the recovery of ammonium from the sludge water.

This thesis investigates process engineering parameters for the removal of ammonium from sludge water by ion exchange based on the natural zeolite clinoptilolite (CLI) and its subsequent regeneration, with the aim of obtaining a stoichiometric ammonium sulfate solution (ASS). The use of the ammonium-containing eluate as a fertilizer solution in the agricultural sector, e.g. by directed application on arable land or as a liquid fertilizer solution in hydroponic cultures is conceivable.

CLI has already been the subject of many studies since it is very selective towards ammonium and has a high adsorption capacity. In addition, it is known that a smaller particle size results in a faster adsorption of ammonium. Therefore, to achieve the fastest possible sorption process, powdered CLI with a particle size of 0–200 µm was used. Three different clinoptilolites originating from Slovakia, EcoZeo 20, Micro 200, and CCP 20, were examined and compared for their suitability as sorbents.

Initially, the sorption of ammonium by these three CLI from a matrix-free NH_4Cl solution (c_0 = 1,000 mg L^{-1} NH_4-N) was investigated. CCP 20 showed the highest cation exchange capacity (CEC) of 137 meq (100 g)$^{-1}$, whereas EcoZo 20 and Micro 200 had 119 meq (100 g)$^{-1}$ and 123 meq (100 g)$^{-1}$, respectively. The isoelectric balance of the

CLI was established at pH values (pH_{ISO}) of 7.9 (CCP 20), 8.0 (EcoZeo 20 and Micro 200), and 10.5 (all). The elimination of ammonium was almost identical for all three sorbents over the wide pH range of 2 to 8. At higher pH values (pH 9), CCP 20 still eliminated 73 % of the ammonium, whereas EcoZeo 20 and Micro 200 eliminated 45 % and 69 %, respectively. At higher pH values, ammonium increasingly dissociates into uncharged ammonia, which can no longer be adsorbed by the sorbents. For further investigations, the arbitrary pH (5.3) of the NH_4Cl solution used was left unchanged.

In isothermal adsorption experiments, the highest loading of CCP 20 and Micro 200 was achieved with 18.8 mg g^{-1} (EcoZeo 20: 16.3 mg g^{-1}) at a temperature of 34 °C (307 K) and a contact time of 20 h. The highest coefficient of determination was achieved with the isothermal equation according to Freundlich (the isothermal equations according to Freundlich, Langmuir, and Temkin were compared). The sorption process was exergonic ($\Delta G^0 < 0$) in the temperature range investigated (10–34 °C, 283–307 K), i.e. the sorption process is voluntary. Furthermore, the sorption was exothermic ($\Delta H^0 < 0$) and directed ($\Delta S^0 > 0$), exept for CCP 20 ($\Delta S^0 < 0$). The sorbents reached the equilibrium load within a short contact time. After five minutes, the EcoZeo 20 and Micro 200 sorbents were loaded with 68 % (q(180 min) = 100 %) and CCP 20 with 76 %. After 60 minutes, between 84 % and 88 % of the maximum load was reached. The sorption kinetics could be described using the model of intraparticle diffusion, which mathematically describes the adsorption of ammonium by the sorbent as a function of the square root of the contact time. Due to its properties (high CEC, high ammonium uptake capacity, fast sorption) the sorbent CCP 20 was selected for further investigations.

First, the sorption of ammonium on CCP 20 from two sludge waters was investigated (SW_1 sampled from the Offenburg wastewater treatment plant, c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; SW_2 sampled from the Sindelfingen wastewater treatment plant, c_0 = 718–914 mg L^{-1} NH_4-N). The pH_{ISO} of CCP 20 with the two sludge waters was obtained at pH values of 8 and 10. At a pH value of 8, 79 % of the ammonium present was eliminated from SW_1 and 81 % from SW_2. At pH values greater than 8, the elimination dropped sharply to 24 % and 19 % at pH 12.2. In isothermal adsorption tests, CCP 20 was able to achieve a 13 % (16.1 mg g^{-1} from SW_1) and 18 % (15.3 mg g^{-1} from SW_2) lower load compared to matrix-free sorptive solution. The sorption process was endothermic (SW_1) or exothermic (SW_2) depending on the matrix. Regardless of the matrix, the sorption processes were exergonic ($\Delta G^0 < 0$), i.e. voluntary, and directed ($\Delta S^0 > 0$). At higher temperatures (34 °C), the equilibrium was achieved faster than at lower temperatures (10 °C and 22 °C). After 120 min contact time the sorbent was in equilibrium. After 30 min contact time (at a temperature of 34 °C), between 81 % (SW_1), 89 %

(SW_2), and 91 % (NH_4Cl) of the potential loading was reached. Pre-loaded sorbent could be additionally loaded with further ammonium by repeated contact with untreated sludge water. After an additional 30 minutes of contact time, pre-loaded sorbent (q_0 = 0 mg g^{-1} to q_2 = 7.3–11.4 mg g^{-1}, loaded from SW_2 or NH_4Cl) achieved between 91–98 % of the potential loading from NH_4Cl, between 80–92 % from SW_1, and between 76–86 % from SW_2. Consequently, in order to achieve the highest possible loading of the sorbent, three contact phases of 30 min each with untreated sludge water at 34 °C were chosen. The CCP 20 selectively removed ammonium. A significant influence between the different sample matrices of SW_1 and SW_2 could not be determined. The sorption kinetics for both matrices were best described by the intraparticle diffusion model.

For regeneration of the loaded sorbent, sodium sulfate solution ($c_{n,S}$ = 0.25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) with different amounts of NaOH (0–2.2 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) was used. The conditions at which a stoichiometric ASS can be eluted from the loaded sorbent were determined. In order to achieve the highest possible ammonium concentration in the eluate, a high mass fraction (ω = 284 g kg^{-1}), i.e. the proportion of sorbent mass in the mixture of sorbent and regeneration solution, was selected. While maintaining a contact time of 10 min, an ammonium sulfate solution could be retrieved from up to 13.5 mg g^{-1} loaded sorbent that contained residual moisture from a previous rinsing process (regeneration solution: 0.25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ together with 0.75 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$). Neither the sample matrix from which the ammonium was taken nor the temperature of the regeneration solution could be determined to have any influence on the eluate composition.

For ten cycles the sorbent was loaded with ammonium from matrix-free NH_4Cl solution or SW_2 and subsequently regenerated. COD-inducing substances were partially removed by rinsing with water after the sorption phase. This rinsing process had no influence on the elementary composition of the CCP 20, but the repeated alkaline regeneration resulted in a dealumination of the CCP 20.

Two regeneration procedures were investigated: (1) Concentration of ammonium in the regeneration solution (ω = 38 g kg^{-1}) and (2) use of fresh regeneration solution for each regeneration cycle (ω = 284 g kg^{-1}).

With procedure (1), an approximately equal concentration of ammonium nitrogen in the stoichiometric ASS (1,600 mg L^{-1} (NH_4Cl) and 1,800 mg L^{-1} (SW_2)) could be achieved after three cycles and eight cycles respectively. With fresh regeneration so-

lution (procedure (2)) a (approximately) stoichiometric ASL with an ammonium concentration of 1,780 mg L^{-1} (NH_4Cl) and 1,500 mg L^{-1} (SW_2) could be eluted over ten cycles.

Moreover, it was examined whether organic compounds (COD) are enriched or transferred into the eluate by multiple use. The COD concentration in the eluate of procedure (2) was only half as high (103 mg L^{-1}) as in procedure (1) (200 mg L^{-1}).

Procedure (2) allowed the application of CCP 20 for ten cycles. Although a decrease in adsorption capacity was observed, it did not collapse as, for example, in procedure (1).

For an exemplary dimensioning of an ammonium recovery stage, the sludge water ($Q_{SW,d,m}$ = 187 m^3 d^{-1}) of a treatment plant with a population equivalent of 100,000 was considered. By means of two adsorption stages arranged in a series (reactor volume 12 m^3 each), the ammonium contained in the sludge water can be removed and an effluent concentration of 50 mg L^{-1} NH_4-N can be achieved by maintaining a 30 min contact time. For this purpose, about 13,707–14,436 kg CLI must be treated daily in the 1st stage and 9,406–9,874 kg in the 2nd stage. The partially loaded CLI of the 2nd stage can be used in the 1st stage and its load can be increased.

Before regeneration, the loaded CLI should be washed with water to remove any unwanted pollutants. Regeneration is performed in a reactor (V = 4 m^3) with a high mass fraction of CLI in the regeneration solution (ω = 284 g kg^{-1}, as per procedure (2)). For regeneration, 2.5 kg Na_2SO_4 and 2.1 kg NaOH per kg NH_4-N adsorbed must be used. It may be necessary to replace about 10 % of the CLI per cycle due to degeneration (2,311–2,431 kg d^{-1} CLI). The daily TKN return load to the wastewater treatment plant from sludge water is reduced from 16 % to 0.8 % through ammonium recovery. In addition, an energy saving of 2–3 kWh can be achieved per kg NH_4-N removed. The energy and operating efforts are of the same order of magnitude as for large-scale physico-chemical recovery processes but have the advantage that technical implementation can be modular and scalable.

As no biological processes are involved in the procedure, the treatment of industrial wastewater with high ammonium concentrations in combination with inhibiting substances is conceivable.

Keywords: return load, ammonium sulfate solution, nutrient recovery, zeolite

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis XXIII

Tabellenverzeichnis XXVII

Abkürzungsverzeichnis XXXI

1 Einleitung 1

1.1 Hintergrund und Motivation 1

1.2 Offene Fragen 4

1.2.1 Vorbemerkung 4

1.2.2 Sorption 4

1.2.3 Regeneration 4

1.2.4 Zyklenfestigkeit 4

1.3 Erwartete Vor- und Nachteile der Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch 5

1.4 Aufbau und Zielstellung der Arbeit 6

2 Zeolithe und Grundlagen der Sorption 9

2.1 Eigenschaften von natürlichem Zeolith 9

2.1.1 Herkunft und Anwendung 9

2.1.2 Aufbau und Struktur 9

2.1.3 Chemische und thermische Stabilität von Zeolith 12

2.2 Sorptionsvorgang 14

2.2.1 Freundlich-Isotherme 15

2.2.2 Langmuir-Isotherme 16

2.2.3 Temkin-Isotherme 19

2.2.4 Sorptionskinetik 20

2.2.4.1 Intrapartikuläre Diffusion 21

2.2.4.2 Pseudo-Second-Order Modell 23

2.2.5 Thermodynamische Zustandsgrößen 25

2.2.6 Isoelektrischer Zustand des Sorbens 27

2.3 Sorptionsverfahren mit suspendierten Sorbentien 27

2.3.1 Einstufiges Sorptionsverfahren 27

2.3.2 Zweistufiger Sorptionsvorgang 28

3 Grundlagen technischer Ammoniumrückgewinnungsverfahren 33

3.1 Ammoniumhaltige Stoffströme der Abwasserbehandlung 33

3.2 Technische Verfahren zur Rückgewinnung von Ammonium aus dem Schlammwasser kommunaler Kläranlagen 36

4 Stand der Wissenschaft zur Rückgewinnung von Ammonium mit Klinoptilolith ... 39

4.1 Einflüsse auf den Sorptionsvorgang von Ammonium an Klinoptilolith 39

4.1.1 Überblick ... 39
4.1.2 Einfluss der Ausgangskonzentration ... 39
4.1.3 Einfluss der Sorbenspartikelgröße ... 41
4.1.4 Einfluss der Rührgeschwindigkeit ... 44
4.1.5 Einfluss des pH-Wertes ... 45
4.1.6 Einfluss der Temperatur ... 47
4.1.7 Einfluss der Matrix ... 53
4.1.8 Einfluss der Regeneration ... 55
4.1.9 Einfluss der geologischen Herkunft (Lagerstätte) ... 56
4.1.10 Zusammenfassung der Einflüsse auf die Sorption ... 59
4.2 Einflüsse auf den Regenerationsvorgang ... 62
4.2.1 Überblick ... 62
4.2.2 Biologische Regeneration ... 62
4.2.3 Elution durch unterschiedliche Salzlösungen ... 63
4.2.4 Elution durch Säure ... 65
4.2.5 Einfluss der Salz-Konzentration ... 65
4.2.6 Einfluss der NaOH-Stoffmenge ... 66
4.2.7 Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit ... 67
4.2.8 Einfluss der Temperatur ... 69
4.2.9 Einfluss der Ausgangsmatrix ... 69
4.3 Zyklenfestigkeit von CLI ... 70
4.4 Weitere eluierte Stoffe ... 74
4.4.1 Elution von Kalium ... 74
4.4.2 Elution von Phosphat ... 74
4.4.3 Elution von Schwermetallen ... 75
4.5 Behandlung und Verwertung des Eluats ... 75
4.6 Zusammenfassung der Einflüsse auf die Elution ... 77
4.7 Forschungsbedarf ... 78

5 Versuchsaufbau und Versuchsmethodik ... 81
5.1 Versuchsübersicht ... 81
5.2 Charakterisierung der untersuchten Schlammwässer ... 85
5.3 Charakterisierung der untersuchten Sorbentien ... 88
5.4 Aufbau der Untersuchungen ... 89
5.4.1 Vorbemerkung ... 89
5.4.2 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität ... 89
5.4.3 Isoelektrisches Gleichgewicht und pH-Wert abhängige Elimination ... 90
5.4.4 Isotherme Sorption ... 91
5.4.5 Untersuchung der Kontaktzeit ... 91
5.4.6 Alkalische Regeneration ... 92
5.4.7 Untersuchung der Wiederbeladung und der Zyklenfestigkeit von CLI ... 93

5.5 Angewandte Analysenmethoden und eingesetzte Geräte 96
5.5.1 Bestimmung physikalischer Parameter 96
5.5.2 Bestimmung der Ammoniumkonzentration 96
5.5.3 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs 97
5.5.4 Bestimmung von Sulfat 97
5.5.5 Elementaranalyse 98
5.5.6 Bestimmung abfiltrierbarer Stoffe 98
5.5.7 Bestimmung des Trockenrückstandes und Glühverlustes 98
5.5.8 Bestimmung von Anionen 98
5.5.9 Reagenzien und Chemikalien 98

6 Ergebnisse und Diskussion 99
6.1 Auswahl eines geeigneten Sorbens 99
6.1.1 Zielstellung und Grundlegendes 99
6.1.2 Kationenaustauschkapazität 99
6.1.3 Isoelektrisches Gleichgewicht und pH-abhängige Elimination 100
6.1.4 Isotherme Sorption 103
6.1.5 Thermodynamische Eigenschaften 106
6.1.6 Einfluss der Kontaktzeit 107
6.1.7 Zusammenfassung 110
6.2 Einfluss der Matrix auf den Sorptionsvorgang 110
6.2.1 Zielstellung und Grundlegendes 110
6.2.2 Isoelektrisches Gleichgewicht und pH-abhängige Elimination 111
6.2.3 Isotherme Sorption 113
6.2.4 Thermodynamische Eigenschaften 118
6.2.5 Einfluss der spezifischen Sorbensgabe auf die Kontaktzeit 119
6.2.6 Einfluss der Temperatur auf die Kontaktzeit 124
6.2.7 Einfluss einer teilweisen Vorbeladung auf die Kontaktzeit 128
6.2.8 Zusammenfassung 132
6.3 Untersuchung der alkalischen Regeneration mit Na_2SO_4 und NaOH 134
6.3.1 Zielstellung und Grundlegendes 134
6.3.2 Einfluss der Beladungshöhe 135
6.3.3 Einfluss der Regeneration auf die Zusammensetzung von CCP 20 137
6.3.4 Einfluss der Probenmatrix 141
6.3.5 Einfluss der Restfeuchte 143
6.3.6 Zusammenfassung 144
6.4 Untersuchung der Wiederbeladung und Zyklenfestigkeit von CLI 145
6.4.1 Vorbemerkung 145
6.4.2 Einfluss des Spülvorganges auf die Zyklenfestigkeit und die elementare Zusammensetzung von CLI 145
6.4.3 Anreicherung von Ammonium in der Regenerationslösung 153
6.4.4 Verwendung von frischer Regenerationslösung 156

6.4.5 Zusammenfassung 159

7 Bemessungsparameter für die Ammoniumrückgewinnung 163
7.1 Vorbemerkungen 163
7.2 Zusammenstellung der Eingangsdaten 164
7.3 Bemessungsgrößen einer Zeolith-Anlage als Rührkessel 166
7.3.1 Sorptionsstufe 166
7.3.1.1 Einstufige Sorption mit dem Ziel einer geringen Ablaufkonzentration 167
7.3.1.2 Einstufige Sorption mit dem Ziel einer hohen Sorbensbeladung 168
7.3.1.3 Zweistufige Sorption mit Ziel einer hohen Sorbensbeladung und geringen Ablaufkonzentration 169
7.3.2 Desorptionsstufe 173
7.3.3 Zusammenfassung 174
7.4 Bemessungsbeispiel 175
7.4.1 Bemessung der Schlammbehandlung 175
7.4.2 Bemessung der Zeolith-Stufe 181
7.5 Vor- und Nachteile der technischen Umsetzung 184

8 Zusammenfassung und Ausblick 189
8.1 Erkenntnisse dieser Arbeit 189
8.2 Ausblick 192

9 Literaturverzeichnis 195

Anhang 209

A Weitere Ergebnisse und Berechnungen 211
A.1 Ionenradien und Größen der Hydrathülle verschiedener Kationen und Anionen 211
A.2 Nullladungspunkt von CCP 20 ermittelt in NaCl, KNO_3 und $NaNO_3$-Lösungen 211
A.3 Titrationskurve bei der pH-Wert-abhängigen Sorption 212
A.4 Einfluss der Kontaktzeit auf die Regeneration 213
A.5 Einfluss der Temperatur auf die Regeneration 215
A.6 Trockenrückstand und Glühverlust des Sorbens 216
A.7 Berechnungen 217
A.7.1 Massenanteil bei der alkalischen Regeneration 217
A.7.2 Dissoziationsgrad des Ammonium-Ammoniak-Systems 218
A.7.3 Berechnungen der mittleren Beladung einer CLI-Mischung 219
A.7.4 Spezifischer Materialeinsatz in der Desorptionsstufe 220
A.8 Aufbau eines Boxplot-Diagramms 220

B Berechnung des Schlammanfalls in einer Kläranlage 223
B.1 Vorbemerkungen 223
B.2 Primärschlammanfall 224

B.3 Überschussschlammanfall in einer einstufigen Belebungsanlage 225
B.4 Überschussschlammanfall einer Tropfkörperanlage 229
B.5 Detaillierte Ergebnisse zum Bemessungsbeispiel der Zeolith-Stufe 231

C Qualitätssicherung 233
C.1 Verwendete Chemikalien 233
C.2 Vergleich der Ammoniumbestimmungsmethoden 233
C.3 Interne Qualitätskontrolle 234

Abbildungsverzeichnis

2.1: Periodische Verbindung (perBU) von sechs SBU (schwarz) zu zwei CBU; die PBU sind als weiße Punkte dargestellt, Sauerstoffatome sitzen auf den Mitten der Verbindungslinien; die unterschiedlichen Formen der Verbindungslinien dienen der räumlichen Darstellung; Grafik nicht maßstabsgetreu; aus van Koningsveld (o. D.).... 10

2.2: Gedrehte Darstellung der CBU (SBU schwarz); Grafik nicht maßstabsgetreu; aus van Koningsveld (o. D.). 11

2.3: Durch spiegelsymmetrische Verbindung zweier CBU entstehen zwei Porenkanäle mit unterschiedlichem Durchmesser in yz-Richtung, sowie ein weiterer Porenkanal in y-Richtung; Grafik nicht maßstabsgetreu; aus van Koningsveld (o. D.)..... 11

2.4: Hydrolytische Reaktion der Si-Al-Gerüststruktur eines Zeoliths mit hydratisiertem Calcium (aus Flanigen und Mumpton, 1981, grafisch aufbereitet)..... 13

2.5: Hydrolytische Reaktion von ammoniumbeladenem Zeolith bei Temperaturen bis zu 500 °C unter Ammoniakabgabe (aus Flanigen und Mumpton, 1981, grafisch aufbereitet). 13

2.6: Reaktion von zwei mit der Gerüststruktur verbundenen Hydroxylgruppen unter Temperaturen von über 500 °C zu Wasser (aus Flanigen und Mumpton, 1981, grafisch aufbereitet) 14

2.7: Langmuir-Isotherme mit den beiden Grenzfällen (modifiziert nach Riegel, 2009)..... 18

2.8: Schritte 1.–5. beim Ionenaustausch von Ionen (A) und (B) an Zeolith..... 21

2.9: Pseudo-Second-Order Kinetik; Beladung eines Sorbens in Abhängigkeit von der Kontaktzeit..... 25

2.10: Schema eines einstufigen Sorptionsprozesses (modifiziert nach Worch, 2012)..... 27

2.11: Verlauf der Arbeitsgeraden bei einem einstufigen Sorptionsprozess (modifiziert nach Worch, 2012)..... 28

2.12: Schema eines zweistufigen Sorptionsprozesses (modifiziert nach Worch, 2012). 30

2.13: Verlauf der Arbeitsgeraden bei einem zweistufigen Sorptionsprozess (modifiziert nach Worch, 2012)..... 31

3.1: Schematische Darstellung einer mechanisch-biologischen Kläranlage (aus Pinnekamp et al., 2013, grafisch aufbereitet)..... 35

6.1: pH-Werte des Filtrates nach 20 h Kontakt mit CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 als Funktion der pH-Werte der Sorptivlösung (nach Einstellung des pH-Wertes vor dem Kontakt mit den Sorbentien). 101

6.2: Eliminationsgrad von Ammonium durch CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung sowie der Dissoziationsgrad α des Ammoniums als Funktion unterschiedlicher pH-Werte..... 102

6.3: Gleichgewichtsbeladung q_{eq}, Gleichgewichtskonzentration c_{eq} und die Freundlich-Isotherme von CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. 104

6.4: Beladung q(t) von CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 sowie die Angleichung nach dem ID-Modell als Funktion der Kontaktzeit. 108

6.5: pH-Werte des Filtrates nach 20 h Kontakt als Funktion der pH-Werte des Schlammwassers (nach Einstellung des pH-Wertes vor dem Kontakt mit dem Sorbens); zusätzlich ist der Einfluss einer äquimolaren Menge an Na^+ (aus NaCl statt NaOH zur pH-Anhebung) auf den pH-Wert von SW_1 dargestellt. 111

6.6: Eliminationsgrad von Ammonium aus Schlammwasser durch CCP 20 nach 20 h Kontaktzeit als Funktion unterschiedlicher Start-pH-Werte des Schlammwassers (nach Einstellung des pH-Wertes vor dem Kontakt mit dem Sorbens); zusätzlich ist der Einfluss einer äquimolaren Menge an Na^+ (aus NaCl statt NaOH zur pH-Anhebung) auf den pH-Wert von SW_1 dargestellt. 112

6.7: Gleichgewichtsbeladung q_{eq} und Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von CCP 20 und Freundlich-Isotherme von CCP 20 nach 20 h Kontaktzeit mit SW_1 bzw. SW_2 bei unterschiedlichen Temperaturen. 114

6.8: Beladung q(t) gemessen von CCP 20 als Funktion der Kontaktzeit t nach unterschiedlicher Sorbensgabe (0,05–0,2 g mg^{-1}) und angeglichen mit dem ID-Modell. 121

6.9: Beladung q(t) von CCP 20 als Funktion der Kontaktzeit t bei unterschiedlichen Temperaturen (283–307 K) und angeglichen mit dem ID-Modell. 125

6.10: Beladung q(t) von CCP 20 mit unterschiedlichen Vorbeladungen (q_0–q_2) und angeglichen mit dem ID-Modell. 131

6.11: Molares Verhältnis von Ammoniumkationen und Sulfatanionen im Eluat nach der Regeneration unterschiedlich vorbeladener CCP 20 in Abhängigkeit vom NaOH-Aufwand; der lineare Bereich des molaren Verhältnisses r und des NaOH-Aufwands ist durch eine lineare Regresssion gekennzeichnet. 135

6.12: Quantitative Elementaranalyse von beladenem (Graustufen) und regeneriertem (Musterfüllung) CCP 20 im Falle einer stöchiometrischen Elution; die Zusammensetzung von natürlichem CCP 20 ist als gestrichelte Umrandung eingetragen. 139

6.13: Molares Verhältnis von Ammoniumkationen und Sulfatanionen im Eluat nach der Regeneration von CCP 20, das mit Ammonium aus unterschiedlichen Abwassermatrices beladen wurde, in Abhängigkeit vom NaOH-Aufwand; die lineare Regression des molaren Verhältnisses r und des NaOH-Aufwands ist durch Linien gekennzeichnet. 142

6.14: Molares Verhältnis von Ammoniumkationen und Sulfatanionen im Eluat nach der Regeneration von feuchtem und trockenem CCP 20 in Abhängigkeit vom NaOH-

Aufwand; die lineare Regression des molaren Verhältnisses r und des NaOH-Aufwands ist durch Linien gekennzeichnet. 143

6.15: Adsorbierte und desorbierte Beladung aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung (ohne bzw. mit Spülung nach der Sorptionsphase) über zehn Zyklen hinweg sowie das zugehörige Stoffmengenverhältnis von Ammonium und Sulfat und die Ammoniumkonzentration in der Eluatlösung nach jedem Zyklus; die Kastendiagramme fassen die Messergebnisse nach zehn Zyklen zusammen (Ausreißer sind als gestrichelte Kreise gekennzeichnet; der Aufbau eines Boxplot wird in Anhang A.8 erläutert). 147

6.16: Adsorbierte und desorbierte Beladung aus SW_2 (ohne bzw. mit Spülung nach der Sorptionsphase) über zehn Zyklen hinweg sowie das zugehörige Stoffmengenverhältnis von Ammonium und Sulfat und die Ammoniumkonzentration in der Eluatlösung nach jedem Zyklus; die Kastendiagramme fassen die Messergebnisse nach zehn Zyklen zusammen (Ausreißer sind als schraffierte Kreise kenntlich gemacht; der Aufbau eines Boxplot wird in Anhang A.8 erläutert). 150

6.17: Quantitative Elementaranalyse von geglühtem CCP 20 (550 °C, 4 h) nach zehn Zyklen mit NH_4Cl und SW_2 (beide ungespült und gespült); die gestrichelte Umrandung stellt die Zusammensetzung von natürlichem CCP 20 dar. 152

6.18: Adsorbierte und desorbierte Beladung aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung bzw. SW_2 sowie das zugehörige Stoffmengenverhältnis von Ammonium und Sulfat und die Ammoniumkonzentration in der wiederverwendeten Eluatlösung nach jedem Zyklus. 155

6.19: Adsorbierte und desorbierte Beladung aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung bzw. SW_2 sowie das zugehörige Stoffmengenverhältnis von Ammonium und Sulfat und die Ammoniumkonzentration in der frischen Eluatlösung nach jedem Zyklus (der Aufbau eines Boxplot wird in Anhang A.8 erläutert). 158

7.1: Prozessschema mit Volumen-, und Massenströmen sowie der Konzentration des Schlammwassers vor und nach der 1. und 2. Stufe und Regeneration des beladenen CCP 20 mit den erforderlichen Massenströmen an Natriumsulfat und Natriumhydroxid einer Behandlungsstraße der geplanten Zeolith-Stufe (8 h Betrieb je Arbeitstag). 182

A.1: Gemessene pH-Werte zur Bestimmung des Nullladungspunktes von CCP 20. 212

A.2: Zugegebene Stoffmenge an OH^- bzw. H_3O^+ zur Einstellung des pH-Wertes von SW_1, SW_2 und NH_4Cl sowie der Dissoziationsgrad von Ammonium in Abhängigkeit des pH-Wertes. 213

A.3: Konzentration im Eluat c_{Eluat} in Abhängigkeit von der Kontaktzeit nach der alkalischen Regeneration von beladenem CCP 20. 214

A.4: Relativer Konzentrationsunterschied in Abhängigkeit von der Kontaktzeit nach der alkalischen Regeneration von beladenem CCP 20. 216

A.5: Aufbau eines Boxplot-Diagramms (nicht maßstabsgetreu). 221

C.1: Analysenergebnisse der Bestimmung von Ammonium durch Dampfdestillation (x-Achse) und Photometrie (y-Achse) von n = 51 Proben; photometrische Bestimmung wurde von zwei Personen (A & B) unabhängig durchgeführt. 234

Tabellenverzeichnis

2.1: Lineare Form der Langmuirisotherme (aus Chen, 2015, modifiziert). 17

2.2: Sorptionsfaktor R_i und Beschreibung des Sorptionsverhaltens basierend auf dem intrapartikulären Diffusionsmodel (aus Wu et al., 2009, modifiziert). 23

2.3: Lineare Form der Sorptionskinetik nach dem PSO-Modell (aus Ho, 2006, modifiziert).24

3.1: Energie- und Betriebsmittelbedarf chemisch-physikalischer Verfahren zur Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser (Haberkern et al., 2008). 36

4.1: Einfluss der Partikelgröße auf die Sorptionsgeschwindigkeit nach dem Pseudo-Second-Order Modell oder dem Modell der intrapartikulären Diffusion. 43

4.2: Einfluss der Partikelgröße auf die Konstanten der Sorptionsisothermen nach Langmuir und Freundlich. 44

4.3: Konstanten der Isothermenanpassung nach Langmuir und Freundlich bei der Sorption von Ammonium an CLI bei unterschiedlichen Temperaturen. 50

4.4: Sorptionskinetik bei der Sorption von Ammonium an CLI bei unterschiedlichen Temperaturen. 52

4.5: Konstanten der Isothermenanpassung nach Langmuir und Freundlich für CLI unterschiedlicher Herkunft. 58

4.6: Zyklenfestigkeit von CLI nach der Sorption von Ammonium aus matrixfreier Lösung und anschließender Regeneration. 72

4.7: Zyklenfestigkeit von CLI nach der Sorption von Ammonium aus unterschiedlichen Matrices und anschließender Regeneration. 73

5.1: Übersicht über die Parametervariationen zur Ermittlung eines geeigneten Sorbens (variierte Parameter sind fett dargestellt). 82

5.2: Übersicht über die Parametervariationen zur Ermittlung des Einflusses der Probenmatrix auf den Sorptionsvorgang (variierte Parameter sind fett dargestellt). 83

5.3: Übersicht über die Parametervariationen zur Ermittlung von deren Einfluss auf die Regeneration (variierte Parameter sind fett dargestellt). 84

5.4: Übersicht über die Parametervariationen bei der Untersuchung der Zyklenfestigkeit (variierte Parameter sind fett dargestellt). 84

5.5: Charakterisierung der untersuchten Schlammwässer und NH_4Cl-Lösung: Standard-Abwasserparameter und Anionen. 86

5.6: Charakterisierung der untersuchten Schlammwässer: Elementaranalyse. 87

5.7: Relative Atomanteile (Masse/Masse) der untersuchten CLI. 89

6.1: Adsorbiertes Ammonium und eluierte Kationen aus den untersuchten CLI. 100

6.2: Koeffizienten der Isothermenanpassung nach Freundlich, Langmuir und Temkin für CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung..... 105

6.3: Thermodynamische Zustandsgrößen von CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung. 106

6.4: Koeffizienten der Sorptionskinetik nach dem PSO-Modell und dem ID-Modell von CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20. 109

6.5: Koeffizienten der Isothermenanpassung nach Freundlich, Langmuir und Temkin für CCP 20 nach 20 h Kontaktzeit mit SW_1 bzw. SW_2 bei unterschiedlichen Temperaturen. 117

6.6: Thermodynamische Zustandsgrößen von CCP 20 nach 20 h Kontaktzeit mit SW_1 bzw. SW_2. 118

6.7: Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 % von CCP 20 nach unterschiedlicher Sorbensgabe. 120

6.8: Koeffizienten der Sorptionskinetik nach dem PSO- und dem ID-Modell von CCP 20 nach unterschiedlicher Sorbensgabe. 122

6.9: Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 % von CCP 20 bei unterschiedlichen Temperaturen (283–307 K). 126

6.10: Koeffizienten der Sorptionskinetik nach dem PSO- und dem ID-Modell von CCP 20 bei unterschiedlichen Temperaturen (283–307 K). 127

6.11: Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 % von CCP 20 nach unterschiedlicher Vorbeladung. 129

6.12: Koeffizienten der Sorptionskinetik nach dem PSO- und dem ID-Modell von CCP 20 mit unterschiedlichen Vorbeladungen. 132

6.13: Koeffizienten der linearen Regression von NaOH-Aufwand und molarem Verhältnis von Ammonium- und Sulfationen im Eluat von unterschiedlich vorbeladenem CCP 20. .. 136

6.14: Kationenbilanz vor und nach der Regeneration von beladenem CCP 20. 140

6.15: Koeffizienten der linearen Regression von NaOH-Aufwand und molarem Verhältnis von Ammonium- und Sulfationen im Eluat von CCP 20, das aus unterschiedlichen Abwassermatrices beladen wurde. 142

6.16: Koeffizienten der linearen Regression von NaOH-Aufwand und molarem Verhältnis von Ammonium- und Sulfationen im Eluat von feuchtem und trockenem CCP 20. 144

7.1: Auslegungsparameter für die Sorptionsstufe. 164

7.2: Auslegungsparameter für die Desorptionsstufe. 165

7.3: Berechnete erreichbare Beladung der CLI-Mischung in Abhängigkeit der durchlaufenen Zyklen und einem konstanten Austausch von 10 % der CLI-Masse nach jedem Zyklus. 166

7.4: Berechnete Beladung des Sorbens q_{eq} sowie erforderliche Sorbensdosierung zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration c_{eq} = 50 mg L^{-1} NH_4-N..... 168

7.5: Berechnete Gleichgewichtskonzentration c_{eq} sowie erforderliche Sorbensdosierung zum Erreichen einer vorgegebenen Gleichgewichtsbeladung q_{eq} = 9,50 mg g^{-1}. 169

7.6: Berechnete Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,1}$ und $c_{eq,2}$, die geringste erforderliche Sorbensdosierung sowie die erreichbare Beladung des Sorbens in der 1. und 2. Stufe. 172

7.7: Zusammenstellung der gewählten Bemessungsparameter (85 %-Perzentilwerte) (nach ATV-DVWK-A 198, 2003). 176

7.8: Berechnete Schlammvolumina, Trockensubstanzgehalt einer Beispielkläranlage (Belebtschlammverfahren und Tropfkörperverfahren, 100.000 EW, berechnet nach DWA-A 131, 2016 und ATV-DVWK-A 281, 2001). 177

7.9: Volumenströme und deren Trockensubstanzgehalt vor- und nach der anaeroben Stabilisierung sowie anfallendes Schlammwasser aus der maschinellen Faulschlammentwässerung. 180

A.1: Ionenradien und Radien der umgebenden Hydrathülle von verschiedenen Kationen und Anionen (Volkov et al., 1997). 211

A.2: Änderung des TR und GV bei der Sorption von Ammonium aus NH_4Cl-Lösung bzw. SW_2 nach den untersuchten Zyklen 217

A.3: Verwendete Säurekonstanten 218

A.4: Berechnete Zusammensetzung einer CLI-Mischung nach unterschiedlicher Zyklenzahl bei einem Austausch von 10 % der Masse des eingesetzten CLI 219

B.1: Berechnete Konzentrationen von CSB, Feststoffen, TKN und P im Zulauf der Kläranlage und im Zulauf der biologischen Stufe. 224

B.2: Berechnete erforderliche Sorbensmasse und Massenstrom bei einem achtstündigen Betrieb der 1. Stufe in Abhängigkeit vom Schlammwasservolumenstrom. 232

B.3: Berechnete erforderliche Sorbensmasse und Massenstrom bei einem achtstündigen Betrieb der 2. Stufe in Abhängigkeit vom Schlammwasservolumenstrom. 232

C.1: Verwendete Chemikalien und deren Reinheit. 233

C.2: Statistische Parameter der Standards und Blindwerte. 235

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celcius
$\mu_{A,max}$	maximale Wachstumsrate der Nitrifikanten [0,47 d^{-1}]
1/n	Freundlich-Exponent [–]
a	annum, dt. Jahr
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
AlO_4	Aluminiumoxid-Form (PBU)
A_S	Extinktion der Probe [–]
ASL	Ammoniumsulfatlösung
A_{SO}	berechnete Extinktion der Blindprobe [–]
ASS	*Ammonium sulfate solution*
A_T	Konstante der Temkin-Isotherme [L mg^{-1}]
b	Achsenabschnitt einer Geraden
$BaCl_2$	Bariumchlorid
$B_{d,BSB}$	tägliche BSB-Fracht [kg d^{-1}]
$B_{d,CSB,EW}$	Einwohnerspezifische tägliche CSB-Fracht [g (EW d)$^{-1}$]
$B_{d,P,EW}$	Einwohnerspezifische tägliche P-Fracht [g (EW d)$^{-1}$]
$B_{d,TKN}$	tägliche TKN-Fracht [kg d^{-1}]
$B_{d,TKN,EW}$	Einwohnerspezifische tägliche TKN-Fracht [g (EW d)$^{-1}$]
$B_{d,XTS,EW}$	Einwohnerspezifische tägliche Feststoff-Fracht [g (EW d)$^{-1}$]
$B_{d,XXX,EW}$	Einwohnerspezifische tägliche Fracht des Parameters XXX [g (EW d)$^{-1}$]
BET	Brunauer-Emmett-Teller Adsorptionstheorie
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
b_T	Konstante der Temkin-Isotherme [mol^{-1}]
B_T	Sorptionsenthalpie [J]
BV	Bettvolumen [L]
BW	Blindwert bzw. Blindansatz
b_Z	Zerfallskoeffizient (0,17 d^{-1} bei 15°C) [d^{-1}]
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration [mg L^{-1}]

C	Konstante des Modells der intrapartikulären Diffusion [mg g^{-1}]
c_0	Ausgangskonzentration [mg L^{-1}]
$c_{22\ °C}$	Konzentration bei Temperatur 22 °C [mg L^{-1}]
$Ca(OH)_2$	Calciumhydroxid
$Ca^{2+}(H_2O)_X$	hydratisiertes Calcium
$c_{BSB,AN,ÜW}$	Überwachungswert der Konzentration des BSB_5 in der homogenisierten Probe im Ablauf des Nachklärbeckens [mg L^{-1}]
$c_{BSB5,TK}$	Konzentration des BSB_5 in der homogenisierten Probe im Zulauf zum Tropfkörper [mg L^{-1}]
CBU	*Composite building unit*
c_{BW}	Konzentration im Blindansatz [mg L^{-1}]
c_{CSB}	Konzentration des CSB in der homogenisierten Probe [mg L^{-1}]
$c_{CSB,gel,inert,ZB}$	Konzentration des gelösten, inerten CSB im Zulauf zur Biologie [mg L^{-1}]
$c_{CSB,ZB}$	Konzentration des CSB im Zulauf zur Biologie in der homogenisierten Probe [mg L^{-1}]
CEC	*Cation exchange capacity*
c_{Eluat}	Konzentration im Eluat [mg L^{-1}]
c_{eq}	Gleichgewichtskonzentration [mg L^{-1}]
$c_{eq,1}$	Gleichgewichtskonzentration nach der 1. Stufe [mg L^{-1}]
$c_{eq,2}$	Gleichgewichtskonzentration nach der 2. Stufe [mg L^{-1}]
Cl	Chlor
CLI	klinoptilolithhaltiges Zeolith
ClO^-	Hypochlorit
CMZ	*Castle Mountain Zeolites*
$c_{n,S}$	spezifisches Stoffmengenverhältnis [M M^{-1}]
$c_{NH4\text{-}N}$	Konzentration von Ammonium-Stickstoff [mg L^{-1}]
c_P	Konzentration des Phosphors in der homogenisierten Probe als Phosphor [mg L^{-1}]
$c_{P,AN}$	Phosphorkonzentration im Ablauf der Nachklärung [mg L^{-1}]
$c_{P,AN,ÜW}$	Überwachungswert für Phosphor im Ablauf der Nachklärung [mg L^{-1}]
$c_{P,ZB}$	Konzentration des Phosphors im Zulauf zur Biologie in der homogenisierten Probe als Phosphor [mg L^{-1}]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
c_T	Konzentration bei Temperatur T [mg L^{-1}]
c_{TKN}	Konzentration des TKN in der homogenisierten Probe [mg L^{-1}]
$c_{TKN,ZB}$	Konzentration des TKN im Zulauf zur Biologie in der homogenisierten Probe [mg L^{-1}]

CULTAN	*Controlled Uptake Long Term Ammonium Nutrition*
c_{XXX}	Konzentration des Parameters XXX in der homogenisierten Probe [mg L^{-1}]
DIN	Deutsches Institut für Normung
d_P	Partikelgröße [mm]
el	elektrisch
EN	Europäische Norm
eq, meq	Equivalent, Milli-Equivalent
evtl.	eventuell
EW	Einwohner
f	Reziprokwert der Steigung der Eichgeraden [mg L^{-1}]
f_B	Faktor des Glührückstandes der partikulären Substanz [–]
f_S	Anteil des inerten gelösten CSB am gesamten CSB [–]
F_T	Temperaturfaktor für endogene Veratmung [–]
ggfs.	gegebenenfalls
h	Initialsorption [mg (g min)$^{-1}$]
H_3O^+	Oxonium
H_3PO_4	Phosphorsäure
HCl	Salzsäure
HNO_3	Salpetersäure
i. d. R.	in der Regel
ICP-MS	*inductively coupled plasma mass spectrometry*
ID	Intrapartikuläre Diffusion
ISO	*International Organization for Standardization*
ISV	Schlammindex [L kg^{-1}]
k. A.	keine Angabe
k_2	Geschwindigkeitskonstante des PSO [g (mg min)$^{-1}$]
$k_{2,A}$	Geschwindigkeitskonstante im Fall A [g (mg min)$^{-1}$]
$k_{2,B}$	Geschwindigkeitskonstante im Fall B [g (mg min)$^{-1}$]
KA	Kläranlage
KAK	Kationenaustauschkapazität
KCl	Kaliumchlorid
K_d	dimensionslose isotherme Gleichgewichtskonstante [–]
K_F	Freundlich-Konstante [L g^{-1}]
$K_{F,T}$	temperaturabhängige Freundlich-Konstante bei Temperatur T [L g^{-1}]
k_{ID}	Intrapartikuläre Diffusionsrate [mg (min^{0,5} g)$^{-1}$]
K_L	Langmuir-Konstante [L g^{-1}]

kWh	Kilowattstunde
m	Masse [g]
M	Mol L^{-1}
$m(x)$	Steigung einer Geraden
m_1	der 1. Stufe zugeführte Sorbensmasse [g]
$\dot{m}_1$	Massenstrom des Sorbens in der ersten Sorptionsstufe [kg h^{-1}]
m_2	der 2. Stufe zugeführte Sorbensmasse [g]
$\dot{m}_2$	Massenstrom des Sorbens in der zweiten Sorptionsstufe [kg h^{-1}]
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit)
$m_{d,PS}$	täglich anfallender Primärschlamm [kg d^{-1}]
$m_{d,RoS}$	täglich anfallender Rohschlamm [kg d^{-1}]
mf	membranfiltriert
mg, g, kg	Milligramm, Gramm, Kilogramm
$MgCl_2$	Magnesiumchlorid
m_{ges}	Gesamtmasse des zugeführten Sorbens [g]
MgO	Magnesiumoxid
mL, L	Milliliter, Liter
mmol	Milli-Mol
m_{Na2SO4}	Masse des benötigten Natriumsulfats [kg]
m_{NaOH}	Masse des benötigten NaOH [kg]
M_{NH4+}	molare Masse von Ammonium [18,4 g M^{-1}]
$m_{NH4\text{-}Nads}$	Masse des adsorbierten Ammonium-Stickstoffs [kg]
MOR	Mordernit
m_R	Masse der Regenerationslösung [kg]
m_S	spezifische Sorbensgabe [$g_{CLI}\, mg_{NH4-N}^{-1}$]
mS cm^{-1}	Milli-Siemens je cm (Einheit der elektrischen Leitfähigkeit)
N	Stickstoff
$n(Na_2SO_4)$	Stoffmenge Natriumsulfat [M]
$n(NaOH)$	Stoffmenge Natriumhydroxid [M]
$n(NH_4^+{}_{ads})$	adsorbierte Stoffmenge Ammonium [M g^{-1}]
n. b.	nicht bestimmt
Na_2CO_3	Natriumcarbonat
NaCl	Natriumchlorid
NaClO	Natriumhypochlorit
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid

Neli	Eliminierte Stickstoffverbindungen
NH_3	Ammoniak
NH_4^+	Ammonium-Ion
$NH_4^+{}_{ads}$	adsorbiertes Ammonium
NH_4Ac	Ammoniumacetat
NH_4-N	Ammonium-Stickstoff
NO_2-N	Nitrit-Stickstoff
NO_3-N	Nitrat-Stickstoff
o. D.	ohne Datum
o. g.	oben genannt
P	Phosphor
PBU	*Primary Building Unit*
perBU	*peridic Building Unit*
PES	Polyethersulfon
PF	Prozessfaktor für Nitrifikation [–]
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität [–]
pH_{ISO}	Nullladungs-pH-Wert [–]
pH_R	pH der Regenerationslösung [–]
pm	Picometer, 10^{-12} m
PO_4-P	Phosphat-Phosphor
PP	Polypropylen
PSO	Pseudo-Second-Order Modell
PTFE	Perflourtetraflourethen
q	Beladung des Sorbens [mg g^{-1}]
q(NH₄Cl)	Beladung (aus NH_4Cl-Lösung) [mg g^{-1}]
q(SW₁)	Beladung (aus SW_1) [mg g^{-1}]
q(SW₂)	Beladung (aus SW_2) [mg g^{-1}]
q(t)	Beladung des Sorbens zum Zeitpunkt *t* [mg g^{-1}]
q_0	Sorbens ohne Beladung [mg g^{-1}]
q_1	Sorbensbeladung nach einer Kontaktphase [mg L^{-1}]
q_2	Sorbensbeladung nach zwei Kontaktphasen [mg L^{-1}]
$Q_{d,FS,entw}$	täglicher Volumenstrom des entwässerten Faulschlamms [m^3 d^{-1}]
$Q_{d,konz}$	maßgeblicher täglicher Abfluss zur Berechnung der Konzentrationen aus Frachten [m^3 d^{-1}]
$Q_{d,PS}$	täglicher Volumenstrom des anfallenden Primärschlamms [m^3 d^{-1}]
$Q_{d,RoS}$	täglicher Volumenstrom des anfallenden Rohschlamms [m^3 d^{-1}]

$Q_{d,RoS,VE}$	täglicher Volumenstrom des anfallenden Rohschlamms aus dem Voreindicker [m^3 $^{-1}$]
$Q_{d,SW}$	täglicher Volumenstrom an Schlammwasser [m^3 d^{-1}]
$Q_{d,SW,m}$	täglicher Volumenstrom an Schlammwasser (Wochenmittelwert) [m^3 d^{-1}]
$Q_{d,ÜS}$	täglicher Überschussschlammabzug [m^3 d^{-1}]
$Q_{d,ÜS,TK}$	täglicher Volumenstrom des anfallenden Überschussschlamms aus dem Tropfkörper [m^3 d^{-1}]
q_e	Gleichgewichtsbeladung nach dem PSO-Modell [mg g^{-1}]
$q_{e,A}$	Beladung im Fall A [mg g^{-1}]
$q_{e,B}$	Beladung im Fall B [mg g^{-1}]
q_{eq}	Gleichgewichtsbeladung [mg g^{-1}]
$q_{eq,1}$	Gleichgewichtsbeladung nach der 1. Stufe [mg g^{-1}]
$q_{eq,2}$	Gleichgewichtsbeladung nach der 2. Stufe [mg g^{-1}]
$q_{eq,F}$	Sorbensbeladung nach Freundlich [mg g^{-1}]
$q_{eq,F,1}$	Sorbensbeladung nach Freundlich nach der 1. Stufe [mg g^{-1}]
$q_{eq,F,2}$	Sorbensbeladung nach Freundlich nach der 2. Stufe [mg g^{-1}]
$q_{eq,L}$	Sorbensbeladung nach Langmuir [mg L^{-1}]
$q_{eq,m}$	arithmetisches Mittel der Sorbensbeladung [mg g^{-1}]
$q_{eq,T}$	Sorbensbeladung nach Temkin [mg L^{-1}]
$q_{ID}(t)$	Beladung des Sorbens zum Zeitpunkt *t* nach dem ID-Modell [mg g^{-1}]
q_{max}	maximale Aufnahmekapazität nach Langmuir [mg g^{-1}]
$q_{PSO}(t)$	Beladung des Sorbens zum Zeitpunkt *t* nach dem PSO-Modell [mg g^{-1}]
$q_{t,ref}$	Referenzbeladung des Sorbens [mg g^{-1}]
$q_X\ (z)$	Berechnete mittlere Beladung der CLI-Mischung im Zyklus z [mg g^{-1}]
q_z	mittlere Beladung des CLI im Zyklus *z* [mg g^{-1}]
r	Stoffmengenverhältnis
R	Universelle Gaskonstante (8,314459 J (mol K)$^{-1}$)
r^2	Bestimmtheitsmaß [–]
R_i	Sorptionsfaktor nach Wu et al. (2009) [–]
SBR	*Sequencing Batch Reactor*
SBU	*Secondary Building Unit*
SiO_4	Siliziumoxid-Form (PBU)
SO_4^{2-}	Sulfat-Anion
spez.	spezifisch
SW_1	Schlammwasser 1
SW_2	Schlammwasser 2

t	Kontaktzeit [s, min, h]
T	Temperatur [K]
Tab.	Tabelle
T_{Bem}	Bemessungstemperatur [°C]
t_E	erforderliche Eindickzeit des Schlamms in der Nachklärung [h]
TKN	*Total Kjaeldahl Nitrogen*
TR	Trockenrückstand [g L^{-1}]
t_{ref}	Referenzkontaktzeit des Sorbens-Sorptiv-Systems [min]
TS	Trockensubstanzgehalt [g L^{-1}]
TS_{BS}	Trockensubstanzgehalt im Bodenschlamm des Nachklärbeckens [kg m^{-3}]
TS_{FS}	Trockensubstanzgehalt des anaerob stabilisierten Faulschlamms [kg m^{-3}]
$TS_{FS,KFP}$	Trockensubstanzgehalt des Faulschlamms nach der Entwässerung mit einer Kammerfilterpresse [kg m^{-3}]
$TS_{FS,ZE}$	Trockensubstanzgehalt des Faulschlamms nach der Entwässerung mit einer Zentrifuge [kg m^{-3}]
TS_{PS}	Trockensubstanzgehalt des Primärschlamms [kg m^{-3}]
$TS_{RoS,VE}$	Trockensubstanzgehalt des voreingedickten Rohschlamms aus dem Ablauf des Voreindickers [kg m^{-3}]
TS_{RS}	Trockensubstanzgehalt des Rücklaufschlamms [kg m^{-3}]
t_{TS}	Schlammalter [d]
$t_{TS,bem}$	Schlammalter, das der Bemessung zugrunde gelegt wird [d]
UASB	*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*
$\ddot{U}S_{d,C}$	tägliche Schlammproduktion aus der Kohlenstoffelimination [kg d^{-1}]
$\ddot{U}S_{d,P}$	tägliche Schlammproduktion aus der Phosphorelimination [kg d^{-1}]
V	Volumen [mL, L, m^3]
v. a.	vor allem
V_D/V_{BB}	Volumenanteil der Denitrifikation an der gesamten biologischen Stufe [–]
V_{max}	maximal eingesetztes Probenvolumen [mL]
V_p	Probenvolumen [mL]
vs	*versus*
$w_{S,d}$	Einwohnerspezifischer täglicher Schmutzwasseranfall [L (EW d)$^{-1}$]
WTW	Wissenschaftliche Technische Werkstätten
$X_{CSB,inert,BM}$	Konzentration des inerten CSB der Biomasse [mg L^{-1}]
$X_{CSB,inert,ZB}$	Konzentration des inerten partikulären CSB im Zulauf zur Biologie [mg L^{-1}]
$X_{CSB,ZB}$	Konzentration des partikulären CSB im Zulauf zur Biologie [mg L^{-1}]
X_i	dimensionslose Konzentration [–]

$X_{P,Bio}$	in der biologischen Phosphorelimination gebundener Phosphor [mg L^{-1}]
$X_{P,BM}$	in Biomasse eingebauter Phosphor [mg L^{-1}]
$X_{P,Fäll}$	Konzentration des gefällten Phosphors [mg L^{-1}]
$X_{P,Fäll,Al}$	durch die Fällung von Phosphor mit Aluminiumsalzen anfallender Feststoff [mg L^{-1}]
$X_{P,Fäll,Fe}$	durch die Fällung von Phosphor mit Eisensalzen anfallender Feststoff [mg L^{-1}]
X_{TS}	Konzentration der mit 0,45 µm Membranfilter abfiltrierbaren Stoffe nach Trocknung bei 105 °C [mg L^{-1}]
$X_{TS,ZB}$	Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe im Zulauf zur Biologie [mg L^{-1}]
X_{XXX}	Konzentration des Filterrückstandes (partikulärer Anteil) [mg L^{-1}]
Y	Ertragskoeffizient für abbaubaren CSB im Zulauf (0,67 g gebildete Biomasse je g abgebauten CSB) [–]
Y_i	dimensionslose Beladung [–]
z	Anzahl der durchlaufenen Zyklen [–]
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
ZA	*Zeolite Australia*
zentr	zentrifugiert
α	Dissoziationsgrad
γ	griechisches Gamma, Symbol für Winkel
Δc	relativer Konzentrationsunterschied [%]
ΔG^0	freie Reaktionsenthalpie [J mol^{-1}]
ΔH^0	Änderung der freien Standardenthalpie [J mol^{-1}]
ΔS^0	Änderung der freien molaren Standardentropie [J $(K\ mol)^{-1}$]
ρ_R	Dichte der Regenerationslösung [g mL^{-1}]
ω	Massenanteil [g kg^{-1}]

Die englischen Begriffe und Formelzeichen sind als solche durch eine kursive Schrift kenntlich gemacht.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation

Im Jahr 2017 umfasste die Weltbevölkerung 7,6 Milliarden Menschen. Bis zum Jahr 2050 wird ein Wachstum auf 9,4 bis 10,2 Milliarden Menschen erwartet (United Nations, 2017). Aufgrund der steigenden Bevölkerungszahl, aber auch weiterer Faktoren wie z. B. Klimawandel, Verstädterung und steigendem Lebensstandard wird erwartet, dass der Bedarf an Nahrungsmitteln und landwirtschaftlichen Produkten von 2012 bis 2050 um 50 % ansteigen wird. Die Deckung des Bedarfs wird der FAO (2017) zufolge nicht allein durch die Nutzbarmachung neuer Agrarflächen zu bewerkstelligen sein, da diese nicht erschlossen bzw. weit abgeschieden von potentiellen Märkten sind und auch potentielle Agrarflächen sich auf eine geringe Zahl an Ländern beschränken. Vielmehr muss der steigende Nahrungsmittelbedarf durch die Steigerung der Produktivität und Effizienz in der landwirtschaftlichen Produktion abgedeckt werden (FAO, 2017). Dies kann durch den Einsatz von Düngemitteln bewerkstelligt werden.

Die letzte Effizienzsteigerung in der Agrarwirtschaft, die eine deutliche Erhöhung der Nahrungsmittelproduktion ermöglichte, begann im Jahr 1908 mit der Patentierung des Haber-Bosch-Verfahrens, das die großtechnische Synthese von Ammoniak aus elementarem Stickstoff und Wasserstoff möglich macht. 100 Jahre nach dessen Patentierung wurde geschätzt, dass die Ernährung der Hälfte der Weltbevölkerung durch dieses Verfahren gesichert wird (Erisman et al., 2008). Jedoch ist ein hoher Energieaufwand notwendig, um die reaktive Stickstoffverbindung Ammoniak (NH_3) herzustellen (Appl, 2000). Dawson und Hilton (2011) berechneten, dass 1,1 % des Weltenergieverbrauchs auf die Herstellung von Düngemitteln zurückzuführen sind; 90 % hiervon auf die Herstellung von Stickstoffdüngern.

Andererseits muss Ammonium (NH_4^+), die geladene Form des Ammoniaks (NH_3), die in vielen Abwasserteilströmen in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegt, unter hohem Energieaufwand und unter Bereitstellung großer Beckenvolumina aus Gewässerschutzgründen entfernt werden, da es sonst eine große Gefahr für nachgelagerte Gewässer darstellt. Daher müssen Kläranlagen, abhängig von deren Größenklasse, strenge Grenzwerte (vgl. AbwV, 2018) einhalten. Aufgrund seiner eutrophierenden Wirkung trägt Ammonium zum Biomassewachstum im Gewässer bei, andererseits dissoziiert Ammonium bei alkalischen Verhältnissen, wie sie bereits im normalen Tagesgang eines Fließgewässers vorliegen können, zu Ammoniak, das bereits in geringen Konzentrationen toxisch auf aquatische Lebewesen wirkt. Zudem wirkt Ammonium im Gewässer als Zehrstoff, wenn es von Bakterien verstoffwechselt wird. Daher ist die

zuverlässige Einhaltung der Ammoniumgrenzwerte im gereinigten Abwasser vor dessen Einleitung ins Gewässer unerlässlich.

In einer Kläranlage wird das im Abwasser enthaltene Ammonium vorwiegend im Hauptstrom mittels biologischer Verfahren entfernt. Zusätzlich fällt aus der Entwässerung von anaerob behandeltem Klärschlamm der hochkonzentrierte Teilstrom Schlammwasser (718–967 mg L^{-1} NH_4-N) an, der entweder zur weiteren Behandlung dem Hauptstrom beigemischt oder separat (vor-)behandelt wird. Aufgrund der hohen Ammoniumkonzentration ist die Behandlung von Schlammwasser aufwändig und belastet die biologische Stufe mit einer zusätzlichen Stickstofffracht von bis zu 25 % der täglichen Stickstofffracht (Jardin et al., o. D.). Anstatt das Ammonium aus dem Schlammwasser zu eliminieren, könnte es mittels Ionenaustausch entnommen und zurückgewonnen werden.

Als mögliches Ionenaustauschermaterial wurden unter anderem Zeolithe untersucht, da diese in vielen Lagerstätten verfügbar sind und als preisgünstiges Material gelten (Babel und Kurniawan, 2002). Besonders das Zeolith Klinoptilolith (CLI) war aufgrund seiner Selektivität für Ammonium schon vielfach Bestandteil von Untersuchungen (Turan, 2015; Margeta et al., 2013; Wang und Peng, 2010; Thornton et al., 2007; Hedström, 2001). Darüber hinaus wurde auch die Anwendung von CLI in der Landwirtschaft untersucht und z. B. festgestellt, dass direkt auf Boden ausgebrachtes natürliches CLI das Pflanzenwachstum verbessert, da Nährstoffe länger im Boden zurückgehalten werden (Polat et al., 2004). Ein zusätzlicher Nebeneffekt ist die Erhöhung der Kationenaustauschkapazität (Huang und Petrovic, 1994) oder die Verringerung der Schwermetallaufnahme von Pflanzen durch Sorption von Schwermetallen (Reháková et al., 2004).

Derzeit eingesetzte technische Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus dem Schlammwasser kommunaler Kläranlagen, z. B. über pH-Verschiebung und Strippung mit anschließender Fällung des Ammoniaks als Ammoniumsulfat haben den Nachteil, dass viel Energie und zusätzliche Hilfsstoffe eingesetzt werden müssen (Haberkern et al., 2008). Im Gegensatz hierzu könnte durch Ionenaustausch mit CLI Ammonium aus Schlammwasser entnommen und durch anschließende Regeneration mit einer Mischung aus Natriumsulfat- und Natriumhydroxid eine Düngemittellösung (Ammoniumsulfatlösung) hergestellt werden.

Allerdings fehlt für eine technische Umsetzung eines derartigen Verfahrens ein vertieftes Verständnis des Einflusses der Vielstoffmatrix des Schlammwassers auf den Sorptionsvorgang an CLI. Darüber hinaus müssen die erforderlichen Randbedingungen für die Elution einer stöchiometrischen[a] Ammoniumsulfatlösung (ASL) ermittelt werden.

ASL eignet sich als flüssiges Düngemittel, das direkt in den Nutzboden oberflächennah injiziert werden kann und als wurzelnaher Nährstoff dient. Dieses Verfahren wird als CULTAN (Controlled Uptake Long Term Ammonium Nutrition) bezeichnet. Im Rahmen von Feldversuchen mit Mais und Kartoffeln konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Qualität der Ernteprodukte, die nach dem CULTAN-Verfahren gedüngt wurden, gleichwertig zu der von Produkten war, die breitwürfig gedüngt wurden. Bei Mais wurde eine um 21 % geringere Nitratbelastung des Sickerwassers festgestellt, was wiederum positive Auswirkungen auf das Grundwasser hat (Maier et al., 2011).

Zudem könnten sich weitere Verwertungsmöglichkeiten der Regenerationslösung, z. B. als Düngemittel im privaten oder gewerblichen Bereich (Gartenbau) oder für hydroponische Systeme, in denen Pflanzen in einer Nährlösung kultiviert werden, ergeben. Eine Strippung des gasförmigen Ammoniaks aus der alkalischen Regenerationslösung ist ebenfalls denkbar.

Aufgrund seiner mineralischen Herkunft kann das verwendete Sorbensmaterial auch, sofern eine Anpassung der DüMV (2012) durch den Gesetzgeber erfolgt, für die Ausbringung auf landwirtschaftliche Böden genutzt werden. Derzeit sieht die DüMV (2012) nur die Ausbringung von natürlichem Zeolith als Bodenhilfsstoff vor. Aber auch die Pellettierung und Verwendung des beladenen Sorbens als Trägermaterial für Dachbegrünungen, hydroponische Kulturen oder die Einarbeitung in kompostierbare Pflanzentöpfe sind denkbare Verwendungsmöglichkeiten. Allerdings wäre bei einem derartigen Einsatz das CLI schwer oder nicht mehr für die erneute Entfernung von Ammonium aus Schlammwasser verwendbar.

Um Ressourcen zu schonen und den Transportaufwand zu begrenzen, sollte das CLI mehrmals verwendet werden. Daher liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Regeneration zur Wiederherstellung der Aufnahmekapazität des CLI und die Herstellung eines Eluats, das als flüssiges Düngemittel eingesetzt werden kann.

[a] Stöchiometrisch: Die positive Ladung des Ammoniums (NH_4^+) gleicht die negative Ladung des Sulfats (SO_4^{2-}) aus. Weitere Ionen werden hierbei nicht berücksichtigt.

1.2 Offene Fragen

1.2.1 Vorbemerkung

Wenngleich die Verbindung von Abwasserreinigung und Herstellung eines stickstoffhaltigen Düngemittels sinnvoll ist, so sind unterschiedliche Fragestellungen zu diesem Themenkomplex (Sorption, Elution und Stabilität des Sorbens) zu beantworten. Ziel ist es, ein Verfahren zur energiesparenden Herstellung einer ammoniumhaltigen Düngemittellösung aus dem Vielstoffgemisch Schlammwasser zu entwickeln.

1.2.2 Sorption

Um in einem stabilen Prozess Ammonium aus unterschiedlichen Schlammwässern mittels CLI entnehmen zu können sind die folgenden Fragestellungen zu beantworten:

- Welche Parameter (pH-Wert, Temperatur, Kontaktzeit, Dosierung, teilweise Beladung) beeinflussen die Beladung des Sorbens?
- Welchen Einfluss übt die komplexe Matrix des Vielstoffgemisches Schlammwasser auf die Sorption von Ammonium am Sorbens aus?
- Welche Stoffe sorbieren zusätzlich und werden der Sorptivlösung entnommen?

1.2.3 Regeneration

Die Regeneration des eingesetzten Sorbens ist notwendig, um das aufgenommene Ammonium aus diesem zu entfernen und das Sorbens erneut für den Ionenaustausch verfügbar zu machen. Hierfür sind die folgenden Fragestellungen zu beantworten:

- Unter welchen Bedingungen kann innerhalb einer möglichst kurzen Kontaktzeit eine hohe Ammoniumkonzentration im Eluat erreicht werden?
- Werden im Zuge der Regeneration unerwünschte Stoffe eluiert?
- Kann im Zuge der Regeneration eine stöchiometrische Ammoniumsulfatlösung gewonnen werden?

1.2.4 Zyklenfestigkeit

Aus ökologischen und ökonomischen Gründen ist eine Mehrfachverwendung des Sorbens anzustreben. Hierfür sind folgende Fragestellungen zu beantworten:

- Wie verändern sich die Sorptions- und Elutionseigenschaften des Sorbens durch seine mehrfache Verwendung?

- Muss die Regenerationslösung nach jedem Zyklus ausgetauscht werden oder kann eine Wiederverwendung der Regenerationslösung bis zum Erreichen einer maximalen Konzentration erfolgen?
- Welche Sorptionseigenschaften hat das Sorbens, wenn seine Sorptionskapazität durch die Regeneration nur teilweise hergestellt wird?
- Wie viele Zyklen können durchgeführt werden bis die Sorptionskapazität versiegt?
- Welcher Verwendung kann das Sorbens bei erschöpfender Ionenaustauschfähigkeit zugeführt werden?
- Welche Mengen an (Hilfs-)Stoffen müssen eingesetzt werden und welcher Energieeinsatz ist notwendig?

1.3 Erwartete Vor- und Nachteile der Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch

Bei dem untersuchten Verfahren sind unterschiedliche Vor- und Nachteile zu erwarten.

Vorteile:

- Durch eine selektive Entnahme von Ammonium aus Schlammwasser kann die Rückbelastung zur Kläranlage vermindert werden. Folglich können der Aufwand für die Belüftung und die Größe von Belebungsbecken verringert und die Denitrifikation verbessert werden.
- Es ist zu erwarten, dass im Gegensatz zur biologischen Abwasserreinigung das Ionenaustauschverfahren robust gegenüber relevanten Parametern (Temperatur, Konzentration, Nährstoffverhältnisse, Spurenelemente, Schadstoffe) ist, da keine biologischen Prozesse erforderlich sind.
- Das beladene Sorbens ist lagerfähig und kann bei Bedarf regeneriert werden (z. B. wenn während der Wachstumsperiode ein erhöhter Düngerbedarf besteht).
- Im Gegensatz zur Strippung kommt es nicht zum Ausfällen von Härtebildnern. Es wird ein geringerer spezifischer Chemikalien- und Energieeinsatz bei dem Verfahren erwartet als bei der Strippung.

Nachteile:

- Für die Ammoniumrückgewinnung werden zusätzliche Investitionen in Bauwerke und Anlagen notwendig. Zudem müssen weitere Betriebsmittel (Sorbens, Chemikalien) bereitgestellt werden. Des Weiteren müssen Mitarbeiter im Umgang mit den Chemikalien und Zeolith geschult werden.
- Auf Zeolithen basierende Sorbentien sind zwar weltweit verfügbar, jedoch unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer Sorptionsfähigkeit. Gegebenenfalls müssen weite Transportwege in Kauf genommen werden, sollte eine naheliegende Lagerstätte kein Zeolith der gewünschten Qualität liefern können.
- Der Übertrag von Schadstoffen aus dem Schlammwasser in die ASL ist möglich und erfordert ggfs. eine separate Aufbereitung des beladenen Sorbens bzw. der Regenerationslösung.
- Die Ammoniumkonzentration im Eluat kann geringer als die von marktverfügbaren Düngemitteln sein. In diesem Fall muss das Eluat durch weitere Behandlungsschritte aufkonzentriert oder eine größere Masse/Volumen transportiert werden.

1.4 Aufbau und Zielstellung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, ein tiefergehendes Verständnis der Einflussfaktoren auf die Sorption von Ammonium aus Schlammwasser an pulverförmigem natürlichem Klinoptilolith zu entwickeln. Zudem wurde die anschließende Regeneration des beladenen Klinoptiloliths untersucht, um es erneut zur Ammoniumentnahme verwenden zu können. Die bei der Regeneration anfallende Lösung soll einer Ammoniumsulfatlösung (ASL) entsprechen.

In Kapitel 2 werden die Eigenschaften von natürlichem Zeolith, dessen Aufbau und Struktur sowie die Grundlagen der Sorption erläutert. Dafür werden Modelle zur Beschreibung des Sorptionsvorganges, der Sorptionskinetik, der thermodynamischen Vorgänge und des isoelektrischen Zustandes des Sorbens vorgestellt.

In Kapitel 3 werden Grundlagen zur technischen Ammoniumrückgewinnung am Beispiel der Rückgewinnung aus Schlammwasser erläutert. Zudem werden etablierte technische Verfahren wie z. B. Dampfstrippung, Luftstrippung und Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung verglichen und die jeweiligen Vor- und Nachteile diskutiert.

In Kapitel 4 wird der Stand der Wissenschaft zur Rückgewinnung von Ammonium mittels Zeolith vorgestellt. Ziel des Kapitels ist es, die bekannten Einflüsse auf den Sorp-

tions- und Elutionsvorgang von Ammonium aus matrixfreier und matrixbehafteten Lösungen darzustellen, um anhand dessen die in den Versuchen zu untersuchenden Parameter zu ermitteln. Im Fokus stehen dabei folgende Fragestellungen:

- Welche Beladungen von CLI wurden bereits erreicht und welche Sorptivmatrices wurden bisher untersucht?
- Welche Randbedingungen führen zu einer möglichst hohen Beladung des Sorbens?
- Wie kann das sorbierte Ammonium möglichst vollständig wieder vom beladenen Sorbens eluiert werden?
- Kann das Sorbens für viele Zyklen eingesetzt werden?

In Kapitel 5 wird detailliert auf den Versuchsaufbau und die Methoden eingegangen, die zur Beantwortung der offenen Fragestellungen angewendet wurden.

Kapitel 6 befasst sich mit den Ergebnissen, deren Interpretation und Diskussion. Vor dem Hintergrund, dass mittels des untersuchten Verfahrens eine direkt in der Landwirtschaft bzw. im Gartenbau verwendbare Ammoniumsulfatlösung aus Schlammwasser hergestellt werden soll, wird nachfolgende Struktur gewählt:

- Sorptionseigenschaften von unterschiedlichen CLI und Auswahl eines Sorbens für weitergehende Untersuchungen.
- Sorptionseigenschaften des ausgewählten Sorbens bei der möglichst sortenreinen Aufnahme von Ammonium aus Schlammwasser unter unterschiedlichen Randbedingungen.
- Elutionseigenschaften von Ammonium aus beladenem CLI zur Herstellung einer Ammoniumsulfat-Lösung.
- Stabilität von CLI für die Herstellung der ASL unter den o. g. notwendigen Randbedingungen.

In Kapitel 7 werden mittels den gewonnenen Ergebnissen dieser Arbeit und Erkenntnissen aus der Literatur Auslegungsparameter für eine Ammoniumrückgewinnungsstufe hergeleitet. Darüber hinaus wird exemplarisch eine Ammoniumrückgewinnungsstufe für eine Kläranlage mit 100.000 EW dimensioniert.

Kapitel 8 fasst die Arbeit und die gewonnenen Erkenntnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf den künftigen Forschungsbedarf.

2 Zeolithe und Grundlagen der Sorption

2.1 Eigenschaften von natürlichem Zeolith

2.1.1 Herkunft und Anwendung

Als der schwedische Baron von Croenstedt im Jahr 1756 ein Mineral präsentierte, das zu sieden begann, wenn man es ausreichend erhitzte, formte er einen aus den griechischen Begriffen *zeo* (= sieden) und *lithos* (= Stein) zusammengesetzten neuen Begriff für diese neue Mineraliengruppe: Zeolith.

Inzwischen sind über 176 Zeolithe entdeckt oder synthetisiert worden (Baerlocher et al., 2007), deren Anwendungsfelder unter anderem im Bereich der chemischen Industrie als Katalysatoren (Yilmaz und Müller, 2009), als Viehfutterzusatz zur Verbesserung des allgemeinen Gesundheitszustand des Viehs (Papaioannou et al., 2002) oder im Bereich der Umwelttechnologien zum Rückhalt oder zur Abtrennung von organischen, anorganischen oder radioaktiven Stoffen aus Böden und Wasser liegen (Wang und Peng, 2010; Misaelides, 2011; Delkash et al., 2015).

Die Genese natürlicher Zeolithe findet durch hydrothermale Prozesse von Quarzen und Feldspaten statt. Derartige Bedingungen finden sich in der Nähe von geologischen Verwerfungen oder Vulkanen.

2.1.2 Aufbau und Struktur

Zeolithe sind aus einem dreidimensionalen Aluminosilikatgerüst aufgebaut, das mit Kanälen von unterschiedlichen Porendurchmessern durchzogen ist. Die Grundeinheit dieses Gerüstgitters besteht aus AlO_4- und SiO_4-Tetraedern, auch als primäre Baueinheiten (engl. Primary Building Units, PBU) bezeichnet, die über Sauerstoffatome (= Ecken des Tetraeders) miteinander verbunden werden können. Bei der isomorphen Substitution eines vierwertigen Si-Atoms durch ein dreiwertiges Al-Atom tritt eine negative Ladung im Inneren des Gerüstgitters auf, die durch austauschbare Kationen (z. B. Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) ausgeglichen werden kann (Breck, 1974). Eine direkte Verbindung der Al-Atome ist der Löwenstein'schen Regel zufolge nicht möglich (Loewenstein und Lowenstein, 1954).

Über die Verbindung von mehreren PBUs werden größere, sekundäre Baueinheiten (engl. Secondary Building Units, SBU) geschaffen. Von diesen sind 23 unterschiedliche Strukturarten bekannt (Baerlocher et al., 2007).

Durch die periodische Kombination gleicher SBU wird die nächsthöhere Baueinheit CBU (engl. Composite Building Unit) gebildet, deren Form hohlen Polyedern oder Käfigen gleicht. Durch die symmetrische Kombination der CBU kommen die für Zeolithe typischen Kanalstrukturen zustande (Baerlocher et al., 2007). Aufgrund der definierten Porengröße der Kanäle können nur Kationen oder Moleküle in das Innere vordringen bzw. das Gerüstgitter passieren, deren Größe kleiner als die der Porengröße ist (Molekularsiebeffekt) (Davis, 1991).

Die allgemeine Summenformel für Klinoptilolith (CLI), das untersucht wurde, wird wie folgt angegeben (Margeta et al., 2013):

$$(Na, K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})\cdot 20H_2O \qquad (2.1)$$

Eine SBU von CLI besteht aus neun miteinander in einer 4–4=1 Konfiguration verbundenen PBU. Aus der linearen Kombination von drei SBU wird, wie in Abb. 2.1 dargestellt, die CBU gebildet (SBU schwarz). Der Aufbau des Gerüstgitters von CLI ist identisch mit dem von Heulandit (Bish und Boak, 2001).

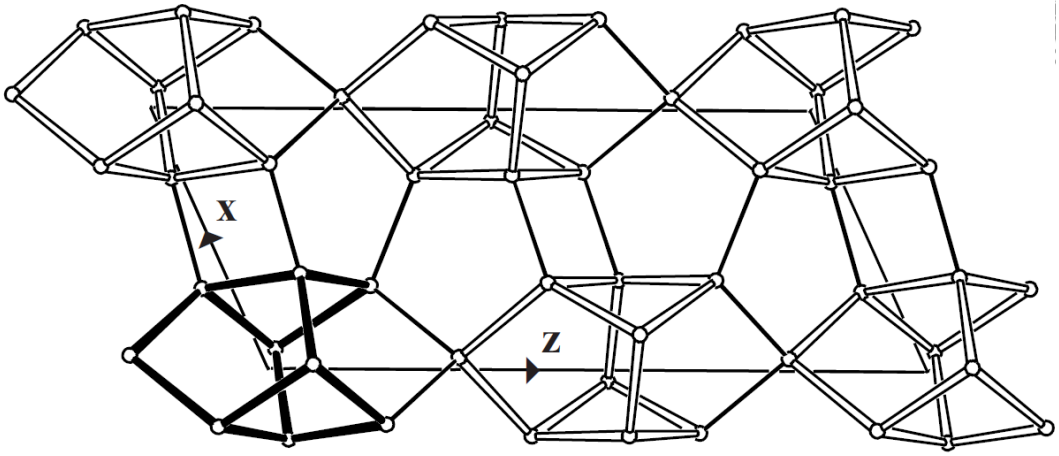


Abb. 2.1: Periodische Verbindung (perBU) von sechs SBU (schwarz) zu zwei CBU; die PBU sind als weiße Punkte dargestellt, Sauerstoffatome sitzen auf den Mitten der Verbindungslinien; die unterschiedlichen Formen der Verbindungslinien dienen der räumlichen Darstellung; Grafik nicht maßstabsgetreu; aus van Koningsveld (o. D.).

In Abb. 2.2 ist dieselbe periodische Verbindung (perBU) von sechs SBU zu zwei CBU, um 90° gedreht um die z-Achse, dargestellt.

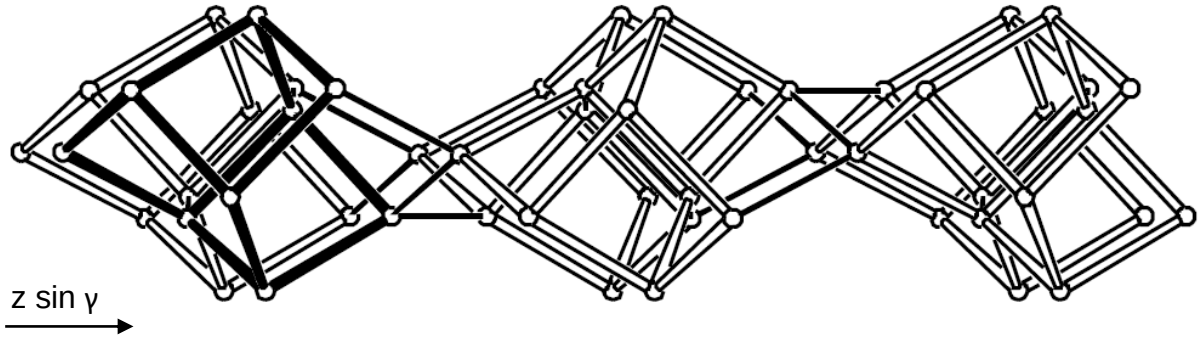


Abb. 2.2: Gedrehte Darstellung der CBU (SBU schwarz); Grafik nicht maßstabsgetreu; aus van Koningsveld (o. D.).

Um den charakteristischen Aufbau der CLI-Gerüststruktur zu erhalten, müssen zwei perBU über die z sin γ-Achse und zwei weitere perBU über die y-Achse kombiniert werden. Abb. 2.3 zeigt das symmetrische Gerüstgitter, das aus sechs perBU aufgebaut ist.

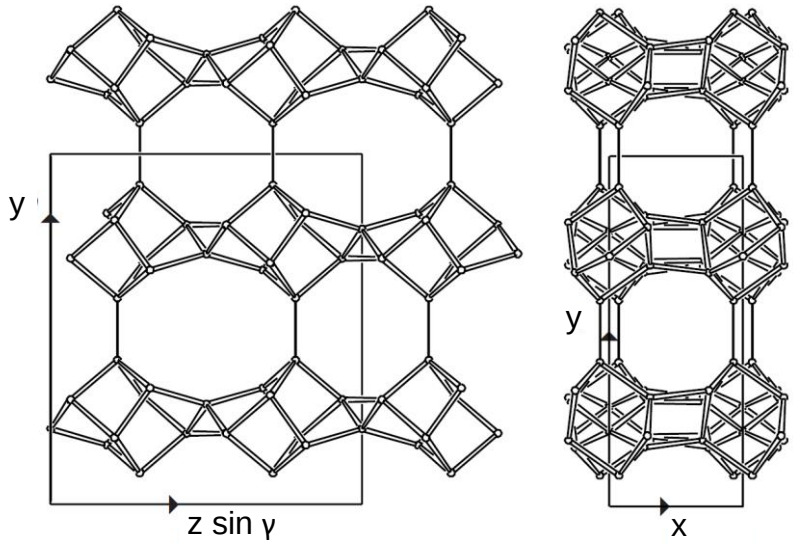


Abb. 2.3: Durch spiegelsymmetrische Verbindung zweier CBU entstehen zwei Porenkanäle mit unterschiedlichem Durchmesser in yz-Richtung, sowie ein weiterer Porenkanal in y-Richtung; Grafik nicht maßstabsgetreu; aus van Koningsveld (o. D.).

Die durch die Gerüststruktur ausgebildeten Poren entlang der x-Achse und z sin γ-Achse sind sehr gut zu erkennen.

Der 10-fach Ring hat einen freien Durchmesser von 440 auf 720 pm und ist, ebenso wie der 8-fach Ring mit einem freien Durchmesser von 410 auf 470 pm, vorwiegend von Natrium- und Calciumionen passierbar. Der 8-fach Ring, der sich in Richtung der z sin γ-Achse befindet, hat einen freien Durchmesser von 440 auf 550 pm und ist vorwiegend für Kaliumionen passierbar (Margeta et al., 2013). Die Ionenradien und die

Größen der Hydrathülle ausgewählter Kationen und Anionen sind in Anhang A.1 zusammengestellt.

Aufgrund des gerüstartigen Aufbaus und den daraus resultierenden unterschiedlichen Porendurchmessern von CLI können verschiedene Ionen, die ausreichend klein sind, im CLI sorbiert werden. Aufgrund der vorliegenden negativen Ladung im Inneren der Gitterstruktur werden bevorzugt Kationen sorbiert.

Bereits 1960 wurde von Ames (1960) die Selektivität von kalifornischem CLI für unterschiedliche Kationen untersucht. Demnach bevorzugt CLI die folgenden Kationen in der Reihenfolge:

$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^+ > Sr^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$.

Die in wässriger Lösung vorliegenden Ionen bilden eine aus polaren Wassermolekülen bestehende Hydrathülle, deren Form nicht zwingend fest ist, sondern als gelartig beschrieben wird, so dass ihre Form unter Druck geändert werden kann. Der Übergang von einer starken zu einer schwachen Hydratation liegt für monovalente Kationen bei einem Durchmesser von 106 pm, für monovalente Anionen bei 178 pm (Tansel et al., 2006). Daher ist der Radius der Hydrathülle, der kleiner ist als die Porenöffnungen des CLI, nicht alleine ausreichend, um eine Aussage über die Selektivität von CLI zu tätigen.

Neben Kationen werden auch Wassermoleküle im Gerüstgitter eingelagert.

CLI liegt aufgrund seiner geogenen Herkunft selten in Reinform, sondern meist in Mischung mit anderen Zeolithen oder Mineralien vor. Daher empfiehlt es sich, die massenbezogene Angabe des CLI-Gehaltes und die der weiteren Verunreinigungen oder Beistoffe anzugeben.

Aufgrund seiner hohen Selektivität für Ammonium ist vor allem das Zeolith CLI bereits für viele Untersuchungen von großem Interesse gewesen (Turan, 2015; Margeta et al., 2013; Wang und Peng, 2010; Thornton et al., 2007; Hedström, 2001).

2.1.3 Chemische und thermische Stabilität von Zeolith

Nach Flanigen und Mumpton (1981) kann eine Veränderung des Gerüstaufbaus von Zeolith durch die hydrolytische Reaktion mit Kationen oder die (thermische) Deammoniation von ammoniumbeladenem Zeolith erfolgen. Diese kann entweder gezielt oder ungerichtet erfolgen. Für das Zeolith hat dies eine dauerhafte Änderung der Gerüststruktur und damit seiner Eigenschaften zur Folge.

Eine Darstellung der hydrolytischen Reaktion von hydratisiertem Calcium ($Ca^{2+}(H_2O)_X$) mit der Gerüststruktur des Zeoliths durch Dehydration findet sich in Abb. 2.4. Teilweise hydratisiertes Calcium, das eine positive Ladung aufweist, interagiert mit der teilweise negativ geladenen Gerüststruktur. Bei der Dehydration findet ein Ladungsausgleich der Gerüststruktur durch ein Wasserstoffatom statt, während der verbleibende Calciumhydratkomplex aus der Gerüststruktur entfernt wird. Zurück bleibt das um eine Hydroxylgruppe erweiterte Gittergerüst.

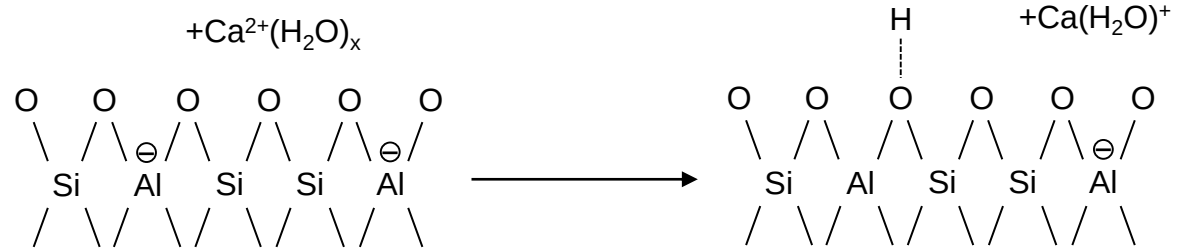


Abb. 2.4: Hydrolytische Reaktion der Si-Al-Gerüststruktur eines Zeoliths mit hydratisiertem Calcium (aus Flanigen und Mumpton, 1981, grafisch aufbereitet).

Bei Temperaturen von bis zu 500 °C wird ammoniumbeladenes Zeolith hydrothermal unter Abgabe von gasförmigem Ammoniak zersetzt. Dabei bilden sich polare Hydroxylgruppen. In Abb. 2.5 ist diese Reaktion vereinfacht dargestellt.

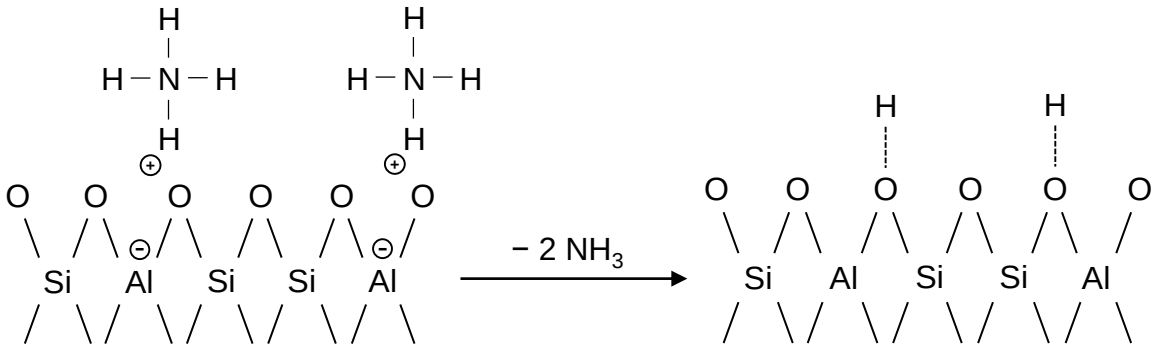


Abb. 2.5: Hydrolytische Reaktion von ammoniumbeladenem Zeolith bei Temperaturen bis zu 500 °C unter Ammoniakabgabe (aus Flanigen und Mumpton, 1981, grafisch aufbereitet).

Eine Umwandlung der Hydroxylgruppen findet bei Temperaturen über 500 °C statt. Hierbei reagieren zwei Hydroxylgruppen zu einem Wassermolekül, das dann aus der Gerüststruktur entweichen kann. Zurück bleibt, neben einer Lücke aufgrund des fehlenden Sauerstoffatoms in der Gerüststruktur, ein positiv geladener SiO_4-Tetraeder, sofern kein direkt anliegender AlO_4-Tetraeder für einen Ladungsausgleich sorgen

kann. Zusätzlich verbleibt ein negativ geladener AlO_4-Tetraeder, der mit einer der reagierenden Hydroxylgruppen verbunden war. Eine Darstellung der ablaufenden Reaktion findet sich in Abb. 2.6.

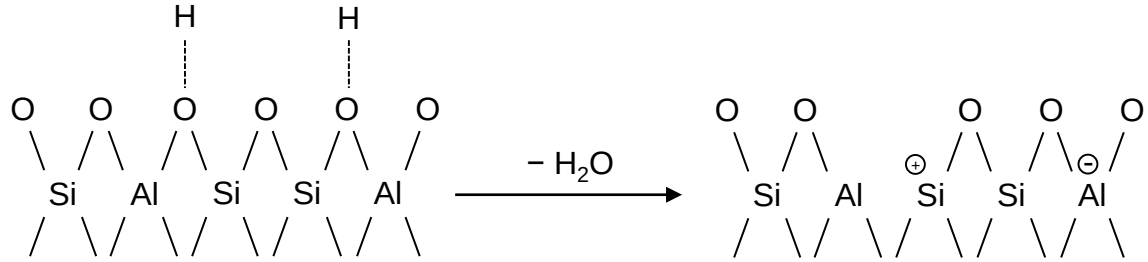


Abb. 2.6*: Reaktion von zwei mit der Gerüststruktur verbundenen Hydroxylgruppen unter Temperaturen von über 500 °C zu Wasser (aus Flanigen und Mumpton, 1981*, *grafisch aufbereitet)*

Eine thermische Regeneration von beladenem CLI ist nicht möglich ohne die Gitterstruktur zu verändern. Somit können organische Stoffe oder Mikroorganismen, die ggfs. am Zeolith adsorbieren nicht durch Erhitzen entfernt bzw. abgetötet werden ohne möglicherweise die Struktur des CLI zu verändern.

2.2 Sorptionsvorgang

Bringt man eine definierte Masse *m* eines Ionenaustauschers in Kontakt mit einer Sorptivlösung mit der Ausgangskonzentration c_0, so stellt sich nach ausreichend langer Kontaktzeit *t* ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Sorptivlösung c_{eq} und der Beladung des Ionenaustauschers q_{eq} ein. Mittels Isothermen lässt sich der Verlauf der Gleichgewichtsbeladung für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen ($c_0 \neq$ konst.) bei konstanter Menge an Ionenaustauscher (m = konst.) oder konstanter Ausgangskonzentrationen (c_0 = konst.) bei unterschiedlichen Mengen ($m \neq$ konst.) an Ionenaustauschern beschreiben (Worch, 2012).

Im Falle von realen Abwässern ist zur Ermittlung der Isothermen eine Variation der Sorbensmenge zielführend, da hier eine Variation der Konzentration der zu sorbierenden Verbindungen ohne Veränderung der Konzentration der in der Abwassermatrix enthaltenen Stoffe z. B. durch Verdünnung nicht möglich ist. Um eine Vergleichbarkeit der Isothermen von Abwässern mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration c_0 zu erreichen, wird die Sorbensmenge ins Verhältnis zur Ausgangskonzentration gesetzt und im Rahmen dieser Arbeit als spezifische Sorbensgabe m_S [$g_{CLI}\, mg_{NH4-N}^{-1}$] bezeichnet.

Unter der Maßgabe, dass die aus der Lösung entfernte Menge stets der vom Ionenaustauscher aufgenommenen Menge entspricht, kann ein Sorbens-Sorptiv-System nach Gleichung 2.2 bilanziert werden (Riegel, 2009).

$$m \cdot q_0 + V \cdot c_0 = m \cdot q_{eq} + V \cdot c_{eq} \quad (2.2)$$

Dabei bedeutet:

m: Masse des Ionenaustauschers [g]

q_0 bzw. q_{eq}: Beladung des Ionenaustauschers im Ausgangszustand bzw. im Gleichgewicht [mg g^{-1}]

c_0 bzw. c_{eq}: Ausgangskonzentration bzw. Gleichgewichtskonzentration [mg L^{-1}]

V: Volumen [L]

Unter der Randbedingung, dass der Ionenaustauscher zu Beginn unbeladen ($q_0 = 0$) ist, kann zu Gleichung 2.3 umgeformt werden (Riegel, 2009):

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(c_0 - c_{eq}) \quad (2.3)$$

Um weitere Effekte wie z. B. Strippung oder Sorption an der Gefäßwand zu berücksichtigen wird Gleichung 2.3 ergänzt. Hierbei wird die Ammoniumentnahme im Testansatz ohne Sorbensmaterial bei gleich langer Kontaktzeit berücksichtigt.

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(c_0 - (c_0 - c_{BW}) - c_{eq}) \quad (2.4)$$

Dabei ist:

c_{BW}: Konzentration im Blindansatz ohne Sorbens [mg L^{-1}]

Basierend auf experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten kann eine mathematische Anpassung mittels empirischer und semi-empirischer Verfahren durchgeführt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffströme wurden die Ansätze von Freundlich (1907) (in Ho et al., 2002), Langmuir (1918) und Temkin und Pyzhev (1940) (in Dada et al., 2012) zur Beschreibung der Sorptionsvorgänge verwendet.

2.2.1 Freundlich-Isotherme

Der empirische Ansatz von Freundlich (1907) beschreibt die nicht-ideale, reversible Sorption auf einem heterogenen Sorbens, wobei bei zunehmender Beladung weniger adsorbiert werden kann. Jedoch kann eine vollständige Beladung nicht berechnet werden, da eine mehrschichtige Belegung der Sorptionsplätze möglich ist. Die Berechnung der Gleichgewichtsbeladung erfolgt nach Gleichung 2.5 (Ho et al., 2002).

$$q_{eq,F} = K_F \, c_{eq}^{\frac{1}{n}} \tag{2.5}$$

Dabei bedeutet:

$q_{eq,F}$: Sorbensbeladung nach Freundlich [mg g^{-1}]

K_F: Freundlich-Konstante [L g^{-1}]

$\frac{1}{n}$: Freundlich-Exponent [–]

Die Freundlich-Konstante K_F ist von Sorbens und Sorptiv abhängig und muss für jede Isotherme separat bestimmt werden.

Die lineare Form von Gleichung 2.6 ist wie folgt gegeben:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_{eq} \tag{2.6}$$

Zur Bestimmung der Freundlich-Konstante K_F und des Exponenten $\frac{1}{n}$ werden die logarithmierten Werte von q_{eq} und c_{eq} gegeneinander aufgetragen. Die Steigung des Graphen entspricht $\frac{1}{n}$, während die zehnte Potenz des Achsenabschnittes die Konstante K_F wiedergibt (Ho et al., 2002).

2.2.2 Langmuir-Isotherme

Das Sorptionsmodell von Langmuir (1918) besagt, dass eine monomolekulare Schicht des Sorbens mit dem Sorptiv beladen wird. Demnach sind die Sorptionsplätze bzgl. ihrer Eigenschaften identisch und äquivalent, so dass eine Berechnung der maximalen Aufnahmekapazität möglich ist. Eine sterische Hinderung oder Bewegung des Sorptivs im Sorbens wird nicht berücksichtigt.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante erfolgt nach Gleichung 2.7 (Ho et al., 2002).

$$q_{eq,L} = \frac{q_{max} \, K_L \, c_{eq}}{1 + K_L \, c_{eq}} \tag{2.7}$$

Dabei bedeutet:

$q_{eq,L}$: Sorbensbeladung nach Langmuir [mg g^{-1}]

K_L: Langmuir-Konstante [L mg^{-1}]

q_{max}: maximale Aufnahmekapazität [mg g^{-1}]

Hierbei sind K_L die Langmuir-Konstante und q_{max} die maximale Aufnahmekapazität des Sorbens, die basierend auf Messergebnissen mittels linearer oder nichtlinearer Regressionsrechnung ermittelt werden können. Durch Auftragen von c_{eq}/q_{eq} über c_{eq}, $1/q_{eq}$ über $1/c_{eq}$, q_{eq} über q_{eq}/c_{eq} oder q_{eq}/c_{eq} über q_{eq} kann ein linearer Zusammenhang für Gleichung 2.7 hergeleitet werden (Kinniburgh, 1986).

Nachfolgend sind in Tab. 2.1 die vier möglichen linearen Formen zur Bestimmung der Langmuir-Konstanten aufgeführt.

Tab. 2.1: Lineare Form der Langmuirisotherme (aus Chen, 2015, modifiziert).

Typ	Lineare Form	Plot	K_L	q_{max}
I	$\frac{c_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{c_{eq}}{q_{max}}$	$\frac{c_{eq}}{q_{eq}}$ vs c_{eq}	$\frac{m(x)}{b}$	$\frac{1}{m(x)}$
II	$\frac{1}{q_{eq}} = \left[\frac{1}{q_{max}K_L}\right]\frac{1}{c_{eq}} + \frac{1}{q_{max}}$	$\frac{1}{q_{eq}}$ vs $\frac{1}{c_{eq}}$	$\frac{b}{m(x)}$	$\frac{1}{b}$
III	$q_{eq} = q_{max} - \left[\frac{1}{K_L}\right]\frac{q_{eq}}{c_{eq}}$	q_{eq} vs $\frac{q_{eq}}{c_{eq}}$	$\frac{1}{m(x)}$	b
IV	$\frac{q_{eq}}{c_{eq}} = q_{max}K_L - c_{eq}K_L$	$\frac{q_{eq}}{c_{eq}}$ vs q_{eq}	(−1) $m(x)$	$\frac{b}{m(x)}$

m(x): Steigung einer Geraden; *b*: Achsenabschnitt einer Geraden

Die Bestimmung der am besten zutreffenden Form erfolgt über den Korrelationskoeffizienten r^2 (Gleichung 2.8) der nichtlinearen Form der Langmuir-Isotherme (siehe Gleichung 2.7) und der experimentell ermittelten Beladungen q_{eq}.

$$r^2 = \frac{\Sigma\left(q_{eq,L} - q_{eq,m}\right)^2}{\Sigma\left(q_{eq,L} - q_{eq,m}\right)^2 + \Sigma\left(q_{eq,L} - q_{eq}\right)^2} \tag{2.8}$$

Dabei bedeutet:

$q_{eq,m}$: arithmetisches Mittel der experimentell bestimmten Sorbensbeladung [mg g^{-1}]

q_{eq} : Beladung des Sorbens im Gleichgewicht [mg g^{-1}]

Im Falle der vorliegenden Arbeit wurde der Fall der Langmuirisotherme mit dem höchsten Bestimmtheitsmaß ermittelt.

Die Isothermenanpassung nach Langmuir hat zwei Grenzfälle.

Bei einer sehr geringen Gleichgewichtskonzentration c_{eq} wird der Term $K_L\ c_{eq}$ sehr viel kleiner als 1, so dass die Gleichung 2.7 vereinfacht werden kann.

$$\lim_{c_{eq}\to 0} q_{eq} = q_{max} K_L c_{eq} \tag{2.9}$$

Diese vereinfachte Form entspricht dem Gesetz von Henry, bei dem die Proportionalität durch den Term $q_{max}\ K_L$ zum Ausdruck gebracht wird (Riegel, 2009).

Bei einer sehr großen Gleichgewichtskonzentration c_{eq} wird der Term ($K_L\ c_{eq}$) sehr viel größer als 1, wodurch die Beladung q_{eq} unabhängig von c_{eq} ist. Die Isotherme ist nahezu horizontal und nähert sich asymptotisch dem Wert der monomolekularen Bedeckung des Sorbens (q_{max}) an.

$$\lim_{c_{eq}\to \infty} q_{eq} = q_{max} \tag{2.10}$$

Die Hälfte der monomolekularen Bedeckung ($q_{max}/2$) entspricht ungefähr dem Wert der Gleichgewichtskonzentration, die ebenfalls durch den Reziprokwert von K_L angenommen wird. Daher kann K_L auch als Maß der Affinität von Sorptiv und Sorbens angesehen werden. Eine graphische Darstellung dieser Zusammenhänge gibt Abb. 2.7.

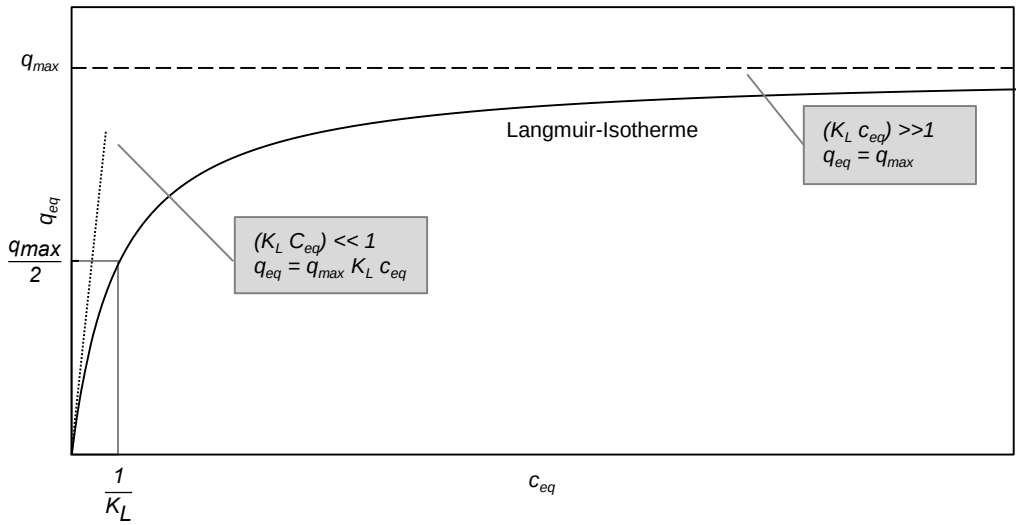


Abb. 2.7: Langmuir-Isotherme mit den beiden Grenzfällen (modifiziert nach Riegel, 2009).

Eine Beurteilung der Sorptionsisotherme erfolgt über die Darstellung in normierter Form. Hierfür wird eine auf die Ausgangskonzentration c_0 bezogene Konzentration X_i und eine auf q_0 bezogene Beladung Y_i verwendet (analog zu Kräuter, 2001). In der vorliegenden Arbeit wird die aus der Sorption ungeladener Moleküle bekannte Definition angewandt und daher auf die Verwendung von Äquivalenzanteilen verzichtet.

$$X_i = \frac{c}{c_0} \tag{2.11}$$

$$Y_i = \frac{q\ (1+ K_L\ c_0)}{q_{max}\ K_L\ c_0} \tag{2.12}$$

Die Gleichungen 2.11 und 2.12 dienen zur Umrechnung in die dimensionslose Form. Ist der resultierende Graph in der dimensionslosen Form konkav, liegt eine ungünstige Sorption vor, d. h. Sorbens und Sorptiv haben eine geringe Affinität zueinander. Umgekehrt gilt, dass ein konvexer Graph auf eine große Affinität hinweist (Riegel, 2009).

2.2.3 Temkin-Isotherme

Die Isothermenanpassung nach Temkin und Pyzhev (1940) (in Dada et al., 2012) ist um den Parameter Temperatur erweitert. Demzufolge nimmt die Sorptionsenthalpie linear zur Bedeckung ab (Aharoni und Ungarish, 1977). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Form der Isotherme ist Ho et al. (2002) entnommen.

$$q_{eq,T} = \frac{RT}{b_T} ln(A_T\ c_{eq}) \tag{2.13}$$

Dabei bedeutet:

$q_{eq,T}$: Sorbensbeladung nach Temkin [mg g^{-1}]

R: Universelle Gaskonstante (8,314459 J $(mol\ K)^{-1}$)

T: Temperatur [K]

b_T: Konstante der Temkin-Isotherme [mol^{-1}]

A_T: Konstante der Temkin-Isotherme [L mg^{-1}]

Die linearisierte Form der Temkin-Isotherme ist in der folgenden Gleichung dargestellt.

$$q_{eq,T} = \frac{RT}{b_T} ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} ln(c_{eq}) \tag{2.14}$$

Die Berechnung der Sorptionsenthalpie erfolgt über Gleichung 2.15.

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \tag{2.15}$$

Dabei bedeutet:

B_T: Sorptionsenthalpie [J]

Zur Bestimmung von b_T und A_T wird ln(c_{eq}) gegen q_{eq} aufgetragen; die Steigung gibt den Term $RT\ b_T^{-1}$ wieder, der Schnittpunkt mit der Ordinate den Term $RT\ ln(A_T)\ b_T^{-1}$.

2.2.4 Sorptionskinetik

Die zeitlich abhängige Beladung des Sorbens *q(t)* infolge des Sorptionsvorganges wird als Sorptionskinetik bezeichnet. Hierfür wird die Kontaktzeit *t* variiert.

Nach Boyd et al. (1947) finden unterschiedliche Transportvorgänge statt, die maßgeblich für die Geschwindigkeit des Sorptionsvorganges sind:

1. Diffusion des frei beweglichen Sorptivs aus der Flüssigphase an die Sorbensoberfläche (Filmdiffusion).
2. Diffusion des Sorptivs im Sorbens zum Austauschplatz (Porendiffusion).
3. Austausch des Sorptivs mit einem im Sorbens vorhandenen Gegenion.
4. Diffusion des Gegenions vom Austauschplatz zur Oberfläche des Sorbens.
5. Diffusion des Gegenions von der Oberfläche in die Flüssigphase (Filmdiffusion).

Die Sorptionsgeschwindigkeit wird entweder durch Diffusionsvorgänge (1.–2., 4.–5.) oder durch das Massenwirkungsgesetz (3.) bestimmt.

Aufgrund der Gerüstgitterstruktur des natürlichen Zeoliths können die Sorptionsvorgänge stärker differenziert werden. In Abb. 2.8 sind die bei der Sorption von Ionen an Zeolith erfolgenden Schritte dargestellt:

1. Ungerichtete Diffusion der frei beweglichen Ionen in der Sorptivlösung.
2. Diffusion der Ionen durch die Grenzschicht.
3. Oberflächennaher Ionenaustausch bzw. oberflächennahe Sorption an freien Austauschplätzen.
4. Diffusion der Ionen durch die Poren des Sorbens.
5. Diffusion der Ionen durch das Gerüstgitter des Sorbens zu oberflächenfernen Austauschplätzen und ggfs. Austausch der bereits vorhandenen Ionen.

Die Diffusion der ausgetauschten Ionen verläuft dann in entgegengesetzter Richtung in die Sorptivlösung.

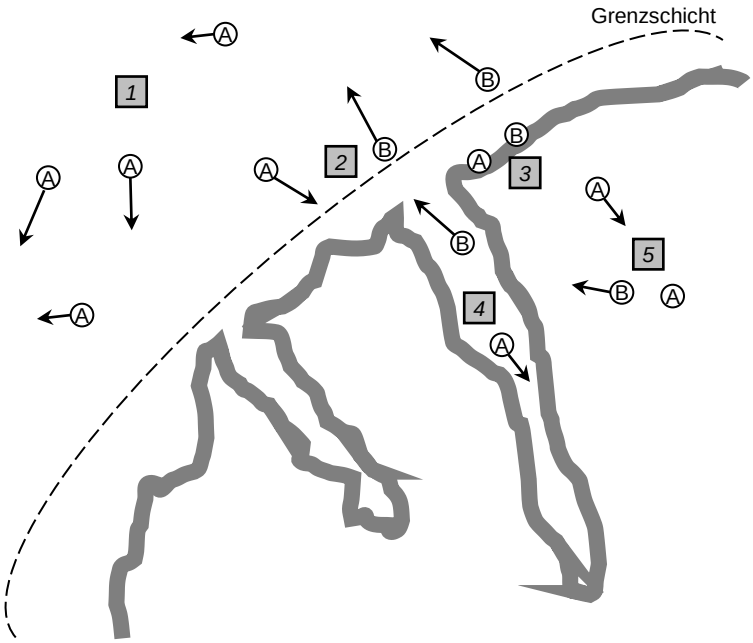


Abb. 2.8: Schritte 1.–5. beim Ionenaustausch von Ionen (A) und (B) an Zeolith.

Die geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsvorgänge finden beim Ionenaustausch alle ladungsgleich, d. h. ohne Änderung der Ladung des Sorptivs oder Gegenions, statt.

2.2.4.1 Intrapartikuläre Diffusion

Eine mathematische Beschreibung des Diffusionsvorganges bietet das intrapartikuläre Diffusionsmodell (ID) nach Weber und Morris (1963) (zitiert u. a. in Qiu et al., 2009; Wu et al., 2009; Alkan et al., 2007; Ho et al., 2000), demzufolge die Geschwindigkeit der Beladung eines Sorbens durch intrapartikuläre Diffusion im Zusammenhang zur Wurzel der Kontaktzeit steht. McKay et al. (1980) erweiterten dieses Modell um die additive Konstante *C*, die proportional zur Dicke der Grenzschicht ist. In Gleichung 2.16 ist das erweiterte Modell der ID dargestellt.

$$q_{ID}(t) = k_{ID} t^{0,5} + C \qquad (2.16)$$

Dabei bedeutet:

$q_{ID}(t)$: Beladung des Sorbens zum Zeitpunkt t nach dem ID-Modell [mg g^{-1}]

k_{ID}: Intrapartikuläre Diffusionsrate [mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$]

t: Kontaktzeit [min]

C: Konstante (Abhängig von Sorbens und Sorptiv) [mg g^{-1}]

Zur Bestimmung von k_{ID} wird die zeitlich abhängige Beladung des Sorbens $q(t)$ über $t^{0,5}$ aufgetragen. Die Steigung des resultierenden Graphen entspricht k_{ID}. Eine alleinige intrapartikuläre Diffusion liegt vor, wenn der ermittelte Graph durch den Ursprung (C = 0) verläuft (Qiu et al., 2009). Wenn ein mehrstufiger Diffusionsvorgang vorliegt, so zeigt sich dies, wenn zwei oder mehrere ineinander übergehende Teilgeraden an die Messpunkte $q(t)$ angenähert werden können (Temel und Kuleyin, 2016).

Eine Methode zur Bestimmung des Anfangsverhaltens stellten Wu et al. (2009) vor. Hierfür wird die längste Kontaktzeit des Sorbens mit dem Sorptiv als Basis zur Berechnung einer Referenzbeladung verwendet. Diese ist in Gleichung 2.17 dargestellt.

$$q_{t,ref} = k_{ID} t_{ref}^{0,5} + C \tag{2.17}$$

Dabei bedeutet:

$q_{t,ref}$: Referenzbeladung des Sorbens zum Zeitpunkt $t = t_{ref}$ [mg g^{-1}]

t_{ref}: Referenzkontaktzeit (=längste Kontaktzeit) des Sorbens-Sorptiv-Systems [min]

Zur Beurteilung des Sorptionsverhaltens zu Beginn der Kontaktzeit, d. h. C = 0 wird der Sorptionsfaktor R_i, dargestellt in Gleichung 2.18, eingeführt.

$$R_i = \frac{k_{ID}\, t_{ref}^{0,5}}{q_{t,ref}} \tag{2.18}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.17 in Gleichung 2.18 wird zu Gleichung 2.19 umgeformt.

$$R_i = \frac{q_{t,ref} - C}{q_{t,ref}} = 1 - \left(\frac{C}{q_{t,ref}}\right) \tag{2.19}$$

Die Bewertung des Sorptionsfaktors R_i erfolgt nach den in Tab. 2.2 dargestellten Kriterien. Er gibt Aufschluss über das anfängliche Sorptionsverhalten, jedoch nicht über den weiteren Verlauf der Sorptionskinetik.

Tab. 2.2: Sorptionsfaktor R_i und Beschreibung des Sorptionsverhaltens basierend auf dem intrapartikulären Diffusionsmodel (aus Wu et al., 2009, modifiziert).

R_i	Anfangssorption ($C\ q_{ref}^{-1}$)	Beschreibung des anfänglichen Sorptionsverhaltens
$R_i = 1$	$(C\ q_{ref}^{-1}) = 0$	Keine anfängliche Sorption
$1 > R_i > 0{,}9$	$0 < (C\ q_{ref}^{-1}) < 0{,}1$	Schwache anfängliche Sorption
$0{,}9 > R_i > 0{,}5$	$0{,}1 < (C\ q_{ref}^{-1}) < 0{,}5$	Mittlere anfängliche Sorption
$0{,}5 > R_i > 0{,}1$	$0{,}5 < (C\ q_{ref}^{-1}) < 0{,}9$	Starke anfängliche Sorption
$R_i < 0{,}1$	$(C\ q_{ref}^{-1}) > 0{,}9$	Nahezu vollständige anfängliche Sorption

2.2.4.2 Pseudo-Second-Order Modell

Ein mathematisches Modell zur Beschreibung der zeitlich abhängigen Beladung des Sorbens ist mit dem Pseudo-Second-Order (PSO) Modell nach Ho und McKay (1998) möglich. Allerdings sind bei Verwendung dieses Modells keine Aussagen über die vorherrschenden Diffusionsvorgänge möglich. Vielmehr bedient es sich einer makroskopischen Betrachtung des Sorptionsvorganges.

Dem Modell liegt die Annahme zugrunde, dass die Sorptionsgeschwindigkeit abhängig von der Beladung des Ionenaustauschermaterials $q(t)$ zu einem Zeitpunkt t und der Gleichgewichtsbeladung q_e ist. Gleichung 2.20 zeigt das PSO-Modell in seiner differentiellen Form, d. h. als Differential der Beladung $q(t)$ nach dt dargestellt (Ho und McKay, 1998).

$$\frac{\mathrm{d}q(t)}{\mathrm{d}t} = k_2\left(q_e - q(t)\right)^2 \tag{2.20}$$

Dabei bedeutet:

$q(t)$: Beladung des Sorbens zum Zeitpunkt t [mg g^{-1}]

k_2: Geschwindigkeitskonstante des PSO-Modells [g (mg min)$^{-1}$]

q_e: Gleichgewichtsbeladung des Sorbens nach dem PSO-Modell [mg g^{-1}]

Aus der Integration mit den Randbedingungen $q(t) = 0$ bei $t = 0$ sowie $q(t) = q(t)$ bei $t = t$ resultieren die in Tab. 2.3 aufgeführten vier linearen Formen.

Tab. 2.3: Lineare Form der Sorptionskinetik nach dem PSO-Modell (aus Ho, 2006, modifiziert).

Typ	Lineare Form	Plot	k_2	h	q_e
I	$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q(t)}$ *vs* t	$\frac{m(x)^2}{b}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{m(x)}$
II	$\frac{1}{q(t)} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^{\,2}}\right]\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q(t)}$ *vs* $\frac{1}{t}$	$\frac{b^2}{m(x)}$	$\frac{1}{m(x)}$	$\frac{1}{b}$
III	$q(t) = q_e - \left[\frac{1}{k_2 q_e}\right]\frac{q(t)}{t}$	$q(t)$ *vs* $\frac{q(t)}{t}$	$\frac{-1}{m(x)\ b}$	$\frac{-b}{m(x)}$	b
IV	$\frac{q(t)}{t} = k_2 q_e^{\,2} - k_2\, q_e q(t)$	$\frac{q(t)}{t}$ *vs* $q(t)$	$\frac{m(x)^2}{b}$	b	$\frac{-b}{m(x)}$

m(x): Steigung einer Geraden; *b*: Achsenabschnitt einer Geraden

Die Initialsorption zum Zeitpunkt $t \rightarrow 0$ wird in der Gleichung 2.21 dargestellt.

$$h = k_2 q_e^{\,2} \tag{2.21}$$

Dabei bedeutet:

h: Initialsorption [mg (g min)$^{-1}$]

Ho und McKay (1998) weisen darauf hin, dass die Sorptionskinetik unter anderem von der Rührgeschwindigkeit, dem Korndurchmesser des Sorbens, der Konzentration in der Sorptivlösung, der Sorbensmasse und der Temperatur abhängig ist.

Liegen die Daten über die Beladung des Sorbens $q(t)$ zum Zeitpunkt t sowie die Geschwindigkeitskonstante k_2 vor, kann durch Gleichung 2.22 die zeitlich abhängige Beladung des Sorbens berechnet werden.

$$q_{PSO}(t) = \frac{t\left(k_2 q_e^2\right)}{1 + \left(k_2 q_e\right)t} \tag{2.22}$$

Eine graphische Darstellung des in Gleichung 2.22 dargestellten Sachverhaltes findet sich in Abb. 2.9, in der $q_{PSO}(t)$ für drei Fälle dargestellt ist. Die Beladung $q_{e,A}$ steht für eine hohe, $q_{e,B}$ für eine niedrigere Gleichgewichtsbeladung; $k_{2,A}$ für eine hohe Sorptionsgeschwindigkeit, $k_{2,B}$ für eine niedrige Sorptionsgeschwindigkeit.

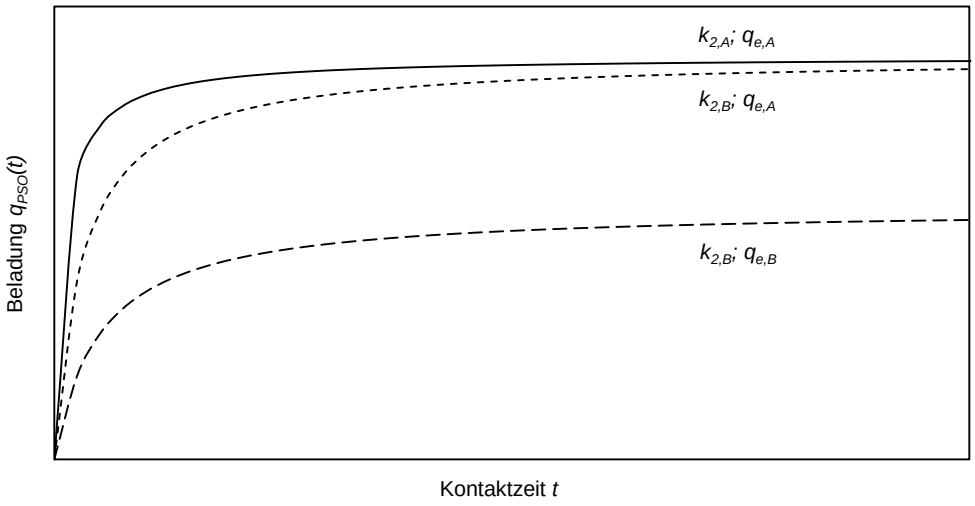


Abb. 2.9: Pseudo-Second-Order Kinetik; Beladung eines Sorbens in Abhängigkeit von der Kontaktzeit.

Wie aus Abb. 2.9 ersichtlich wird, ist die zeitlich abhängige Beladung $q_{PSO}(t)$ durch beide Faktoren, q_e und k_2, stark beeinflusst. Bei gleicher Sorptionsgeschwindigkeit ($k_{2,B}$) führt eine höhere Gleichgewichtsbeladung q_e zu einer Parallelverschiebung der Beladung $q_{PSO}(t)$. Demzufolge ist q_e für die Sorptionsgeschwindigkeit irrelevant. Unterscheidet sich die Sorptionsgeschwindigkeit ($k_{2,A} > k_{2,B}$), so kann zum gleichen Zeitpunkt t eine höhere Beladung festgestellt werden. Jedoch erreicht das Sorbens bei ausreichend langer Kontaktzeit dieselbe Gleichgewichtsbeladung $q_{e,A}$.

2.2.5 Thermodynamische Zustandsgrößen

Beim Sorptionsvorgang können thermodynamische Effekte beobachtet werden, die sich in Form von Energieaufnahme oder -abgabe, also einer Temperaturerhöhung oder -abnahme, zeigen.

Zur Beschreibung dieser Effekte wird die Gibbs-Helmholtz-Gleichung angewandt, die in Gleichung 2.23 dargestellt ist (Bechmann und Bald, 2018).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{2.23}$$

Dabei bedeutet:

ΔG^0: freie Reaktionsenthalpie [J mol^{-1}]

ΔH^0: Änderung der freien Standardenthalpie [J mol^{-1}]

T: Temperatur [K]

ΔS^0: Änderung der freien molaren Standardentropie [J (K mol)$^{-1}$]

Die freie Reaktionsenthalpie kann im Falle eines Sorptionsgleichgewichts in der Form von Gleichung 2.24 (Salvestrini et al., 2014) dargestellt werden.

$$\Delta G^0 = -RT\,ln(K_d) \tag{2.24}$$

Dabei bedeutet:

R: universelle Gaskonstante (8,314459 J (mol K)$^{-1}$)

T: Temperatur [K]

K_d: dimensionslose isotherme Gleichgewichtskonstante [–]

Die temperaturspezifischen Werte für K_d können der Isothermenanpassung nach Freundlich in Form der Konstante $K_{F,T}$ entnommen werden. Zusätzlich ist nach Milonjic (2007) zu berücksichtigen, dass K_d dimensionslos ist. Die Verwendung der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante $K_{F,T}$ ist daher um den Faktor 1000 g L^{-1} in ihre dimensionslose Form nach Gleichung 2.25 zu korrigieren.

$$K_d = (K_{F,T} \cdot 1000\ \tfrac{g}{L}) \tag{2.25}$$

Dabei bedeutet:

$K_{F,T}$: isotherme Gleichgewichtskonstante nach Freundlich bei Temperatur T [L g^{-1}]

Ein linearer Zusammenhang, der die Bestimmung der Änderung der freien Standardenthalpie ΔH^0 und der freien molaren Standardentropie ΔS^0 ermöglicht, wird in einem Diagramm dargestellt, in dem die (mit dem natürlichen Logarithmus) logarithmierte Gleichgewichtskonstante K_d gegen den Reziprokwert der Temperatur T aufgetragen wird (Van't-Hoff-Diagramm). In diesem entspricht die Steigung dem Quotienten der negativen Änderung der freien Standardenthalpie ΔH^0 und der universellen Gaskonstante R. Des Weiteren kann aus dem Achsenabschnitt der Quotient der Änderung der freien molaren Standardentropie ΔS^0 und der universellen Gaskonstante abgelesen werden (Salvestrini et al., 2014).

Eine endotherme Sorption wird durch einen positiven Wert für ΔH^0 ausgedrückt, d. h. für die Sorption wird Energie benötigt, z. B. um die Poren zu weiten, weshalb es bei niedrigen Temperaturen der Sorptivlösung zu einer niedrigeren Beladung des Sorbens kommt. Umgekehrt kann aus einem negativen Wert auf eine exotherme Sorption geschlossen werden, bei der Energie durch Sorption freigesetzt wird (Mazloomi und Jalali, 2016; Widiastuti et al., 2011).

Eine spontane (exergone) Sorption wird durch negative Werte von ΔG^0 ausgedrückt, während positive Werte von ΔS^0 auf eine ungeordnete Interaktion von Sorptiv und Sorbens hinweisen (Mazloomi und Jalali, 2016; Widiastuti et al., 2011).

2.2.6 Isoelektrischer Zustand des Sorbens

Wird ein Sorbens mit einer wässrigen Lösung in Kontakt gebracht, so kommt es zu einer Interaktion zwischen der Oberflächenladung des Sorbens und den umgebenden Wassermolekülen. Je nach Art und Stärke der Oberflächenladung werden die Wassermoleküle ionisiert, so dass es zu einer Änderung des pH-Wertes kommt.

Der Nullladungs-pH-Wert (pH_{ISO}) ist als der pH-Wert definiert, bei welchem die Oberflächenladung einen Nullwert annimmt (Fiol und Villaescusa, 2009).

Bei Lösungen, die einen pH-Wert über dem pH_{ISO} haben, ist die Sorbensoberfläche negativ geladen. Von ihr werden folglich Kationen vorzugsweise adsorbiert. Ist der pH-Wert der Lösung unter dem pH_{ISO}, so ist die Sorbensoberfläche positiv geladen und Anionen werden bevorzugt adsorbiert.

2.3 Sorptionsverfahren mit suspendierten Sorbentien

Pulverförmige Sorbentien werden v. a. im Einrührverfahren mit der Sorptivlösung in Kontakt gebracht und nach einer ausreichenden Kontaktzeit entfernt. Der Vorgang kann sowohl im Chargenbetrieb (Batch) als auch kontinuierlich erfolgen.

2.3.1 Einstufiges Sorptionsverfahren

In Abb. 2.10 ist das Schema eines einstufigen Sorptionsprozesses dargestellt.

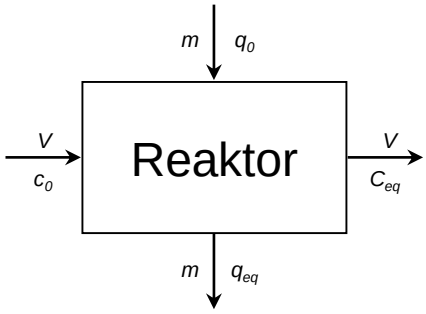


Abb. 2.10: Schema eines einstufigen Sorptionsprozesses (modifiziert nach Worch, 2012).

Der Sorptionsstufe (Reaktor) wird die Sorptivlösung mit der Ausgangskonzentration c_0 zugeführt und mit dem unbeladenen Sorbens q_0 in Kontakt gebracht bis die Gleichgewichtsbeladung q_{eq} und die Gleichgewichtskonzentration c_{eq} erreicht sind. Anschließend wird das beladene Sorbens abgetrennt und entfernt. Das Volumen V der Sorptivlösung und die Sorbensmasse m sind konstant.

Durch Umformen von Gleichung 2.3 kann die erforderliche Sorbensdosierung zur Erreichung der gewünschten Gleichgewichtskonzentration ermittelt werden (Gleichung 2.26).

$$\frac{m}{V} = \frac{c_0 - c_{eq}}{q_{eq}} \tag{2.26}$$

In dieser Arbeit wird die Gleichgewichtsbeladung $q_{eq,F}$ anhand der Freundlich-Isotherme, die das höchste Bestimmtheitsmaß aufweist, in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration berechnet (Worch, 2012).

$$\frac{m}{V} = \frac{c_0 - c_{eq}}{q_{eq,F}} \tag{2.27}$$

$$\frac{m}{V} = \frac{c_0 - c_{eq}}{K_F \, c_{eq}^{\frac{1}{n}}} \tag{2.28}$$

Die Ermittlung von c_{eq} kann z. B. mit *Solver* von *Microsoft Excel* durchgeführt werden.

Eine grafische Darstellung der Zusammenhänge gibt Abb. 2.11. Mit Gleichung 2.3 wird die Arbeitsgerade beschrieben, die mit der Steigung $-V\,(m_1)^{-1}$ zu einem Gleichgewichtspunkt (c_{eq}; $q_{eq,F}$) auf der Isotherme führt (Riegel, 2009).

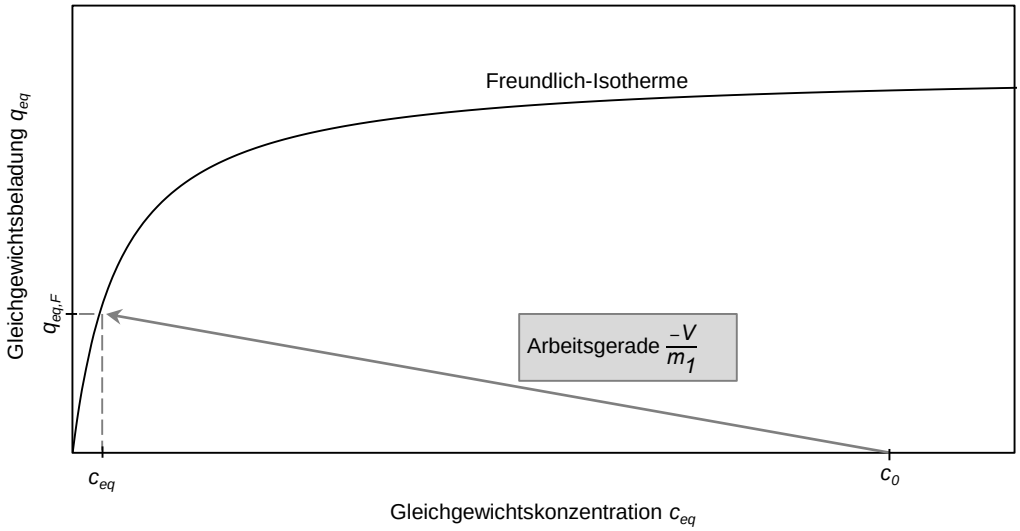


Abb. 2.11: Verlauf der Arbeitsgeraden bei einem einstufigen Sorptionsprozess (modifiziert nach Worch, 2012).

2.3.2 Zweistufiger Sorptionsvorgang

Die Sorption kann in zwei separaten und in Reihe geschalteten volldurchmischten Sorptionsstufen durchgeführt werden. Hierdurch kann ein hoher Gradient zwischen Sorbens und Sorptiv in jeweils beiden Sorptionsstufen erreicht werden, so dass eine möglichst hohe Beladung des Sorbens erzielt wird. Zur Vereinfachung werden weitere

technische Einrichtungen wie etwa zur Abtrennung der beladenen Sorbenspartikel hier nicht berücksichtigt.

Eine schematische Darstellung eines zweistufigen Sorptionsprozesses ist Abb. 2.12 zu entnehmen. Die Bilanzgrenze des Gesamtprozesses ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Hierbei bleibt das zugeführte und behandelte Volumen V im Gesamtprozess konstant. Zudem ist die Ausgangskonzentration c_0 des Zulaufs zum Gesamtprozess gleich der Zulaufkonzentration c_0 zur 1. Stufe. Die Ablaufkonzentration $c_{eq,1}$ der 1. Stufe ist die Zulaufkonzentration des zweiten Rührkessels. Dessen Ablaufkonzentration $c_{eq,2}$ entspricht der Ablaufkonzentration des Gesamtprozesses c_{eq}. Das dem Gesamtprozess zugeführte Sorbens m_{ges} wird aufgeteilt und der 1. Stufe (m_1) sowie der 2. Stufe (m_2) im unbeladenen Zustand (q_0) zugeführt. Anschließend ist das Sorbens beladen ($q_{eq,1}$ bzw. $q_{eq,2}$).

Die Aufteilung der Sorbensmasse kann so erfolgen, dass eine möglichst hohe Beladung erzielt wird. Hierzu werden die Zustände in beiden Stufen in Gleichung 2.29 und Gleichung 2.30 betrachtet (Worch, 2012).

$$\frac{m_1}{V} = \frac{c_0 - c_{eq,1}}{q_{eq,1}} \tag{2.29}$$

$$\frac{m_2}{V} = \frac{c_{eq,1} - c_{eq,2}}{q_{eq,2}} \tag{2.30}$$

Dabei sind:

m_1 bzw. m_2: Der 1. bzw. 2. Stufe zugeführte Sorbensmasse [g]

$c_{eq,1}$ bzw. $c_{eq,2}$: Gleichgewichtskonzentration nach der 1. bzw. 2. Stufe [mg L^{-1}]

$q_{eq,1}$ bzw. $q_{eq,2}$: Gleichgewichtsbeladung nach der 1. bzw. 2. Stufe [mg g^{-1}]

Mit Gleichung 2.31 können die Konzentration $c_{eq,1}$ sowie die erforderlichen Sorbensdosierungen $\frac{m_1}{V}$ und $\frac{m_2}{V}$ berechnet werden, bei denen die Gesamtmasse des zugeführten Sorbens m_{ges} am geringsten ist. Die Gleichgewichtsbeladung $q_{eq,F,1}$ bzw. $q_{eq,F,2}$ wird über die isotherme Angleichung (in dieser Arbeit mit der Freundlich-Isotherme, da diese das höchste Bestimmtheitsmaß aufweist) in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration berechnet (Worch, 2012).

$$\frac{m_{ges}}{V} = \frac{m_1}{V} + \frac{m_2}{V} = \frac{c_0 - c_{eq,1}}{q_{eq,1}} + \frac{c_{eq,1} - c_{eq,2}}{q_{eq,2}} \tag{2.31}$$

$$\frac{m_{ges}}{V} = \frac{m_1}{V} + \frac{m_2}{V} = \frac{c_0 - c_{eq,1}}{q_{eq,F,1}} + \frac{c_{eq,1} - c_{eq,2}}{q_{eq,F,2}} \tag{2.32}$$

Dabei sind:

m_{ges}: Gesamtmasse des zugeführten Sorbens [g]

$q_{eq,F,1}$ bzw. $q_{eq,F,2}$: Sorbensbeladung nach Freundlich nach der 1. bzw. 2. Stufe [mg g^{-1}]

Die rechnerische Ermittlung von $c_{eq,1}$ aus Gleichung 2.32, bei der die geringste Sorbensdosierung erforderlich ist, kann z. B. mit *Solver* von *Microsoft Excel* durchgeführt werden.

Die Gleichgewichtsbeladung $q_{eq,F,1}$ bzw. $q_{eq,F,2}$ des eingesetzten Sorbens kann durch umformen der Gleichungen 2.29 bzw. 2.30 berechnet werden (Gleichungen 2.33 bzw. 2.34).

$$q_{eq,1} = \frac{c_0 - c_{eq,1}}{\frac{m_1}{V}} \tag{2.33}$$

$$q_{eq,2} = \frac{c_{eq,1} - c_{eq,2}}{\frac{m_2}{V}} \tag{2.34}$$

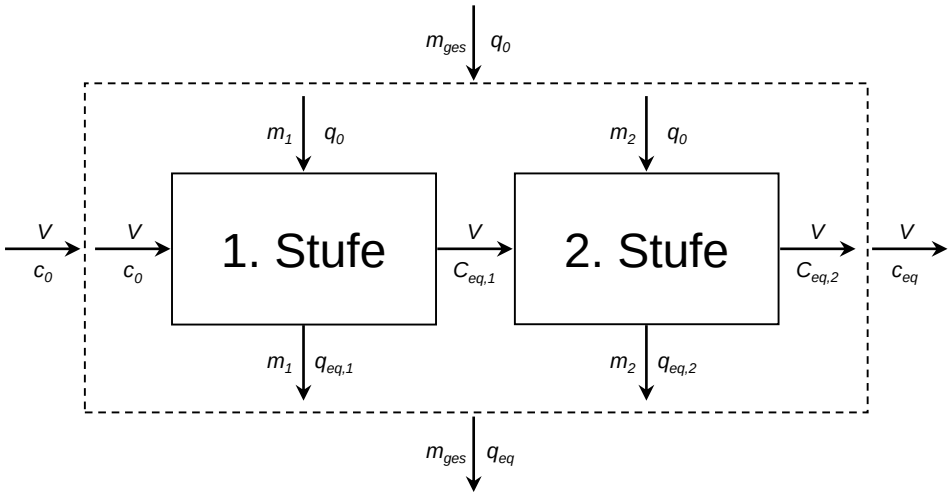


Abb. 2.12: Schema eines zweistufigen Sorptionsprozesses (modifiziert nach Worch, 2012).

Die Zusammenhänge sind in Abb. 2.13 dargestellt. Gleichung 2.33 beschreibt die Arbeitsgerade der 1. Stufe, die ausgehend von c_0 mit der Steigung $-V\,(m_1)^{-1}$ zum ersten Gleichgewichtspunkt ($c_{eq,1}$; $q_{eq,F,1}$) auf der Freundlich-Isotherme führt. Die Arbeitsgerade der 2. Stufe führt ausgehend von $c_{eq,1}$ mit der Steigung $-V\,(m_2)^{-1}$ zum zweiten Gleichgewichtspunkt ($c_{eq,2}$; $q_{eq,F,2}$) auf der Freundlich-Isotherme (nach Riegel, 2009).

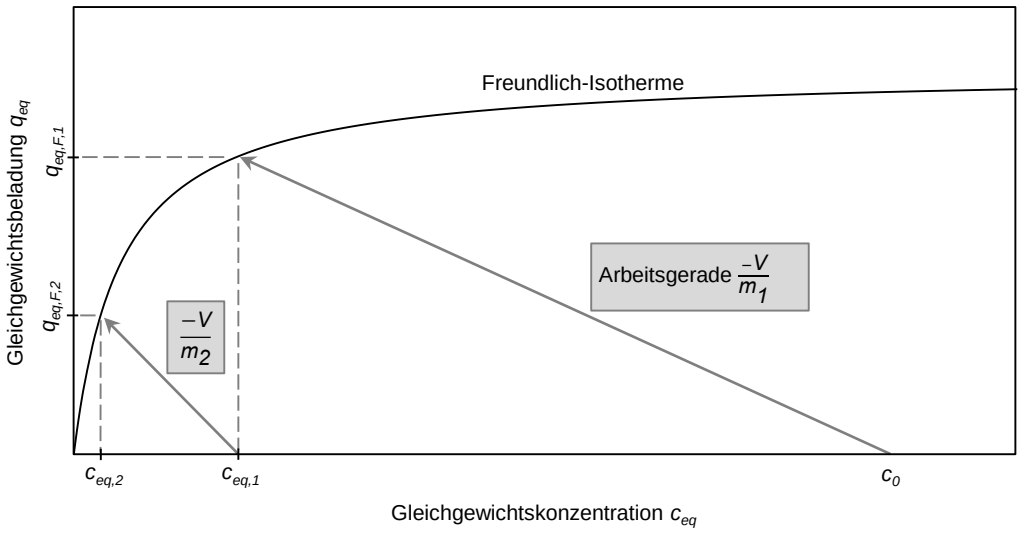


Abb. 2.13: Verlauf der Arbeitsgeraden bei einem zweistufigen Sorptionsprozess (modifiziert nach Worch, 2012).

3 Grundlagen technischer Ammoniumrückgewinnungsverfahren

3.1 Ammoniumhaltige Stoffströme der Abwasserbehandlung

Ammonium und andere Stickstoffverbindungen werden durch das Wachstum der im Belebtschlamm enthaltenen Bakterien entnommen und in deren Zellmasse inkorporiert. Der Hauptanteil des biologisch umgesetzten Ammoniums oder der im Abwasserreinigungsprozess entfernten Stickstoffverbindungen wird von den Mikroorganismen aerob und anoxisch verstoffwechselt und gelangt schließlich als elementarer Stickstoff in die Atmosphäre (Ekama, 2010).

Bei der kommunalen Abwasserbehandlung wird Ammonium mittels der Verfahrensschritte Nitrifikation und Denitrifikation in elementaren Stickstoff überführt und dadurch entfernt. In Abb. 3.1 ist eine schematische Übersicht über eine mechanisch-biologische Kläranlage dargestellt. Für diesen Prozess ist neben der Bereitstellung von großen Reaktorvolumina (aufgrund der langsamen mikrobiologischen Umsetzung des Ammoniums zu Nitrat) auch Energie für die Durchmischung und die Belüftung notwendig. Zudem ist die Vermeidung von evtl. eingeleiteten Salzen, Stör- und Giftstoffen zwingend nötig.

Die Mikroorganismen sind je nach technischem Verfahren entweder auf Oberflächen fixiert oder frei beweglich und agglomerieren zu Schlammflocken, die kontinuierlich im Rahmen des Abwasserreinigungsprozesses entnommen werden müssen. Der aus den Schlammflocken gebildete Klärschlamm wird entweder aerob stabilisiert oder unter anaeroben Bedingungen in Faultürmen zur Biogasgewinnung vergoren.

Durch den anaeroben Abbau der Biomasse kommt es zu einer erneuten Freisetzung von Stickstoffverbindungen, die aufgrund des reduzierenden Milieus im Faulturm vor allem in Form von Ammonium vorliegen. Der anaerob stabilisierte Faulschlamm wird vor der weiteren Verwendung (Verbrennung oder Ausbringung in der Landwirtschaft) zur Einsparung von Transportvolumen mechanisch entwässert oder getrocknet. Hierbei fällt Schlammwasser an, das Ammonium in Konzentrationen zwischen 400 mg L^{-1} NH_4-N und 1200 mg L^{-1} NH_4-N (Rosenwinkel et al., 2015) enthält. Dieses entspricht bis zu 25 % der gesamten Stickstofffracht einer Kläranlage (Janus und van der Roest, 1997.) Je nach Entwässerungsverfahren wird das Schlammwasser auch als Zentrat (Entwässerung mittels Zentrifuge) oder Filtrat (Entwässerung mittels Kammerfilterpresse) bezeichnet. Schlammwasser wird ggfs. mit dem Überstandswasser aus der Vor- und Nacheindickung vermischt, bevor es zurück in den Hauptstrom geleitet wird.

Die weitere Behandlung des Schlammwassers erfolgt entweder im Hauptstrom der Kläranlage (Zuführung in die biologische Behandlungsstufe) oder im Nebenstrom (Jardin et al., o. D.). Für letzteres Verfahren bieten sich entweder biologische Verfahren an wie z. B. Deammonifikation, Nitritation und Denitritation oder Nitrifikation und Denitrifikation oder chemisch-physikalische Verfahren wie z. B. Dampf- bzw. Luftstrippung, Ionenaustausch oder die Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Aufgrund des ungünstigen stöchiometrischen Verhältnisses von Phosphat und Ammonium im Schlammwasser ist aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht die MAP-Fällung zur Rückgewinnung von Stickstoff nicht sinnvoll (Svardal et al., 2018).

Der theoretische spezifische Energiebedarf für die biologische Elimination der im Schlammwasser enthaltenen Stickstoffverbindungen im Hauptstromverfahren wird mit 3 kWh kg_{Neli}^{-1} angegeben, wobei die Werte in der Praxis i. d. R. mit 2–3 kWh kg_{Neli}^{-1} etwas geringer ausfallen (Haberkern et al., 2008). Zu den Treibhausgasemissionen aus der Energieerzeugung (beim Einsatz fossiler Brennstoffe) kommen Emissionen etwa z. B. Lachgas (Kampschreur et al., 2009) aus der biologischen Stickstoffentfernung hinzu.

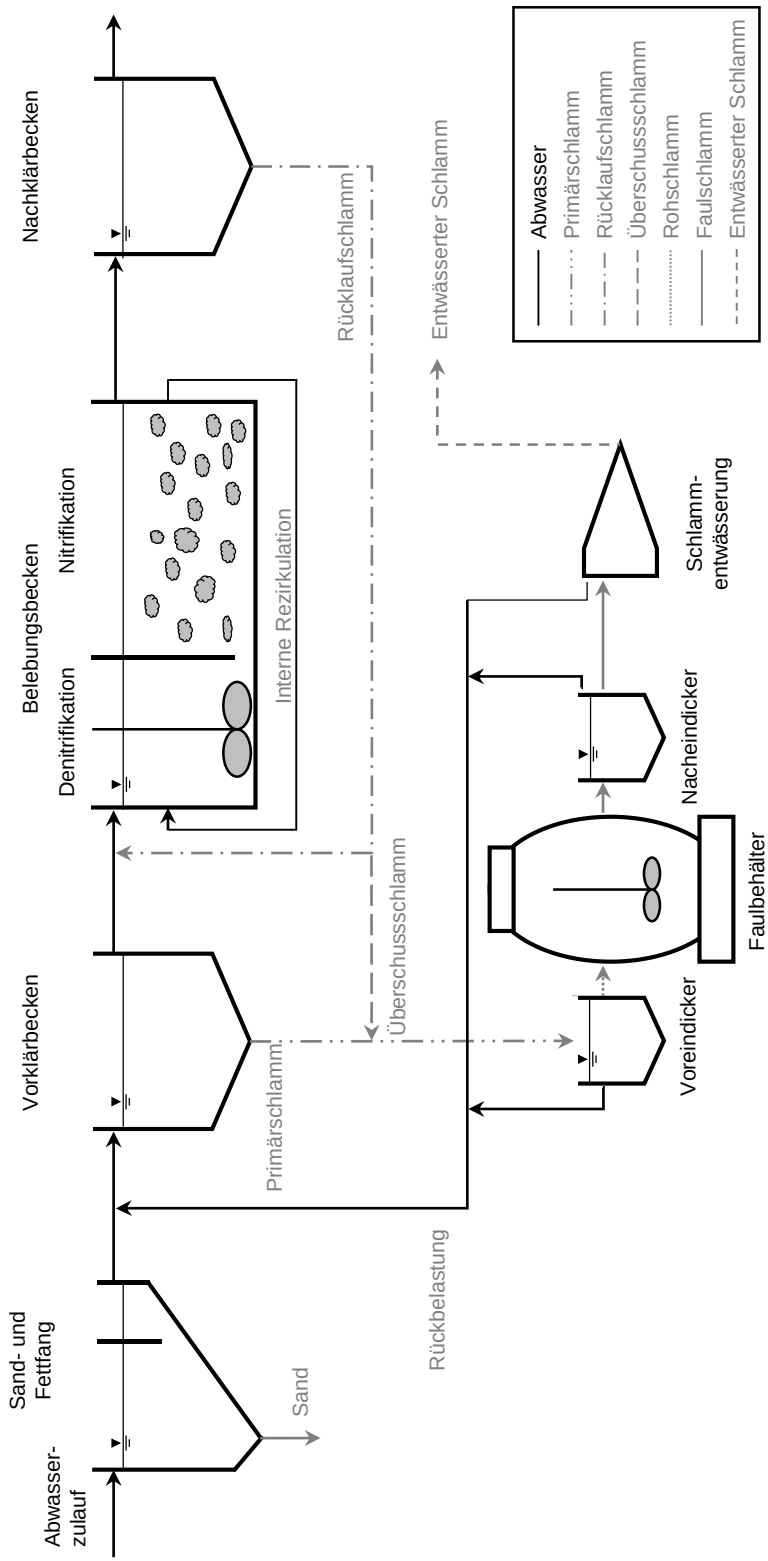


Abb. 3.1: Schematische Darstellung einer mechanisch-biologischen Kläranlage (aus Pinnekamp et al., 2013, grafisch aufbereitet).

3.2 Technische Verfahren zur Rückgewinnung von Ammonium aus dem Schlammwasser kommunaler Kläranlagen

Die Rückgewinnung von Ammonium aus Abwasser erfolgt fast ausschließlich über chemisch-physikalische Verfahren, bei denen Ammonium mit Phosphat und Magnesium zusammen ausgefällt oder eine flüssige ammoniumhaltige Lösung separiert wird. Einen Überblick über chemisch-physikalische Rückgewinnungsmethoden von Ammonium aus Schlammwasser und deren Energie- und Betriebsmittelbedarf gibt Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Energie- und Betriebsmittelbedarf chemisch-physikalischer Verfahren zur Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser (Haberkern et al., 2008).

Verfahren	Energiebedarf		Betriebsmittelbedarf	Produkt
	elektrisch	thermisch		
	[$kWh_{el}\ kg_{Neli}^{-1}$]	[$kWh_{th}\ kg_{Neli}^{-1}$]	[$kg\ kg_{Neli}^{-1}$]	[$kg\ kg_{Neli}^{-1}$]
MAP-Fällung	1,6–1,8		MgO: 4,8–5,4 H_3PO_4, 85 %: 6,78–8	MAP: 17,5–19
Dampfstrippung	2,9–3,7	42–47	NaOH, 50 %: 3,5–4,5	Ammoniakwasser, 25 %: 3,9–4,1
Luftstrippung mit saurer Wäsche	1,6–1,9	8,4–10,5	H_2SO_4, 78 %: 3,72–3,9	ASL (38 %): 11–13

Die MAP-Fällung weist bezüglich des geringeren Energiebedarfes im Vergleich zur Dampfstrippung und Luftstrippung, die sowohl elektrische als auch thermische Energie benötigen, große Vorteile auf. Jedoch bedarf es zusätzlicher Betriebsmittel wie Magnesiumoxid (MgO) und Phosphorsäure (H_3PO_4). Der Fällungsprozess wird durch Phosphat bzw. MgO limitiert, weshalb größtenteils Ammonium im Überstand des Fällungsreaktors übrig ist und dieses nicht vollständig zurückgewonnen werden kann. Die MAP-Fällung zielt auf die hauptsächliche Rückgewinnung von Phosphor ab.

Bei der Dampf- und Luftstrippung wird, durch eine Verschiebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich, das im Abwasser enthaltene Ammonium zu Ammoniak umgewandelt und anschließend in die Gasphase überführt. Aufgrund des temperaturabhängi-

gen Dissoziationsgleichgewichts können durch eine Temperaturerhöhung das benötigte Gasvolumen und der Laugenbedarf erheblich gesenkt werden. Durch eine anschließende Wäsche des Ammoniak-Gas-Gemisches in geeigneten sauren Medien wie z. B. Schwefel-, Phosphor- oder Salpetersäure werden ammoniumhaltige Lösungen gewonnen.

Im großtechnischen Einsatz hat sich bisher die Luftstrippung (Ausbaugröße der Kläranlagen: 45.000–400.000 EW, 6 Anlagen) oder die Dampfstrippung (Ausbaugröße der Kläranlage: 190.000 EW, 1 Anlage) für die Teilstrombehandlung von Schlammwasser in kommunalen Kläranlagen bewährt, wohingegen die MAP-Fällung vorwiegend in pilotmaßstäblichen Anlagen realisiert wird (Jardin et al., o. D.).

Der Ionenaustausch als mögliches Verfahren zur Stickstoffrückgewinnung wurde bereits in den 1970iger Jahren von Koon und Kaufman (1975) eingehend untersucht. Wenngleich von den Autoren auf die Vorteile von CLI als Ionenaustauscher hingewiesen wurde, so wurden auch die großen Mengen an zu entsorgender Regenerationslösung bemängelt. Um diese gering zu halten, sollte die Regenerationslösung, in der das eluierte Ammonium gelöst ist, anschließend aufbereitet und das Ammonium verwertet werden. Sofern dies durch Strippung erfolgt, werden große Mengen an Chemikalien und Energie benötigt, so dass ein Vorteil des Ionenaustauschverfahrens nicht erkennbar ist. Andere Autoren schlagen daher vor, beladenes CLI direkt auf Ackerflächen auszubringen und so das fixierte Ammonium pflanzenverfügbar zu machen (Guaya et al., 2016; Smith und Smith, 2015; Cyrus und Reddy, 2011; Ganrot et al., 2008; Polat et al., 2004). Allerdings bleiben wichtige Fragestellungen, z. B. ob hierbei sorbierte Schwermetalle ebenfalls ausgebracht werden, unbeantwortet. Zudem ist eine erneute Verwendung des CLI, das großflächig auf Ackerflächen verteilt ist, nur unter sehr hohem Aufwand möglich.

Abhängig vom Rückgewinnungsverfahren wird elektrische (1,6–3,9 kWh kg_{Neli}^{-1}) und thermische (8,4–47 kWh kg_{Neli}^{-1}) Energie benötigt. Dem gegenüber steht eine Einsparung von ca. 3 kWh $kg_{NH4\text{-}N}^{-1}$, das für die zusätzliche Belüftung erforderlich wäre, um das im Schlammwasser enthaltene Ammonium im Hauptstrom zu nitrifizieren (Haberkern et al., 2008).

Cornel et al. (2010) nehmen an, dass eine Substitution des aus dem Haber-Bosch-Prozess hergestellten Ammoniums mit dem gesamten der Kläranlage zugeführten Ammonium (4 kg NH_4-N (EW a)$^{-1}$) zu einer Einsparung von 40 kWh (EW a)$^{-1}$ führen würde.

Bei der Annahme, das Schlammwasser beinhalte 25 % der N-Zulauffracht, die wiederum zu 90 % aus Ammonium besteht, und dieser Teilstrom würde vollständig separat behandelt, ist die Rückgewinnung von 1 kg (EW a)$^{-1}$ Stickstoff (= 10 kWh (EW a)$^{-1}$ Einsparung durch Substitution) möglich.

Der gesamte Energieverbrauch für die Abwassersammlung und Reinigung wird mit 32–44 kWh (EW a)$^{-1}$ veranschlagt (es werden nur Kläranlagen der Größenklassen 3–5 betrachtet, da diese i. d. R. eine anaerobe Faulschlammstabilisierung haben) (Haberkern et al., 2008). Demzufolge wäre durch die separate Schlammwasserbehandlung und Ammoniumrückgewinnung eine Einsparung von 10 kWh (EW a)$^{-1}$, d. h. zwischen 23–32 % des Energiebedarfs für die Abwasserreinigung, möglich.

4 Stand der Wissenschaft zur Rückgewinnung von Ammonium mit Klinoptilolith

4.1 Einflüsse auf den Sorptionsvorgang von Ammonium an Klinoptilolith

4.1.1 Überblick

Der Sorptionsvorgang von Ammonium an CLI wird von unterschiedlichen Randbedingungen beeinflusst. Daher wird im folgenden Kapitel auf verschiedene Randbedingungen sowie die daraus resultierenden Effekte eingegangen. Im Wesentlichen wird der Sorptionsvorgang beeinflusst durch

- die Ausgangskonzentration von Ammonium in der Sorptivlösung,
- die Sorbenspartikelgröße,
- die Turbulenz bei der Durchmischung,
- den pH-Wert der Sorptivlösung,
- die Temperatur,
- die Zusammensetzung der Sorptivlösung,
- die Vorbehandlung des Sorbens,
- die Herkunft des Sorbensmaterials (Lagerstätte).

4.1.2 Einfluss der Ausgangskonzentration

Alshameri et al. (2014a) und Alshameri et al. (2014b) berichten, dass der Eliminationsgrad von Ammonium durch CLI mit zunehmender Ausgangskonzentration abnimmt. Dies führten sie auf die zunehmende Sättigung des CLI und den dadurch abnehmenden Gradienten von Ammonium und freien Sorptionsplätzen zurück. Diese Beobachtungen werden von Weatherley und Miladinovic (2004) und Li et al. (2011) ebenfalls berichtet.

Malekian et al. (2011) verwendeten eine Sorptivlösung (90–3610 mg L^{-1} NH_4^+), die zusätzlich mit Natriumionen (0,03 M Na^+, 0,1 M Na^+ und 0,3 M Na^+) aufgestockt wurde. Dabei stellten auch sie fest, dass mit zunehmender Ammoniumkonzentration der Eliminationsgrad abnahm. Zusätzlich wurde dieser durch zunehmende Natriumkonzentrationen weiter verringert, da die Natriumionen mit dem Ammonium um Sorptionsplätze konkurrieren.

Karadag et al. (2006) zeigten in ihren Untersuchungen, dass bei steigender Ammoniumkonzentration (25–150 mg L^{-1} NH_4^+) eine höhere Beladung (ca. 1–4,5 mg g^{-1}) erzielt werden kann. Sie vermuten, dass die Sorptionsrate proportional zu der den Vorgang antreibenden Kraft und der Fläche ist. In einer weiteren Publikation zeigten Karadag et al. (2007), dass mit zunehmender Ammoniumkonzentration in der Sorptivlösung (20–100 mg L^{-1} NH_4^+) die Sorptionskinetik beeinflusst wird. Sie stellten eine Zunahme von q_e und eine Verringerung von k_2 fest, d. h. das Sorbens benötigt mehr Zeit um eine höhere Gleichgewichtsbeladung zu erreichen. Bei einer Konzentration von 20 mg L^{-1} betrug k_2 = 0,863 g (mg min)$^{-1}$ und q_e = 0,858 mg g^{-1}. Die Erhöhung der Sorptivkonzentration auf 100 mg L^{-1} führte zu einer Abnahme von k_2 auf 0,526 g (mg min)$^{-1}$ und einem Anstieg von q_e auf 3,944 mg g^{-1}. Die fünffache Ausgangskonzentration führte zu einer Steigerung von q_e um das 4,6-fache, wohingegen k_2 auf das 0,6-fache abnahm. Durch die höhere Ausgangskonzentration benötigte das Sorbens eine längere Kontaktzeit um das Gleichgewicht zu erreichen.

Diese Ergebnisse wurden von Moussavi et al. (2011) bestätigt, die die Sorptionskinetik bei Ausgangskonzentrationen von 10 mg L^{-1} bis 100 mg L^{-1} NH_4^+ untersuchten. Über die Angleichung mit dem PSO-Model konnten sie feststellen, dass q_e von 2,1 mg g^{-1} auf 13,3 mg g^{-1} anstieg, während k_2 von 0,4 g (mg min)$^{-1}$ auf 0,096 g (mg min)$^{-1}$ abfiel.

Ferner stellten Erdoğan und Ülkü (2011) fest, dass k_2 mit steigender Ammoniumkonzentration (10–300 mg L^{-1} NH_4^+) von $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ g (mg min)$^{-1}$ auf $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ g (mg min)$^{-1}$ fiel. Ebenfalls beobachteten sie, dass gleichzeitig q_e von 0,95 mg g^{-1} auf 9,13 mg g^{-1} anstieg. Die 30-fach höhere Ausgangskonzentration hatte einen geringen Einfluss auf k_2, bewirkte aber eine Steigerung von q_e um den Faktor 10. Zusätzlich stellten sie fest, dass mit zunehmender Ausgangskonzentration (10–300 mg L^{-1} NH_4^+) die intrapartikuläre Diffusion beeinflusst wurde. So nahm k_{ID} im untersuchten Konzentrationsbereich von $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ auf $61{,}5 \cdot 10^{-3}$ mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ zu. Darüber hinaus beobachteten sie eine hohe initiale Sorption, allerdings ohne Werte hierfür anzugeben. Zudem ist die intrapartikuläre Diffusion der dominierende Sorptionsvorgang. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Konzentration im Sorptiv aufgrund des höheren treibenden Gradienten zu. Offenbar wird durch die Ausgangskonzentration k_{ID} wesentlich stärker beeinflusst als k_2.

Temel und Kuleyin (2016) untersuchten die Sorptionskinetik von Deponiesickerwasser mit den Ausgangskonzentrationen von 516 mg L^{-1} NH_4-N bzw. 941 mg L^{-1} NH_4-N und 1364 mg L^{-1} NH_4-N. Mittels der Angleichung mit dem PSO-Model stellten sie eine Zunahme von q_e von 4,45 mg g^{-1} auf 8,77 mg g^{-1} fest, wohingegen k_2 zwischen −0,186 (mg min)$^{-1}$ und 0,079 (mg min)$^{-1}$ lag (r^2 = 0,9998–1,000). Zusätzlich wurde mit

dem ID-Modell die Kinetik angeglichen. Den Autoren zufolge wird der Sorptionsvorgang in drei Stufen unterteilt; in der ersten Stufe ist die Filmdiffusion, in der zweiten Stufe die intrapartikuläre Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, so dass in der dritten Stufe dann das Sorptionsgleichgewicht vorliegt. Es wurden für die erste und die zweite Stufe, beide jedoch mit unbekannter Kontaktzeit, die Koeffizienten des ID-Modells angegeben. In der ersten Stufe erreichte bei c_0 = 516 mg L^{-1} die Konstante C einen Wert von 3,34 mg g^{-1} und bei c_0 = 941 mg L^{-1} dann 5,10 mg g^{-1}, wobei sie bei höherer Konzentration von c_0 = 1364 mg L^{-1} auf 4,89 mg g^{-1} zurückging. In der zweiten Stufe lag C zwischen 4,53 mg g^{-1} und 8,68 mg g^{-1}. Die Sorptionsgeschwindigkeit k_{ID} in der ersten Stufe betrug bei der niedrigen Konzentration 1,68 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ und stieg mit zunehmender Konzentration auf 5,36 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ an. In der zweiten Stufe wurden für k_{ID} Werte von −0,017 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$, −0,093 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ und 0,016 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ angegeben. Das Bestimmtheitsmaß lag in der ersten Stufe zwischen 0,8965 (niedrigste Konzentration) und 0,9751 (höchste Konzentration), in der zweiten Stufe zwischen 0,3559 (höchste Konzentration) und 0,9139 (niedrigste Konzentration). Den Autoren zufolge zeigt die hohe Übereinstimmung mit dem PSO-Modell, dass eine Chemisorption vorliegt.

Aus den publizierten Untersuchungen kann gefolgert werden, dass eine hohe Ausgangskonzentration bei unveränderter Sorbensmasse zu einer höheren (und schnellen initialen) Beladung führt. Jedoch fällt die Sorptionsgeschwindigkeit (k_{ID}) mit zunehmender Ausgangskonzentration ab.

4.1.3 Einfluss der Sorbenspartikelgröße

Erdoğan und Ülkü (2011) untersuchten die Auswirkung der Partikelgröße von CLI auf die Sorptionsgeschwindigkeit anhand der drei Größenklassen 0,60–0,85 mm, 0,85–2 mm und 2–2,8 mm. Die Sorptionskinetik beschrieben sie mit dem Pseudo-Second-Order Modell und dem Modell der intrapartikulären Diffusion. Sie beobachteten, dass die Sorptionsgeschwindigkeit k_2 für die untersuchten Größenklassen ausgehend von $13{,}5 \cdot 10^{-3}$ g $(mg\ min)^{-1}$ für die kleinste, $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ g $(mg\ min)^{-1}$ für die mittlere und $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ g $(mg\ min)^{-1}$ für die größte abnahm. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen sie bei der Anwendung des ID-Modells, dessen Werte für k_{ID} für die kleinste $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$, die mittlere $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ und größte Größenklasse $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ betrugen. Die Gleichgewichtsbeladung ist jedoch unabhängig von der Partikelgröße. Erdoğan und Ülkü (2011) kamen zu dem Schluss, dass aufgrund der zunehmenden Länge der Porenkanäle und daher längeren Diffusionswegen die Sorptionsgeschwindigkeit von CLI in größeren Partikeln langsamer ist.

Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen Huang et al. (2010), die die korngrößenabhängige Sorptionsgeschwindigkeit (0,074–0,125 mm, 0,125−0,2 mm und 0,2–0,3 mm) untersuchten. Dabei stellten sie fest, dass k_2 zunimmt je kleiner die Partikelgröße ist. Für die größte Fraktion betrug k_2 0,126 g (mg min)$^{-1}$, für die mittlere 0,155 g (mg min)$^{-1}$ und für die kleinste 0,375 g (mg min)$^{-1}$. Die Werte von q_e waren nahezu gleichbleibend (2,83 mg g^{-1}, 2,86 mg g^{-1} und 2,89 mg g^{-1}). Darüber hinaus schlossen die Autoren, dass in den ersten 60 min Kontaktzeit der Sorptionsvorgang von der intrapartikulären Diffusion und anschließend von der Oberflächensorption limitiert wird. Die Werte für k_{ID} stiegen mit zunehmender Partikelgröße ebenfalls an und betrugen 0,028 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$, 0,068 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ und 0,100 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$.

Malekian et al. (2011) untersuchten iranisches CLI mit einer Partikelgröße von 0,2–0,8 mm. Hiervon wurde ein Teil durch Mahlen auf eine Partikelgröße von 300 nm verkleinert. Beide Partikelgrößenklassen brachten sie mit einer ammonium- und natriumhaltigen Sorptivlösung bis zum Sorptionsgleichgewicht in Kontakt. Dabei stellten die Autoren fest, dass die kleineren Partikel eine etwas höhere Aufnahmekapazität (0,2–0,8 mm: 10,67 mg g^{-1}, 300 nm: 11,52 mg g^{-1}) besaßen.

Wen et al. (2006) kultivierten einen Biofilm auf CLI und untersuchten dessen Auswirkung auf die Sorptionseigenschaften. Dabei stellten sie fest, dass der Biofilm zu einer höheren Anfangssorption führte. Zusätzlich beobachteten sie, dass mittels der im Biofilm vorhandenen Mikroorganismen sorbiertes Ammonium entfernt wurde und bis zu 78 % der ursprünglichen Sorptionskapazität wiederhergestellt werden konnte. Des Weiteren wurde beobachtet, dass durch den Biofilm keine Beeinflussung der Sorptionsgeschwindigkeit des Ammoniums an kleinen CLI Partikeln (1–3,2 mm) feststellbar war. Vielmehr zeigte sich ein Anstieg der Initialsorption, die auf die zusätzliche Biosorption durch die sessilen Bakterien zurückzuführen war. Bei großen Partikeln (8–15 mm) hingegen beobachteten sie einen Rückgang sowohl der Sorptionsgeschwindigkeit als auch der Aufnahmekapazität, was sie den längeren Diffusionswegen in den CLI-Partikeln zuschrieben. Den Autoren zufolge ist die Sorptionsgeschwindigkeit allein von der Partikelgröße abhängig.

Von ähnlichen Ergebnissen berichten Demir et al. (2002). Bei der Untersuchung zweier Austauschersäulen, die mit CLI unterschiedlicher Korngrößen (<1,00+0,125 mm und <2,00+1,00 mm) befüllt waren, stellten die Autoren fest, dass feineres CLI eine höhere Aufnahmekapazität (0,57 meq g^{-1}) als gröberes CLI (0,38 meq g^{-1}) hat. Dies führten sie auf die größere (spezifische) Oberfläche des feineren CLI zurück.

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass der Einfluss der Partikelgröße ausschlaggebend sowohl für die Sorptionsgeschwindigkeit als auch für die Aufnahmekapazität ist. Je kleiner die Partikel sind, desto schneller verläuft die Sorption. Allerdings sind bisher nur Untersuchungen von Malekian et al. (2011) bekannt, die sich mit der Sorption von Ammonium an feinstgemahlenen CLI-Partikeln befassen. Die Gleichgewichtsbeladung ist unabhängig von der Partikelgröße.

Einen Überblick über die ermittelten Konstanten geben Tab. 4.1 und Tab. 4.2.

Tab. 4.1: Einfluss der Partikelgröße auf die Sorptionsgeschwindigkeit nach dem Pseudo-Second-Order Modell oder dem Modell der intrapartikulären Diffusion.

Partikelgröße	Pseudo-Second-Order			Intrapartikuläre Diffusion		Quelle
d_P	k_2	q_e	r^2	k_{ID}	r^2	
[mm]	[g (mg min)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[mg (min^{0,5} g)$^{-1}$]	[–]	
0,6–0,85	$13{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,999	0,0052	0,98	Erdoğan und Ülkü (2011)
0,85–2	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,996	0,0048	0,97	
2–2,8	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,94	0,998	0,0032	0,98	
0,074–0,125	0,375	2,89	1,00	0,028	0,945	Huang et al. (2010)
0,125–0,2	0,155	2,86	1,00	0,068	0,970	
0,2–0,3	0,126	2,83	1,00	0,100	0,919	

Tab. 4.2: Einfluss der Partikelgröße auf die Konstanten der Sorptionsisothermen nach Langmuir und Freundlich.

Partikelgröße	Langmuir			Freundlich			Quelle
d_P	q_{max}	K_L	r^2	K_F	$1/n$	r^2	
[mm]	[mg g^{-1}]	[L mg^{-1}]	[–]	[L g^{-1}]	[–]	[–]	
300 nm	11,52[a]	0,022[a]	0,957[a]	2,81[a]	0,19[a]	0,931[a]	Malekian et al. (2011)
0,2–0,8	10,67[a]	0,022[a]	0,982[a]	2,73[a]	0,18[a]	0,894[a]	
<0,45	2,469	0,168	0,98	0,432	0,496	0,98	Wang et al. (2006)
0,45–0,90	2,375	0,186	0,94	0,596	0,341	0,93	
>0,90	2,128	0,182	0,99	0,428	0,458	0,98	

[a] bei einer zusätzlichen Na^+-Konzentration von 0,03 M in der Sorptivlösung

4.1.4 Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Durch Erhöhung der Turbulenz, die in Batchversuchen durch die Rührgeschwindigkeit beeinflusst werden kann, ist es möglich, die Dicke des Grenzschichtfilmes um das Sorbens zu verringern. Dementsprechend hat die Turbulenz bzw. die Rührgeschwindigkeit Auswirkungen auf die Sorptionsgeschwindigkeit.

Temel und Kuleyin (2016) berichten von minimalen Auswirkungen der Rührgeschwindigkeit auf die Aufnahme von Ammonium durch CLI. So konnte bei 100 Umdrehungen min^{-1}, 200 Umdrehungen min^{-1} und 300 Umdrehungen min^{-1} eine Elimination von 61,6 % (q = 8,18 mg g^{-1}), 64,1 % (q = 8,68 mg g^{-1}) bzw. 63,8 % (q = 8,57 mg g^{-1}) festgestellt werden. Deutliche Auswirkungen auf die Sorptionsgeschwindigkeit oder die Elimination stellten sich nicht heraus.

Lin et al. (2013) berichten ebenfalls, dass eine Änderung der Rührgeschwindigkeit keine Auswirkung auf die Gleichgewichtslage des Sorbens hatte. Jedoch beobachteten sie einen Anstieg der Aufnahmerate mit zunehmender Rührgeschwindigkeit, woraus sie schlossen, dass der Ionenaustausch nicht durch eine Grenzschicht erfolgt, sondern vorwiegend Oberflächenreaktionen den Sorptionsvorgang dominieren.

Erdoğan und Ülkü (2011) untersuchten die Auswirkung der Rührgeschwindigkeit (70–170 Umdrehungen min^{-1}) auf die Sorptionsgeschwindigkeit. Den Autoren zufolge kann der Sorptionsvorgang in mehreren Teilschritten durch das ID-Modell oder das PSO-

Modell beschrieben werden. Mit der Erhöhung der Rührgeschwindigkeit konnte eine Verringerung von k_{ID} von 0,062 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ bei 70 Umdrehungen min^{-1} auf 0,048 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ bei 170 Umdrehungen min^{-1} festgestellt werden. Dies führten sie auf die Überfüllung der Zeolithporen mit ausgetauschten Kationen zurück, weshalb der Sorptionsvorgang langsamer wurde. Der Rückgang von k_{ID} zeigt, dass das Sorbens bereits nahe dem Gleichgewichtszustand war, da die initiale Sorption (Werte für C werden nicht angegeben) vermutlich hoch war. Zugleich stieg k_2 von 0,031 g $(mg\ min)^{-1}$ auf 0,057 g $(mg\ min)^{-1}$ an, jedoch betrug q_e unabhängig von der Rührgeschwindigkeit 0,95 mg g^{-1}. Dies zeigt, dass die initiale Sorption von Ammonium durch die zunehmende Rührgeschwindigkeit stark anstieg. Erdoğan und Ülkü (2011) schlossen, dass zu Beginn des Sorptionsvorganges die Diffusion durch die Grenzschicht und anschließend durch intrapartikuläre Diffusion bestimmt wird.

Aus den publizierten Erkenntnissen kann zwar geschlossen werden, dass die Rührgeschwindigkeit einen Einfluss auf die anfängliche Sorptionsgeschwindigkeit, jedoch keine Auswirkungen auf die Beladungshöhe im Gleichgewichtszustand hat. So zeigte sich, dass die Diffusion von Ammoniumkationen durch die Grenzschicht zu Beginn des Kontaktes von Sorbens und Sorptiv die Sorptionsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst. Durch Turbulenz z. B. aufgrund einer hohen Rührgeschwindigkeit kann die Grenzschicht stark verkleinert und somit die initiale Sorption vergrößert werden. Jedoch wird hierbei die intrapartikuläre Diffusion von Ammonium in das Zeolith aufgrund längerer Wege zu tieferliegenden Sorptionsplätzen verlangsamt.

4.1.5 Einfluss des pH-Wertes

Der pH-Wert ist entscheidend für die in der Sorptivlösung vorliegende Form des Ammoniums. Bei basischen pH-Werten größer als 7 dissoziiert Ammonium zu ungeladenem Ammoniak, das für den Ionenaustausch nicht verfügbar ist. Zusätzlich konkurrieren zur pH-Wert-Einstellung eingebrachte Kationen, z. B. Na^+, Ca^+ oder H_3O^+, um die verfügbaren Sorptionsplätze im CLI.

Die in der Literatur vorliegenden Angaben bezüglich des für die Sorption am besten geeigneten pH-Wertes unterscheiden sich stark voneinander, was daran liegt, dass Zeolithe aus unterschiedlichen Lagerstätten untersucht wurden und deren Eigenschaften sich offensichtlich sehr voneinander unterscheiden (Huang et al., 2015).

Martins et al. (2017) stellten bei der Untersuchung von Sickerwasser einer kommunalen Deponie fest, dass eine Änderung des pH-Wertes aufgrund der hohen Alkalinität des Sickerwassers großer Mengen an Säure bedarf. In ihren Untersuchungen erzielten die Autoren eine Ammoniumbeladung des CLI von 17,7 mg g^{-1}, 15,3 mg g^{-1} bzw. 12,5 mg g^{-1} bei den untersuchten pH-Werten von 7, 8 und dem arbiträren pH-Wert des

Sorptivs von 8,2. Die geringere Beladung bei höheren pH-Werten führen sie auf die Dissoziation des Ammoniums zurück.

Temel und Kuleyin (2016) untersuchten ebenfalls den Einfluss unterschiedlicher pH-Werte (2–8) eines Sickerwassers auf die Sorption von Ammonium an CLI. Dabei stellten sie fest, dass sich die Sorption bei pH-Werten zwischen 6 und 8 nur gering unterschied. Den höchsten Eliminationsgrad erreichten sie bei pH 7. Bei pH-Werten unter 6 stellten sie einen etwas niedrigeren Eliminationsgrad fest, was sie auf die Konkurrenz von Ammonium und H_3O^+ um freie Austauschplätze zurückführten.

Ye et al. (2015) untersuchten die verbleibende Ammoniumkonzentration in Sickerwasser, das auf pH-Werte zwischen 3 und 9,9 eingestellt und dann in Kontakt mit CLI gebracht wurde. Bei einem pH-Wert von 7,1 wurde die geringste verbleibende Ammoniumkonzentration in der Sorptivlösung festgestellt.

Alshameri et al. (2014a) berichteten von einem CLI, das bei einem pH-Wert der Sorptivlösung von 8 die maximale Entfernung von Ammonium aus einer matrixfreien Sorptivlösung erreichte. Bei höheren pH-Werten von 9 und 10 stellten sie eine geringere Entfernung fest und schlossen daraus, dass zum einen Ammonium teilweise zu Ammoniak dissoziiert, zum anderen das Zeolith teilweise aufgelöst wird. Des Weiteren bemerkten Alshameri et al. (2014a), dass die Entfernung von Ammonium mit sinkendem pH-Wert abfiel, was sie auf eine zunehmende Konkurrenz des Ammoniumions mit H_3O^+ um die freien Sorptionsplätze im Zeolith zurückführten.

Mazloomi und Jalali (2016), Alshameri et al. (2014b) und Karadag et al. (2008) zeigten, dass bei einem pH-Wert von 7 (matrixfreie Lösung) die höchste Elimination erreicht wurde. Vassileva und Voikova (2009), Ji et al. (2007) und Du et al. (2005) zeigten, dass die maximale Elimination bei einem pH-Wert von 6 vorlag, während Sarioglu (2005) einen pH-Wert von 4 angab.

Li et al. (2011) fanden bei ihren Untersuchungen mit ammoniumhaltigem Trinkwasser heraus, dass der pH-Bereich, in dem keine Änderung der Elimination festgestellt wurde, sich von 5 bis 9 erstreckt. Guo et al. (2008) verglichen Sorptionsisothermen bei den pH-Werten 6 und 9 und stellten ebenfalls keine Unterschiede der Beladung fest.

Kithome et al. (1998) befassten sich intensiv sowohl mit der isothermen Sorption als auch der Sorptionskinetik für den pH-Bereich 4 bis 7. Sie stellten fest, dass ein höherer pH-Wert einerseits die Sorptionsgeschwindigkeit beschleunigt, andererseits jedoch die Aufnahmekapazität verringert. Die von Erdoğan und Ülkü (2011) publizierten Untersuchungsergebnisse zur Sorptionskinetik bei den pH-Werten 4, 7 und 10 bestätigen die Erkenntnisse von Kithome et al. (1998). Die Sorptionsgeschwindigkeit k_2 bei den pH-

Werten 4 und 7 unterschieden sich nur marginal (0,056 g (mg min)$^{-1}$ bzw. 0,057 g (mg min)$^{-1}$). Ebenso waren die erzielten Gleichgewichtsbeladungen q_e mit 0,89 mg g^{-1} und 0,95 mg g^{-1} sehr ähnlich. Bei pH = 10 dagegen stieg die Sorptionsgeschwindigkeit auf 0,108 g (mg min)$^{-1}$ an während zugleich die Beladung auf 0,57 mg g^{-1} abfiel. Die intrapartikuläre Diffusionsgeschwindigkeit k_{ID} bei einem pH-Wert von 4 betrug 0,046 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ und nahm bei einem pH-Wert von 7 auf 0,055 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ zu, verlangsamte sich dann aber bei einem pH-Wert von 10 auf 0,022 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$.

In den Veröffentlichungen wird nicht darüber berichtet, ob sich der pH-Wert aufgrund des Sorptionsvorganges veränderte oder ob der pH-Wert konstant gehalten wurde. Dies ist insofern problematisch, da aufgrund der Entnahme von Ammonium eine Veränderung des pH-Wertes aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichtes zu erwarten ist. Durch den Sorptionsvorgang und die Veränderung des pH-Wertes können die (Oberflächen-)Ladung des CLI verändert und der Sorptionsvorgang beeinflusst werden. Das isoelektrische Gleichgewicht (pH_{ISO}) liegt vor, wenn die (Oberflächen-)Ladung der in der Sorptivlösung enthaltenen Ladung entspricht.

Zhang und Bi (2012) bestimmten von natürlichem chinesischen CLI das isoelektrische Gleichgewicht, das sich in Kaliumnitrat-Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert einstellt. Die von ihnen festgestellte Nullladung des CLI lag bei einem pH-Wert von 5,3 vor.

Das von Guaya et al. (2015) hergestellte modifizierte Zeolith, das neben Ammonium auch Phosphat adsorbierte, hatte bei einem pH-Wert von 4,5 das isoelektrische Gleichgewicht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein leicht saurer bis neutraler pH-Wert sowohl für die Sorptionskinetik als auch für die Aufnahmekapazität von Vorteil ist. Im basischen pH-Bereich führt die Dissoziierung von Ammonium zu einem deutlichen Rückgang der Elimination bzw. Gleichgewichtsbeladung.

4.1.6 Einfluss der Temperatur

Mit zunehmender Temperatur der Sorptivlösung nimmt die ungeordnete Bewegung der in ihr enthaltenen Moleküle und damit die Kontaktwahrscheinlichkeit eines Sorptivs mit dem Sorbens zu. Des Weiteren nimmt die Viskosität der Sorptivlösung mit zunehmender Temperatur ab. Demnach kann die Temperatur einen maßgeblichen Einfluss auf den Sorptionsvorgang haben, indem z. B. aufgrund der geringeren Viskosität die Dicke des Grenzschichtfilmes oder die Eindringtiefe der Sorptivlösung in die Poren und

Kanäle des Sorbenskorns beeinflusst wird. Ebenso kann über die Temperatur die notwendige Sorptionsenergie zu- oder abgeführt werden, sofern ein endo- oder exothermer Sorptionsvorgang vorliegt.

Lin et al. (2013) stellten keine Änderung der Sorptionsgeschwindigkeit im Bereich von 25 °C bis 45 °C (t = 24 h) bei ihren Untersuchungen fest.

Die publizierten Daten zum Einfluss der Temperatur auf die Sorption von Ammonium an CLI sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Alle Untersuchungen wurden mit synthetischer ammoniumhaltiger matrixfreier Lösung durchgeführt.

Alshameri et al. (2014b) wiesen in ihren Untersuchungen nach, dass im untersuchten Temperaturbereich von 25 °C bis 45 °C (t = 40 min) die maximale Aufnahmekapazität nach Langmuir von 9,515 mg g^{-1} geringfügig auf 9,794 mg g^{-1} (r^2 = 0,9670–0,9982) zunimmt. Ebenso stellten sie fest, dass sich der Freundlich-Exponent *1/n* ausgehend von 0,2992 auf 0,3938 (r^2 = 0,8867–0,9716) erhöhte, woraus wiederum geschlossen werden kann, dass die Affinität des Zeoliths für Ammonium mit zunehmender Temperatur leicht abnimmt. Dies führten sie darauf zurück, dass mit höherer Temperatur die Löslichkeit von Ammonium steigt und daher schlechter am CLI adsorbiert. Allerdings steht diese Erklärung im Widerspruch zu der höheren Aufnahmekapazität bei 45 °C.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam Tosun (2012) aus Untersuchungen mit CLI im Temperaturbereich von 10 °C bis 40 °C (t = 4 h). Die maximale Aufnahmekapazität stieg geringfügig von 15,902 mg g^{-1} auf 16,305 mg g^{-1}, der Freundlich-Exponent *1/n* stieg von 0,424 auf 0,464 an.

Gunay (2007) zeigte, dass die Temperaturerhöhung von 23 °C auf 35 °C (t = 12 h) zuerst eine geringe Erhöhung der Aufnahmekapazität von 15,207 mg g^{-1} auf 15,419 mg g^{-1} bewirkte, jedoch dann bei 50 °C auf 15,066 mg g^{-1} und bei 70 °C auf 14,515 mg g^{-1} deutlich abfiel. Diesen Rückgang führte er auf die exotherme Sorption des Ammoniums zurück, weshalb bei höheren Temperaturen eine geringere Aufnahmekapazität erreicht wurde. Der Freundlich-Exponent hingegen stieg von 0,456 leicht auf 0,536 an.

Karadag et al. (2006) untersuchten türkisches CLI. Für den Temperaturbereich von 25 °C bis 55 °C (t = 40 min) stellten sie eine deutliche Verringerung der maximalen Aufnahmekapazität von 8,121 mg g^{-1} auf 5,166 mg g^{-1} fest. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der anderen Veröffentlichungen stellten sie eine geringe Abnahme des Freundlich-Exponenten von 0,517 auf 0,498 fest, was auf eine Zunahme der Affinität durch die Temperaturerhöhung schließen lässt. Allerdings lagen die zwei untersuchten

Temperaturbereiche weit auseinander, so dass innerhalb des Bereichs ein Anstieg der Aufnahmekapazität auftreten könnte, wie er von Gunay (2007) beobachtet wurde.

Eine eindeutige Schlussfolgerung der Auswirkung der Temperatur sowohl auf die Beladungshöhe als auch auf die Affinität der untersuchten CLI kann hinsichtlich der unterschiedlichen Ergebnisse nicht getroffen werden. Offenbar ist hierfür zusätzlich die geologische Herkunft der CLI maßgebend, aufgrund derer es zu deutlichen Auswirkungen der Temperatur auf die Beladungshöhe kommen kann.

Tosun (2012) untersuchte die Sorption im Temperaturbereich von 10 °C bis 40 °C und schloß aus den ermittelten positiven Werten der freien Gibbs-Energie, dass der Sorptionsprozess nicht spontan verlief. Vielmehr erkannte Tosun (2012) einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang von Temperatur und Spontanität der Reaktion. Dem entgegen wurde in Veröffentlichungen berichtet, dass der Sorptionsvorgang ungerichtet, d. h. spontan verläuft (Alshameri et al., 2014b; Gunay, 2007; Karadag et al., 2006). Für die abweichenden Untersuchungsergebnisse wird von Tosun (2012) keine Erklärung gegeben.

Die Ergebnisse aller bekannten Untersuchungen zeigen, dass die Sorption exotherm ist (Alshameri et al., 2014b; Tosun, 2012; Gunay, 2007; Karadag et al., 2006). Die freiwerdende Enthalpie nimmt im Falle einer exothermen Reaktion Werte zwischen −0,3648 kJ mol^{-1} und −49,384 kJ mol^{-1} an (Physisorption).

Tab. 4.3: Konstanten der Isothermenanpassung nach Langmuir und Freundlich bei der Sorption von Ammonium an CLI bei unterschiedlichen Temperaturen.

	Langmuir			Freundlich			Freie Gibbs-Energie	Entropie	Freie Enthalpie	Reaktion /Zwang	Quelle
T	K_L	q_{max}	r^2	K_F	$1/n$	r^2	ΔG^0	ΔS^0	ΔH^0		
[°C]	[L g^{-1}]	[mg g^{-1}]	[–]	[L g^{-1}]	[–]	[–]	[kJ mol^{-1}]	[J (mol K)$^{-1}$]	[kJ mol^{-1}]	[–]	
25	0,444	9,515	0,9982	3,5743	0,2992	0,9716	−2,8662				
35	0,313	9,533	0,9986	3,0634	0,3043	0,9442	−1,3052	−15,61	−49,384	exotherm/ spontan	Alshameri et al., 2014b
45	0,123	9,794	0,967	2,0305	0,3938	0,8867	0,224				
10	0,056	15,902	0,971	2,055	0,424	0,986	6,77				
25	0,052	16,163	0,973	1,961	0,434	0,987	7,35	−43,03	−5,43	exotherm/ nicht spon-tan	Tosun, 2012
40	0,045	16,305	0,995	1,66	0,464	0,962	8,07				
23	0,061	15,207	0,993	1,855	0,456	0,969	−0,79				
35	0,047	15,419	0,992	1,541	0,483	0,981	−0,04	−49,34	−15,38	exotherm/ spontan	Gunay, 2007
50	0,041	15,066	0,994	1,384	0,492	0,984	0,39				
70	0,03	14,515	0,994	0,997	0,536	0,989	1,63				
25	0,029	8,121	0,927	0,612	0,517	0,952	−0,22				
40	0,034	6,149	0,969	0,437	0,550	0,878	1,09	−74,42	−22,34	exotherm/ spontan	Karadag et al., 2006
55	0,027	5,166	0,927	0,405	0,498	0,929	1,60				

Tab. 4.4 gibt einen Überblick über die Sorptionskinetik von Ammonium an CLI nach PSO und ID bei unterschiedlichen Temperaturen.

Karadag et al. (2006) untersuchten die Auswirkung der Temperatur auf die Sorptionskinetik (t = 0–60 min) und berichteten über eine Abnahme von k_2 und q_e. Sie gaben die Werte für die Temperaturen von 25 °C, 40 °C und 55 °C an: k_2 sank von 0,030 g (mg min)$^{-1}$ über 0,026 g (mg min)$^{-1}$ auf 0,020 g (mg min)$^{-1}$ ab und q_e sank von 5,95 mg g^{-1} über 4,95 mg g^{-1} auf 4,42 mg g^{-1} ab. Hieraus schlossen sie, dass die Sorption exotherm verlief und aufgrund der Zufälligkeit des Sorptionsvorganges die Ammoniumaufnahme abnahm.

Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit (t = 0–120 min) führten auch Guo et al. (2008) bei Temperaturen von 1,5 °C, 20 °C und 35 °C durch. Sie stellten eine deutliche Steigerung von k_2 ausgehend von 0,641 g (mg min)$^{-1}$ über 0,976 g (mg min)$^{-1}$ auf schließlich 1,461 g (mg min)$^{-1}$ fest. Die Gleichgewichtsbeladung q_e stieg mit zunehmender Temperatur der Sorptivlösung ausgehend von 0,347 mg g^{-1} geringfügig auf 0,350 mg g^{-1} und abschließend auf 0,354 mg g^{-1} an. Sie sehen hierin einen großen Vorteil des Ionenaustauschverfahrens, da im Gegensatz zu biologischen Verfahren die Temperatur nur eine geringe Auswirkung auf den Prozess hat.

Ferner stellten Erdoğan und Ülkü (2011) fest, dass eine Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 40 °C zu einer deutlichen Verringerung von k_2 ausgehend von $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ g (mg min)$^{-1}$ auf $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ g (mg min)$^{-1}$ führte und q_e geringfügig von 0,95 mg g^{-1} auf 0,90 mg g^{-1} verringert wurde (t = 0–120 h). Das Sorbens erreichte demnach bei höheren Temperaturen schneller das Gleichgewicht. Das ID-Modell hingegen zeigte, dass k_{ID} infolge der Temperaturerhöhung zunahm. Diese stieg stark von $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ auf $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ an. Vermutlich ist die initiale Sorption geringer, weshalb bei höherer Temperatur die intrapartikuläre Diffusion schneller ist.

Tab. 4.4: Sorptionskinetik bei der Sorption von Ammonium an CLI bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur	Pseudo-Second-Order			Intrapartikuläre Diffusion		Quelle
T	k_2	q_e	r^2	k_{ID}	r^2	
[°C]	[g (mg min)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[mg (min^{0,5} g)$^{-1}$]	[–]	
25	0,03	5,95	0,998	k. A.		Karadag et al. (2006)
40	0,026	4,95	0,985			
55	0,020	4,42	0,962			
1,5	0,641[a)]	0,347[a)]	0,9992	k. A.		Guo et al. (2008)
20	0,967[a)]	0,350[a)]	0,9996			
35	1,461[a)]	0,354[a)]	0,9999			
25	0,0057	0,95	0,996	0,0048	0,97	Erdoğan und Ülkü (2011)
40	0,0045	0,9	0,99	0,0054	0,98	

[a)] Umrechnung der Literaturdaten: $\frac{g}{mM \cdot h \cdot \frac{60\ min.}{h} \cdot 0{,}777 \frac{mg}{mM}}$ bzw. $\frac{mM \cdot 0{,}777 \frac{mg}{g}}{g}$

Saltali et al. (2007) stellten bei ihren Untersuchungen (t = 30 min) fest, dass mit steigender Temperatur (21–50 °C) die Elimination des Ammoniums aus einer synthetischen Sorptivlösung (60–150 mg L^{-1} NH_4^+) abnahm. Die höchste Elimination von 94 % erzielten sie bei einer Temperatur von 21°C und einer Konzentration von 60 mg L^{-1} (Sorbensdosierung 20 g L^{-1}). Bei höheren Temperaturen war eine geringe Abnahme der Elimination erkennbar. Dies schrieben sie der Eigenschaft des Ammoniums zu, bei zunehmender Temperatur vom Sorbens wieder zu eluieren, und schlossen hieraus zusätzlich, dass der Vorgang exotherm war.

Moussavi et al. (2011) beobachteten, dass mit zunehmender Sorbensdosierung (1 g L^{-1}, 3 g L^{-1} und 5 g L^{-1}) der Einfluss der Temperatur auf die Elimination zurückging (t = 12 h). Sie konnten eine steigende Elimination bei einer Sorbensdosierung von 1 g L^{-1}, ausgehend von 32 % bei 20 °C auf 48 % bei 50 °C beobachten. Bei einer Dosierung von 3 g L^{-1} stieg die Elimination von 53 % auf 59 % an, wohingegen bei 5 g L^{-1} keine Änderung mehr beobachtet wurde. Dies führten sie auf die geringere Viskosität der Sorptivlösung bei höheren Temperaturen zurück. Durch die geringere Viskosität

können Ammoniumionen besser den Grenzschichtfilm durchdringen, der die Sorbenspartikel umgibt. Bei höheren Sorbensdosierungen (z. B. 5 g L^{-1}) waren ausreichend Sorptionsplätze vorhanden, so dass der Effekt der geringeren Viskosität nicht mehr feststellbar war.

Wenngleich Effekte auf die Affinität und Aufnahmekapazität durch den Einfluss der Temperatur festgestellt werden können, so ist die Auswirkung als gering anzusehen. Zudem stammten die untersuchten CLI aus unterschiedlichen Lagerstätten und wurden für unterschiedliche Kontaktzeiten (*t* bis zu 120 h) mit der Sorptivlösung in Kontakt gebracht. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Lagerstätte bzw. Kontaktzeit und dem Einfluss der Temperatur kann nicht festgestellt werden.

Die üblicherweise im Kläranlagenbetrieb auftretenden Temperaturen überschreiten nur in seltenen Fällen 37 °C (Ausnahme: thermophile Prozesse). Allerdings ist unklar, inwiefern die Viskosität von Schlammwasser durch die Temperatur beeinflusst und ob dies einen Effekt auf die Sorptionsgeschwindigkeit und die Aufnahmekapazität des CLI haben wird.

4.1.7 Einfluss der Matrix

Die vielseitige Zusammensetzung von Abwasser kann zu einer komplexen Matrix führen, die die Sorption von Ammonium an CLI beeinflusst. Vor allem im Abwasser vorliegende Kationen können in Konkurrenz zu Ammonium treten und dessen Sorption behindern. Aber auch im Vielstoffgemisch Abwasser vorliegende makromolekulare Verbindungen wie Proteine, Fette oder Kohlenhydrate können einen Einfluss auf den Sorptionsvorgang haben.

Martins et al. (2017) untersuchten die Sorption von Ammonium aus dem Sickerwasser einer kommunalen Deponie an CLI, wofür sie dieses mit Leitungswasser auf 25 %, 50 %, 75 % Sickerwassergehalt verdünnten und mit dem Rohsickerwasser verglichen. Bei einer Verdünnung von 25 % (25 % Sickerwasser + 75 % Leitungswasser) betrug die Beladung 6,91 mg g^{-1}, die bei einer Verdünnung von 50 % auf 11,71 mg g^{-1}, bei 75 % auf 10,55 mg g^{-1} und unverdünnt auf 10,97 mg g^{-1} anstieg (CLI-Dosierung: 30 g L^{-1}). Infolge der Verdünnung blieb das stöchiometrische Verhältnis von störenden Stoffen zu Ammonium konstant, aber die Konzentration wurde verringert. Bei der hohen Verdünnung (25 % Sickerwasser + 75 % Leitungswasser) war die Beladung aufgrund der geringen Ammoniumkonzentration gering. Bei den geringeren Verdünnungen (50%, 75% und 100% Sickerwasser) war die Beladung nahezu gleich hoch (10,97–11,71 mg g^{-1}). Aus den geringeren Verdünnungen kann geschlossen werden, dass die Beladung trotz höherer Ammoniumkonzentration aufgrund der

störenden Stoffe nicht deutlich höher ist. Allerdings ist fraglich, ob die Zeolith-Dosierung zu gering gewählt wurde, so dass in allen Fällen eine nahezu vollständige Beladung des CLI erreicht wurde.

Montegut et al. (2016) verwendeten für ihre Untersuchungen anaerob stabilisierte Schweinegülle, die sie vorab filtrierten (Membranfilter, Porenweite 0,2 µm) und für 15 min mit CLI (50 g L^{-1}) in Kontakt brachten. Dabei stellten sie fest, dass sich die Beladung (NH_4^+) von 10 mg g^{-1} bei der Verwendung einer Ammoniumlösung (0,43 M L^{-1} NH_4^+ ≈ 6150 mg L^{-1} NH_4-N) auf 2 mg g^{-1} bei der Verwendung von Schweinegülle mit gleicher Ammoniumkonzentration stark verringerte, was sie auf die hohe Konzentration von Calcium (CaO: 0,21 %(m/m)) in der Schweinegülle zurückführten. Zusätzlich stellten sie fest, dass das Kalium, das im CLI enthalten ist, nicht ausgetauscht wurde.

Ji et al. (2007) untersuchten die Sorption von Ammonium sowohl aus synthetischem Abwasser (250 mg L^{-1} NH_4Cl, 40 mg L^{-1} NaCl, 30 mg L^{-1} Ca_2Cl, 20 mg L^{-1} KCl und 20 mg L^{-1} $MgCl_2$; NH_4^+/K^+ ≈ 17,3; NH_4^+/Na^+ ≈ 6,9) als auch aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung an modifiziertem CLI, das mit $Ca(OH)_2$ vorbehandelt worden war. Sie stellten fest, dass durch das modifizierte CLI weniger Ammonium aus dem synthetischem Abwasser entfernt wurde als aus der matrixfreien Lösung, was sie auf die enthaltenen Kationen (K^+, Na^+, Mg^{2+} und Ca^{2+}) zurückführten.

Wang et al. (2006) untersuchten die Sorption von Ammonium (115 mg L^{-1} NH_4-N) aus Sickerwasser einer Klärschlammdeponie. Sie stellten fest, dass das Sorptionsgleichgewicht bei Verwendung von matrixfreier Lösung bereits nach einer Stunde Kontaktzeit erreicht wurde, wohingegen das Sorbens mit dem Ammonium aus dem Sickerwasser nach 2,5 h im Gleichgewicht war. Zusätzlich sorbierte CLI weniger Ammonium (10–20 %) aus dem Sickerwasser als aus der matrixfreien Lösung, was sie auf Störungen durch Ionen wie Na^+ (69,1 mg L^{-1}, NH_4^+/Na^+ ≈ 2,7), K^+ (21,7 mg L^{-1}, NH_4^+/K^+ ≈ 14,6), Mg^{2+} (16,8 mg L^{-1}) und Ca^{2+} (32,9 mg L^{-1}) zurückführten.

Farkas et al. (2005) untersuchten die Sorption von Ammonium aus Sickerwasser (640 mg L^{-1} NH_4-N) an CLI. Die Beladung mit NH_4^+ aus unbehandeltem Sickerwasser (1940 mg L^{-1} CSB, 1085 mg L^{-1} Na^+, 801 mg L^{-1} K^+, 128 mg L^{-1} Ca^{2+}, 196 mg L^{-1} Mg^{2+}, NH_4^+/K^+ ≈ 2,2; NH_4^+/Na^+ ≈ 0,9) betrug 4,2 mg g^{-1} NH_4^+ und konnte durch Vorbehandlung mit Aktivkohle, unabhängig von deren Dosierung (0,1–5 % (m/m)), auf 5,7 mg g^{-1} NH_4^+ gesteigert werden. Aus einer Lösung mit gleicher Ammoniumkonzentration wie im Sickerwasser wurden 17,7 mg g^{-1} NH_4^+ aufgenommen. Daraus schlossen die Autoren, dass organische Verbindungen, die nicht durch Aktivkohle entnommen werden, die Sorption stören. Jedoch war die Beladung des CLI unabhängig von

der Aktivkohledosierung. Dies deutet darauf hin, dass entweder die Aktivkohle bei jeder Dosierung vollständig beladen wurde oder die Beladung des CLI stärker von den Ionen im Sickerwasser beeinflusst wurde als von organischen Verbindungen. Hinsichtlich der hohen Ionenkonzentration und dem hohen Überschuss an um Sorptionsplätze konkurrierenden Natrium- und Kaliumionen wird vermutlich letzteres der Fall sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Sorption auch aus realen Abwässern wie z. B. Sickerwasser oder Schweinegülle möglich ist. Jedoch stören Abwasserinhaltsstoffe wie Kationen oder organische Substanzen die Sorption z. T. erheblich. Aktivkohle kann diese störenden Abwasserinhaltsstoffe teilweise entfernen. Für den experimentellen Aufbau ist es nicht zweckdienlich durch Verdünnung des Sorptivs den Einfluss der Probenmatrix zu quantifizieren, da hierbei das stöchiometrische Verhältnis von störenden Stoffen und Ammonium nicht variiert wird. Systematische Untersuchungen zur Sorption von Ammonium an CLI aus Schlammwasser sind nicht bekannt.

4.1.8 Einfluss der Regeneration

Durch die Regeneration von beladenem Zeolith mit natriumhaltigen Regenerationslösungen wird das Zeolith in eine homionische Form überführt, d. h. dass nur eine Kationenart im Gerüstgitter eingelagert ist. Diese Form des CLI kann auch durch Vorbehandlung mit natriumhaltigen Lösungen hergestellt werden. Aus bereits publizierten Untersuchungen ist bekannt, dass die homionische Form des CLI eine höhere Aufnahmekapazität besitzt (Huang et al., 2015; Jha und Hayashi, 2009; Vassileva und Voikova, 2009; Lin et al., 2013), schneller Ammonium aufnehmen kann (Alshameri et al., 2014a; Alshameri et al., 2014b) sowie veränderte Porendurchmesser (größere: Lin et al., 2013; kleinere: Alshameri et al., 2014a) und eine größere spezifische Oberfläche (Alshameri et al., 2014a; Lin et al., 2013) aufweist.

Darüber hinaus führten Huang et al. (2015) Untersuchungen mit regeneriertem CLI durch. Hierbei wurde mittels NaClO das sorbierte Ammonium in elementaren Stickstoff umgewandelt. Beim anschließenden Vergleich der Sorptionskinetik und der isothermen Sorption des regenerierten CLI und des homionischen CLI stellten sie keine Unterschiede fest und schlossen daraus, dass homionisches und regeneriertes CLI die gleichen Eigenschaften aufwiesen.

Im Gegensatz hierzu wurden von Demir et al. (2002) teilweise widersprüchliche Beobachtungen gemacht. Beim Vergleich von natürlichem und mit NaCl-Lösung (pH-Wert 12,3) regeneriertem CLI stellten sie fest, dass beide CLI innerhalb der ersten 5 min bis 10 min Kontaktzeit eine hohe Beladung erreichen und, in Abhängigkeit von

der Ausgangskonzentration, nach 30 min Kontaktzeit im Gleichgewicht mit der Sorptivlösung (10–20 mg L^{-1} NH_4^+) waren. Bei höheren Konzentrationen (40–80 mg L^{-1} NH_4^+) erreichte das regenerierte CLI schneller eine höhere Beladung. Sie schlossen daraus, dass die Poren und die Oberfläche des CLI mit einer Monoschicht von Ammoniumionen bedeckt waren.

Zusammenfassend kann aus den Untersuchungen geschlossen werden, dass CLI infolge der Regeneration mit natriumhaltiger Regenerationslösung in die homionische Na-Form überführt und daher eine gleiche oder gar höhere Aufnahmekapazität sowie höhere Sorptionsgeschwindigkeiten haben wird.

4.1.9 Einfluss der geologischen Herkunft (Lagerstätte)

CLI-haltige Sorbensmaterialien können sich aufgrund lokaler Unterschiede bei der hydrothermalen Genese sowohl hinsichtlich des CLI-Gehaltes als auch der unterschiedlichen Vorbeladung von Austauschplätzen durch Kationen unterscheiden. Daher kann die geologische Herkunft des CLI einen wesentlichen Einfluss auf die Sorptionseigenschaften des CLI ausüben.

Millar et al. (2016) verglichen zwei Zeolithe mit hohem CLI-Gehalt, bezogen von Zeolite Australia (ZA) und Castle Mountain Zeolites (CMZ). Aus der chemischen Analyse schlossen die Autoren, dass in ZA eine um den Faktor 1,2 höhere Anzahl an Ca-Ionen enthalten ist als in CMZ, wohingegen in CMZ um den Faktor 1,67 mehr Na-Ionen enthalten sind als in ZA. Da multivalente Ca-Ionen schwieriger mit einwertigen NH_4^+-Kationen zu ersetzen sind erwarteten die Autoren eine höhere Aufnahmekapazität des CMZ. Allerdings wurde eine Abschätzung der Aufnahmekapazität basierend auf den chemischen Analysewerten von Millar et al. (2016) als nicht ausreichend angesehen, da entweder unterschiedliche Porengrößen nicht berücksichtigt oder Verunreinigungen mit Quarzen oder anderen Mineralien zu einer Fehlinterpretation der Analysewerte führen können. Vor den Untersuchungen wurden die Zeolithe gewaschen und in gleichgroße Korngrößenfraktionen aufgetrennt. Millar et al. (2016) stellten außerdem fest, dass CMZ bei Ausgangskonzentrationen von 250 mg L^{-1} NH_4^+, 500 mg L^{-1} NH_4^+ bzw. 1000 mg L^{-1} NH_4^+ eine Aufnahmekapazität von 9,30 mg g^{-1}, 10,72 mg g^{-1} bzw. 12,81 mg g^{-1} besaß, während ZA unter gleichen Randbedingungen eine wesentlich geringere Aufnahmekapazität von 6,57 mg g^{-1}, 8,04 mg g^{-1} bzw. 10,07 mg g^{-1} erreichte. Die Autoren kamen basierend auf den Ergebnissen zu dem Schluss, dass die unterschiedliche Kapazität der beiden Zeolithe vor allem auf die enthaltene Anzahl an Ca-Ionen zurückzuführen ist. Zusätzlich erwähnten sie, dass im CLI enthaltene Na-Ionen einen deutlichen Einfluss auf die Aufnahmekapazität haben. Jedoch wird auf

den Umstand, dass CMZ mit mehr Na-Ionen vorbeladen war als ZA, nicht eingegangen. Es ist daher fraglich, ob die unterschiedliche Aufnahmekapazität der CLI ausschließlich auf die enthaltenen Ca-Ionen oder auch auf enthaltene Na-Ionen zurückzuführen ist.

Für den nachfolgenden Vergleich unterschiedlicher CLI werden publizierte Ergebnisse der Isothermenanpassung nach Freundlich und Langmuir verwendet. Oftmals wurden Untersuchungen von CLI aus nur einer Lagerstätte durchgeführt. Die Erstellung von Isothermen unterliegt keinem standardisierten Verfahren, so dass die angewandten Methoden hinsichtlich Kontaktzeit, untersuchtem Konzentrationsbereich des Sorptivs oder verwendeter Sorbensmenge große Unterschiede zwischen den publizierten Ergebnissen aufweisen.

In vielen Publikationen (Guaya et al., 2015; Alshameri et al., 2014b; Widiastuti et al., 2011; Vassileva und Voikova, 2009; Karadag et al., 2006; Sarioglu, 2005) wurde ein Feststoffgehalt (10 g L^{-1}) für die Sorptionsversuche festgelegt. So wurden Störungen beim Sorptionsvorgang z. B. durch Verklumpen des Materials unterbunden und eine gute Durchmischung erreicht. In den meisten Fällen unterschieden sich die gewählten Randbedingungen jedoch deutlich (z. B. die Partikelgröße, der Konzentrationsbereich des Sorptivs, die Kontaktzeit), weshalb ein direkter Vergleich der untersuchten CLI hinsichtlich ihrer Sorptionseigenschaften schwierig ist. Eine Übersicht über die publizierten Untersuchungsergebnisse der Sorption von Ammonium an verschiedenen CLI ist in Tab. 4.5 zusammengefasst. Die untersuchten Randbedingungen unterschieden sich vor allem hinsichtlich der Parameter Partikelgröße (0,063–1,43 mm, Alshameri et al., 2014b und Lin et al., 2013), untersuchtem Konzentrationsbereich (z. B. 25–150 mg L^{-1} NH_4^+ (Karadag et al., 2006) gegenüber 10–5000 mg L^{-1} NH_4-N (Guaya et al., 2015)) und Kontaktzeit (20 min–24 h, Sarioglu, 2005 und Lin et al., 2013).

Aufgrund der großen Unterschiede der durchgeführten Untersuchungen kann keine eindeutige Aussage bezüglich des Einflusses der geologischen Herkunft auf die Sorptionseigenschaften abgeleitet werden. Zumindest wird durch die Untersuchungsergebnisse jedoch bestätigt, dass CLI eine hohe Affinität, ausgedrückt durch den kleinen Wert des Freundlich-Exponenten *1/n*, für Ammoniumionen hat.

Die in Tab. 4.5 aufgeführten Autoren bedienten sich synthetischer Ammoniumlösungen, mit denen die Untersuchungen durchgeführt wurden. Weitere, die Sorption beeinflussende Effekte durch zusätzliche Stoffe, wie sie in einer Abwassermatrix auftreten, wurden durch diese Methode nicht untersucht. In dieser Arbeit wird an separater Stelle (Kapitel 4.1.7) auf die Einflüsse der Probenmatrix eingegangen.

Tab. 4.5: Konstanten der Isothermenanpassung nach Langmuir und Freundlich für CLI unterschiedlicher Herkunft.

Herkunft	Partikel-größe	Konz.-Bereich	CLI	Kontakt-zeit	Langmuir			Freundlich			Quelle
	d_P	c	Anteil	t	K_L	q_{max}	r^2	K_F	$1/n$	r^2	
	[mm]	[mg L^{-1}]	[%]		[L g^{-1}]	[mg g^{-1}]	[–]	[L g^{-1}]	[–]	[–]	
Slowakei (k. A.)	<0,2	10–5000	–	über Nacht	0,006	33	0,99	1,84	0,36	0,97	Guaya et al. (2015)
China (Huludao)	0,063–0,073	10–240	93	5 h	0,1998	3,445	0,9772	1,252	0,5192	0,7363	Alshameri et al. (2014b)
China (Zhejiang)	0,8–1,43	10–4000	48	24 h	0,009	14,265	0,993	0,985	0,355	0,973	Lin et al. (2013)
Bulgarien (k. A.)	0,2–1,0	50–250	83	1 h	0,063	7,85	0,998	1,88	0,27	0,899	Vassileva und Voikova (2009)
China (Zhejiang)	<0,074	50–250	–	8 h	0,074	11,202	0,968	2,71	0,28	0,982	Wang et al. (2007)
Türkei (Sivas)	<0,075	20–400	–	–	0,0548	9,64	0,965	0,93	0,488	0,965	Saltali et al. (2007)
Türkei (k. A.)	1,0–1,4	25–150	85	–	0,029	8,121	0,927	0,517	0,612	0,952	Karadag et al. (2006)
Türkei (Dogantepe)	1,0–2,0	8,8–885	45	20 min	0,018	25,77	0,9851	2,23	0,38	0,9847	Sarioglu (2005)

4.1.10 Zusammenfassung der Einflüsse auf die Sorption

Einfluss der Ausgangskonzentration

- Je größer die Ausgangskonzentration ist, desto geringer wird die Elimination bei gleicher Sorbensgabe (Alshameri et al., 2014a; Alshameri et al., 2014b; Weatherley und Miladinovic, 2004; Li et al., 2011; Malekian et al., 2011).
- Je größer die Ausgangskonzentration ist, desto niedriger wird k_2, wohingegen q_e ansteigt (Erdoğan und Ülkü, 2011; Moussavi et al., 2011; Karadag et al., 2007).
- Mit zunehmender Ausgangskonzentration wird k_{ID} größer (Erdoğan und Ülkü, 2011).
- Die Sorptionskinetik wird von der intrapartikulären Diffusion dominiert und hat zu Beginn eine hohe initiale Sorption (Erdoğan und Ülkü, 2011).

Sorbenspartikelgröße

- Je kleiner die Partikelgröße des CLI ist, desto größer ist k_2 (Erdoğan und Ülkü, 2011; Huang et al., 2010).
- Je kleiner die Partikelgröße des CLI ist, desto größer ist die Aufnahmekapazität (Malekian et al., 2011) bzw. q_e (Huang et al., 2010) oder zeigt nur geringe Änderungen (Erdoğan und Ülkü, 2011).
- Mit zunehmendem Korndurchmesser werden die intrapartikulären Diffusionswege länger, was sich in einer langsameren Diffusionsgeschwindigkeit zeigt (Erdoğan und Ülkü, 2011).
- In den ersten 60 min Kontaktzeit limitiert die intrapartikuläre Diffusion die Sorption (Huang et al., 2010).
- Zusätzlich zielen die meisten Untersuchungen auf die Anwendbarkeit von CLI als Festbett-Adsorber, vorwiegend in Säulenbauweise, ab. Eine Verwendung des CLI als feingemahlenes Pulver wurde bisher nicht in Betracht gezogen.

Rührgeschwindigkeit

- Eine höhere Rührgeschwindigkeit (= erhöhte Turbulenz) führt zu höherem k_2 bei gleicher q_e (Erdoğan und Ülkü, 2011; Lin et al., 2013).
- Durch eine höhere Rührgeschwindigkeit wird k_{ID} geringer (Erdoğan und Ülkü, 2011).
- Der Sorptionsvorgang wird von Oberflächenreaktionen dominiert (Lin et al., 2013).

pH-Wert

- Aufgrund der unterschiedlichen geogenen Herkunft von CLI und dessen spezifischer Zusammensetzung ist der Einfluss des pH-Wertes unterschiedlich (Huang et al., 2015).
- Sorptionsmaxima wurden bei pH-Werten von 5 bis 9 (ammoniumhaltiges Trinkwasser: Li et al., 2011), 6 und 9 (matrixfreie Lösung: Guo et al., 2008), 8 (matrixfreie Lösung: Alshameri et al., 2014a), 7 (Sickerwasser: Temel und Kuleyin, 2016; matrixfreie Lösung: Mazloomi und Jalali, 2016, Alshameri et al., 2014b; Karadag et al., 2008), 6 (matrixfreie Lösung: Vassileva und Voikova, 2009; Ji et al., 2007; Du et al., 2005), 5 (matrixfreie Lösung: Widiastuti et al., 2008) und 4 (Ablauf einer kommunalen Kläranlage: Sarioglu, 2005) beobachtet.
- In Sorptivlösungen mit saurem bis neutralem pH-Wert wird keine Veränderung der Sorptionsgeschwindigkeit festgestellt, wohingegen bei alkalischem pH-Wert die Sorptionsgeschwindigkeit zunimmt, aber die Gleichgewichtsbeladung zurückgeht (Erdoğan und Ülkü, 2011; Kithome et al., 1998).

Temperatur

- Die Eigenschaften des Zeoliths unterscheiden sich stark voneinander. Mit zunehmender Temperatur der Sorptivlösung wurde von einer Verbesserung (Alshameri et al., 2014b; Tosun, 2012), einer Verschlechterung (Karadag et al., 2006) oder einem Übergang von gut zu schlecht (Gunay, 2007) der maximalen Aufnahmekapazität q_{max} und des Affinitätsfaktors *1/n* berichtet.
- Der Sorptionsvorgang ist exotherm (Alshameri et al., 2014b; Tosun, 2012; Gunay, 2007; Karadag et al., 2006).
- Der Sorptionsvorgang wird überwiegend als spontan bezeichnet (Alshameri et al., 2014b; Gunay, 2007; Karadag et al., 2006). Dem widerspricht jedoch Tosun (2012) und bezeichnet den Sorptionsvorgang als nicht spontan.
- Aussagen zur Sorptionskinetik sind widersprüchlich; es wird sowohl von einer deutlichen Steigerung (Guo et al., 2008) als auch von einer deutlichen Verringerung (Erdoğan und Ülkü, 2011) von k_2 und q_e berichtet. Die intrapartikuläre Diffusion wird durch eine Erhöhung der Temperatur stark beschleunigt (Erdoğan und Ülkü, 2011).

Matrix

- Ammonium aus Sickerwasser einer Klärschlammdeponie sorbiert um 10–20 % schlechter als aus einer matrixfreien Lösung (Wang et al., 2006).

- Verdünnung von Sickerwasser einer kommunalen Deponie verbessert die Ammoniumaufnahme nicht (Martins et al., 2017).
- CLI sorbiert Ammonium aus Schweinegülle, jedoch verringert sich die Beladung aufgrund der enthaltenen Kationen im Vergleich zur Sorption aus einer matrixfreien Ammoniumlösung (Montegut et al., 2016).
- Organische Verbindungen, die nicht durch Aktivkohle entnommen werden, stören die Sorption von Ammonium aus Sickerwasser an CLI; die Beladung steigt im Falle einer Vorbehandlung von Sickerwasser mit Aktivkohle (Farkas et al., 2005).
- Systematische Untersuchungen zur Sorption von Ammonium an CLI aus Schlammwasser sind nicht bekannt.
- Den bisher durchgeführten Untersuchungen zum Matrixeinfluss ist gemein, dass vorwiegend mit synthetischen ammoniumhaltigen Sorptivlösungen gearbeitet wurde. Eine systematische Untersuchung von Abwasser, z. B. in Form von Sorptionsisothermen oder Sorptionskinetiken, wurden bisher nicht durchgeführt.

Regeneration

- Die homionische Form des CLI besitzt eine höhere Aufnahmekapazität (Huang et al., 2015; Jha und Hayashi, 2009; Vassileva und Voikova, 2009; Lin et al., 2013).
- Homionisches CLI kann schneller Ammonium aufnehmen (Alshameri et al., 2014a; Alshameri et al., 2014b).
- Homionisches CLI hat veränderte Porendurchmesser (größere: Lin et al., 2013; kleinere: Alshameri et al., 2014a).
- Homionisches CLI hat eine größere spezifische Oberfläche (Alshameri et al., 2014a; Lin et al., 2013).

Einfluss der geologischen Herkunft

- CLI aus Lagerstätten in der Slowakei, der Türkei und China sind aufgrund ihrer hohen Aufnahmekapazität für Ammonium geeignet (Guaya et al., 2015; Sarioglu, 2005; Lin et al., 2013).
- Unabhängig von der Herkunft hat CLI eine hohe Affinität für Ammonium.

4.2 Einflüsse auf den Regenerationsvorgang

4.2.1 Überblick

Untersuchungen zur Regeneration von CLI mittels Elution des sorbierten Ammoniums wurden vorwiegend im Rahmen von Säulenversuchen durchgeführt. Im Folgenden soll ein Überblick über Forschungsfragen gegeben werden, die beim derzeitigen Stand der Wissenschaft teilweise beantwortet werden können:

- Welche Methoden sind für die Elution von Ammonium aus CLI geeignet?
- Welchen Einfluss hat der pH-Wert auf den Elutionsvorgang?
- Welchen Einfluss hat die Temperatur auf den Elutionsvorgang?
- Unter welchen Randbedingungen kann eine schnelle Elution erreicht werden?
- Welche Stoffe werden zusammen mit dem Ammonium eluiert?
- Unter welchen Randbedingungen kann eine hohe Zyklenstabilität des CLI erreicht werden?

4.2.2 Biologische Regeneration

Miladinovic und Weatherley (2008) untersuchten CLI-Säulen, in denen sessile nitrifizierende Mikroorganismen angesiedelt waren. Die Bakterien wurden durch eine in der Säule angebrachte Belüftung mit Sauerstoff versorgt, so dass sie das sorbierte oder freie Ammonium nitrifizieren konnten. Miladinovic und Weatherley (2008) stellten fest, dass die Kapazität des CLI durch die darauf angesiedelten Bakterien um bis zu 50 % gesteigert werden kann. Des Weiteren ist die direkte Belüftung in den Säulen effektiver als die Belüftung des Feed-Wassers.

Almutairi und Weatherley (2015) erweiterten die Untersuchungen von Miladinovic und Weatherley (2008) und verwendeten aus unterschiedlichen Membranen bestehende Belüfter. Dabei konnten sie die erhöhte Aufnahmekapazität durch sessile Biomasse in den Ionenaustauschersäulen bestätigen. Jedoch war im Falle der Belüftung mittels Nylonmembranen die Aufnahmekapazität des CLI am geringsten; eine Erklärung konnte hierfür nicht gegeben werden. Membranen aus Perfluortetrafluorethen (PTFE), Polyethersulfon (PES) und Polypropylen (PP) sind zur Belüftung sehr gut geeignet.

Martins et al. (2017) verwendeten für ihre Untersuchungen ein CLI, das zuvor mit Sickerwasser ins Gleichgewicht gebracht worden war. Dieses brachten sie für 72 h in Kontakt mit einer belüfteten nitrifizierenden Bakterienkultur (Inoculum) und ermittelten anschließend die Konzentration von Nitrit, Nitrat und Ammonium in der Lösung. Dabei stellten sie eine verstärkte Bildung von Nitrit, jedoch keine Oxidation dessen zu Nitrat

fest. Ammonium konnte während der gesamten Kontaktzeit nicht in der flüssigen Phase nachgewiesen werden. Martins et al. (2017) schlossen hieraus, dass die nitrifizierenden Bakterien aufgrund von Phosphatmangel inaktiv blieben. Die nitritbildenden Bakterien hingegen konnten das Ammonium vom CLI entnehmen und oxidieren. Das CLI hatte nach der biologischen Regeneration eine um 4,55 % geringere Aufnahmekapazität.

Jung et al. (2004) führten einem SBR (Sequencing Batch Reactor) in jedem Behandlungszyklus (Zyklendauer 12 h) zusätzlich 240 mg L^{-1} CLI-Pulver (d_P < 0,15 mm) zu und verglichen dies mit einem Referenz-SBR ohne CLI. Beide SBR wurden im anoxischen Zustand (2 h) befüllt, an welchen sich eine anaerobe Phase (2 h) anschloss. Dann erfolgte unter aeroben Bedingungen die Durchmischung (6 h). Abschließend wurde der Schlamm sedimentiert (1 h) und der feststofffreie Überstand (33 % des Gesamtvolumens) dekantiert (1 h). Die Ammonium-Stickstoffkapazität der Zeolith-Schlammflocke betrug 6,0–7,4 mg g^{-1}, wohingegen an Belebtschlamm nur 0,4–0,5 mg g_{TS}^{-1} adsorbierten (Nielsen, 1996). Sowohl Referenz als auch CLI-befüllter SBR eliminierten ca. 70 % des zugeführten Gesamtstickstoffs. Um eine biologische Regeneration des beladenen CLI durchzuführen wurde der Zyklus verändert. Zuerst erfolgte eine Belüftung des im vorangegangenen Zyklus beladenen CLI-Schlammgemisches (6 h). Anschließend wurde unter anoxischen Bedingungen der SBR befüllt (2 h), gefolgt von einer anaeroben Phase (1,8 h), einer kurzen Belüftungsphase (0,2 h), dann sedimentiert (1 h) und der Überstand dekantiert (1 h). Bei dieser Betriebsweise wurde eine Steigerung der Stickstoff-Elimination von 70 % auf 82 % erreicht, da in der anoxischen und anaeroben Phase das Ammonium am CLI sorbierte und anschließend in der aeroben Phase desorbiert und nitrifiziert wurde.

Zwar ermöglicht die biologische Regeneration von beladenem CLI nicht die Rückgewinnung von Ammonium, jedoch kann es zur biologischen Aktivität in der Rückgewinnungsanlage kommen und auf diesem Wege Ammonium entfernt werden.

4.2.3 Elution durch unterschiedliche Salzlösungen

Guaya et al. (2015) regenerierten (gewaschenes) Zeolith, das zuvor ins Gleichgewicht mit Ammonium gebracht worden war. Aliquote des beladenen Zeoliths wurden entnommen und jeweils mit Lösungen aus NaOH (1 M), $NaHCO_3$ (0,1 M), Na_2CO_3 (0,1 M) und einem äquimolaren Gemisch (je 0,1 M) aus $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 ins Gleichgewicht gebracht (t = 24 h, 20 g L^{-1} CLI; T = 21 °C) und das hierdurch eluierte Ammonium bestimmt. Der Rücklösungsgrad durch 1 M NaOH lag bei 83 % des am Zeolith sorbierten Ammoniums, während bei Verwendung einer 0,1 M Na_2CO_3-Lösung 92 %

eluiert wurden. Bei Verwendung von 0,1 M $NaHCO_3$ wurden 50 % eluiert; durch Verwendung der äquimolaren Mischung aus $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 wurde ein Rücklösungsgrad von 76 % erreicht. Inwiefern der pH-Wert der verwendeten Lösungen sich auf den Rücklösegrad auswirkt wurde von den Autoren nicht untersucht. Jedoch wurde darauf hingewiesen, dass die Verwendung einer hochkonzentrierten NaOH-Lösung zur teilweisen Dealuminierung des Zeolithgerüstes und damit zur Zerstörung des Materials führen kann. Aufgrund dieser Problematik und des geringen Rücklösungsgrades wurde von Guaya et al. (2015) vorgeschlagen, zu überprüfen, ob das beladene Zeolith direkt auf Bodenflächen ausgebracht werden kann.

Ji et al. (2007) eluierten mit einer 0,2 M $Ca(OH)_2$-Lösung (pH-Wert 11–12, Temperatur 100–110 °C) Ammonium aus einer beladenen CLI-Säule. Sie stellten fest, dass bei diesen hohen pH-Werten das sorbierte Ammonium in Ammoniak umgewandelt und zusätzlich das CLI mit Ca^{2+}-Ionen beladen wurde. Über fünf untersuchte Zyklen blieb die Aufnahmekapazität des CLI konstant, was darauf hinweist, dass das Ammonium vollständig eluiert wurde.

Huang et al. (2015) eluierten Ammonium aus beladenem (modifiziertem und natürlichem) Zeolith mit NaClO in einem labormaßstäblichen SBR-Reaktor. Das im SBR befindliche Zeolith wurde mit Ammonium aus synthetischer Schweinegülle unter Rühren ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde das beladene Zeolith sedimentiert und 800 mL des Überstandes abgelassen. Es verblieben 200 mL der behandelten synthetischen Schweinegülle zusammen mit dem beladenen Zeolith im Reaktor. Diesem Zeolith-Abwasser-Gemisch wurde bei pH-Werten von 5 bis 9 für 10 min Kontaktzeit NaClO (Cl:N-Verhältnis zwischen 6,4 und 8,8) zugegeben. Durch die Natriumionen wurde das Ammonium vom Zeolith eluiert. Das ClO^- reagierte mit dem Ammonium zu elementarem Stickstoff. Dabei erzielten sie die höchste Rücklösung von 99 % des sorbierten Ammoniums bei einem pH-Wert von 7 und einem Cl:N-Verhältnis von 8:1. Auf die mögliche Bildung von Nebenprodukten (z. B. adsorbierbare Chlorkohlenwasserstoffverbindungen) wurde nicht eingegangen.

Leyva-Ramos et al. (2004) regenerierten eine mit Ammonium beladene CLI-Säule mit 1 % NaCl-Lösung bzw. 1 % KCl-Lösung. Während die Regeneration mit NaCl eine erneute Aufnahme von Ammonium in gleicher Höhe erlaubte, wurde die Aufnahme nach der Regeneration mit KCl stark erschwert. Die Säule büßte einen Großteil ihrer Aufnahmekapazität ein, was Leyva-Ramos et al. (2004) auf die höhere Affinität des CLI für K^+ zurückführten (siehe Kapitel 2.1.2).

Über die Elution mit NaCl wird in der Fachliteratur ausgiebig berichtet. Da die vorliegenden Daten einen hohen Detaillierungsgrad aufweisen wird separat auf die einzelnen Einflussfaktoren wie Salz-Konzentration (Kapitel 4.2.5), Kontaktzeit (Kapitel 4.2.7) und pH-Wert (Kapitel 4.2.6) von NaCl-Lösungen und den dabei erzielten Elutionsgraden eingegangen.

4.2.4 Elution durch Säure

Die Regeneration von beladenem CLI mit Säuren war bisher kaum Gegenstand systematischer Untersuchungen. Lediglich Bolan et al. (2003) führten Untersuchungen mit einer 0,5 M HCl-Lösung zur Elution von Ammonium aus beladenem CLI durch. Dabei untersuchten sie über zwölf Zyklen hinweg die Sorptionskapazität und stellten dabei fest, dass die Aufnahmekapazität nur geringfügig abnimmt.

4.2.5 Einfluss der Salz-Konzentration

Rahmani et al. (2004) eluierten Ammonium aus beladenen CLI-Säulen mittels 0,3 M, 0,5 M und 1 M NaCl-Lösung. Die Säulen waren mit 508–558 mg NH_4^+ (27,6–30,3 mmol) beladen. Mit zunehmender Molarität der NaCl-Lösung wurde für eine vollständige Elution des Ammoniums weniger Regenerationslösung benötigt. Es wurden entweder 3,5 L der 1 M NaCl-Lösung, 5,5 L der 0,5 M NaCl-Lösung oder 7,5 L der 0,3 M NaCl-Lösung benötigt, um eine vollständige Elution (95–98 %) zu erzielen. Die Ammoniumkonzentration im Eluat lag bei 100 mg L^{-1} NH_4^+ (Regeneration mit 0,3 M NaCl) bzw. 250 mg L^{-1} (Regeneration mit 1 M NaCl). Zur Regeneration musste ein 127-facher (mit 1 M NaCl-Lösung) bzw. ein 74-facher Überschuss (mit 0,3 M NaCl-Lösung) von Natriumionen im Verhältnis zu sorbierten Ammoniumionen eingesetzt werden.

Karadag et al. (2008) verwendeten zur Elution von Ammonium aus beladenen CLI-Säulen unterschiedlich hoch konzentrierte NaCl-Lösung (10 g L^{-1} und 20 g L^{-1} d. h. 0,17 M Na^+ und 0,34 M Na^+), deren pH-Wert auf 11 mit NaOH eingestellt war. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, dass die Elution anfangs sehr schnell ablief, so dass nach 30 min der Elutionsprozess zum größten Teil abgeschlossen war, was sich auch zu diesem Zeitpunkt in der im Eluat vorliegenden maximalen Ammoniumkonzentration von 1081 mg L^{-1} NH_4^+ bzw. 3035 mg L^{-1} NH_4^+ zeigte. Die vollständige Elution dauerte 23 h bzw. 15 h. Des Weiteren stellten sie fest, dass der Filterdurchbruch in der Beladungsphase anfangs nach 20 h eintrat, nach der ersten Regeneration nach 24 h, dann nach 22 h, 30 h, 31 h und nach der fünften nach 26 h. Die anfängliche Steigerung der Laufzeit führten sie auf den Ersatz der enthaltenen Kationen mit Natrium zurück, d. h. das CLI lag aufgrund der Regeneration in der homionischen Na-Form vor.

Eine äquimolare Elution von Ammonium aus beladenem CLI mit Natriumionen ist offenbar nicht möglich. Ohne eine Änderung des pH-Wertes muss ein sehr hoher Überschuss an Natriumionen im Verhältnis zum sorbierten Ammonium eingesetzt werden.

4.2.6 Einfluss der NaOH-Stoffmenge

Zur Elution von Ammonium aus einer mit kommunalem Abwasser ins Gleichgewicht gebrachten Ionenaustauschersäule, gefüllt mit einem CLI- und MOR-haltigen Zeolith (vorbehandelt mit NaCl zur Überführung des Zeoliths in die Na-Form), verwendeten Zhang et al. (2016) unterschiedliche NaCl- und NaOH-haltige Lösungen. Dabei zeigten die Autoren, dass durch Zugabe von bis zu 0,6 % NaOH (0,15 M) die Elution bei konstanter NaCl-Konzentration verbessert werden kann. Demzufolge konnte die vollständige Regeneration des CLI mittels einer 10 % NaCl-Lösung (0,17 M) in Kombination mit 0,6 % NaOH (beides massebezogen) erreicht werden. Eine höhere NaCl-Konzentration bewirkte keine Steigerung der Regenerationseffizienz. Jedoch hatte das vorbehandelte und in die Na-Form gebrachte Zeolith eine höhere KAK (1,136 mmol g^{-1} N statt 0,815 mmol g^{-1} N), eine größere BET-Oberfläche (50,44 $m^2 g^{-1}$ statt 35,59 $m^2 g^{-1}$) und einen größeren mittleren Porendurchmesser (25,25 nm statt 17,86 nm) als natürliches Zeolith. Demnach ist nach Zhang et al. (2016) die Modifikation mittels NaCl eine gute Methode um die Eigenschaften von Zeolith zu ändern.

Guo et al. (2013) stellten bei ihren Batch-Untersuchungen fest, dass durch Zugabe von NaOH (0,032–0,1 M) bei konstanter NaCl-Konzentration (58,5 g L^{-1}) die Desorptionseffizienz von Ammonium aus beladenem CLI von weniger als 70 % auf 90–95 % zunahm. Darüber hinaus stellten sie fest, dass mit mehr als 20 g L^{-1} NaCl (0,34 M) und 0,1 M NaOH keine Steigerung der Desorptionseffizienz erreicht wurde.

Offenbar ist ab einer bestimmten Menge an Natriumionen keine bessere Elution mehr zu erreichen und die Regeneration wird von anderen Parametern (z. B. der Diffusion der Natriumionen im Gerüstgitter zu den auszutauschenden Ammoniumionen) beeinflusst. Vermutlich kann nur eine begrenzte Menge an Natriumionen in das Gerüstgitter eindringen. Eine höhere Konzentration in der Regenerationslösung hätte demnach keinen Effekt.

Zusammenfassend kann aus den publizierten Ergebnissen geschlossen werden, dass durch eine Anhebung des pH-Wertes der Regenerationslösung ein wesentlich höherer Elutionsgrad erzielt werden kann als bei alleiniger Verwendung von NaCl-Lösung.

4.2.7 Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit

Der Einfluss der Kontaktzeit wurde vorwiegend an CLI-gefüllten Ionenaustauschersäulen untersucht, weshalb Rückschlüsse auf die Elutionskinetik nur indirekt über die Durchflussgeschwindigkeit (BV h^{-1}) der untersuchten Säulen getätigt werden können.

Demir et al. (2002) untersuchten die Auswirkung zweier Durchflussgeschwindigkeiten (16 BV h^{-1} und 25,6 BV h^{-1}) auf die Elution von Ammonium aus beladenen CLI-Säulen unterschiedlicher Korngröße (1,0 mm und 2,0 mm). Sowohl bei der Verwendung von NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 10 g L^{-1} als auch 20 g L^{-1} (0,17 M bzw. 0,34 M), eingestellt auf pH 12,3 mit NaOH, ermittelten Demir et al. (2002) keinen deutlichen Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit auf die Elution. Jedoch hatte die Korngröße des verwendeten CLI einen Einfluss auf das benötigte Volumen an Regenerationslösung bzw. die bei der Elution erreichbare Ammoniumkonzentration. So waren 10 BV der Regenerationslösung (20 g L^{-1} NaCl bei pH 12,6) bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 16 BV h^{-1} zur vollständigen Elution des Ammoniums von feinem CLI (1,0 mm) ausreichend, wohingegen für das grobe CLI (2,0 mm) zwischen 25–35 BV benötigt wurden. Die maximale Ammoniumkonzentration im Eluat lag bei 1250–1500 mg L^{-1}.

Malovanyy et al. (2013) verwendeten zur Elution eine NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 30 g L^{-1}, mit der sie mit einem Durchfluss von 6,7 bis zu 7,8 BV h^{-1} beladene CLI-Säulen regenerierten. Zur vollständigen Elution wurden in den Versuchen zwischen 134 BV und 94,8 BV benötigt. Die Ammoniumkonzentration im Eluat lag bei 36–94 mg L^{-1}. Bei einem höheren Durchfluss wurde weniger Regenerationslösung für eine vollständige Regeneration der CLI-Säule benötigt.

Milán et al. (2011) untersuchten den Einfluss der Salzkonzentration in der Regenerationslösung (2 M bzw. 4 M NaCl-Lösung) und der Durchflussgeschwindigkeit (4 BV h^{-1}, 6 BV h^{-1} und 8 BV h^{-1}) auf die Regeneration von beladenen CLI-Säulen. Bei Verwendung der 2 M NaCl-Lösung konnten sie feststellen, dass ein Elutionsgrad von 60 % mit dem Durchfluss von 4 BV h^{-1} nach 8 h (32 BV) erreicht wurde, wohingegen der gleiche Elutionsgrad bei 6 BV h^{-1} nach 4 h (24 BV) erreicht wurde. Ein Elutionsgrad von 48 % war bei einem Durchfluss von 8 BV h^{-1} nach 12 h (96 BV) erreicht. Demzufolge ist bei einem größeren Durchfluss die Kontaktzeit für die Diffusion der Ionen in die Poren und Kanäle des CLI nicht ausreichend lang genug, so dass ein schlechterer Elutionsgrad erreicht wird. Bei Verwendung der 4 M NaCl-Lösung stellten Milán et al. (2011) einen Elutionsgrad von 60 % nach 1,5 h bei einem Durchfluss von 4 BV h^{-1} (6 BV) fest, wohingegen der gleiche Elutionsgrad nach 0,88 h bei 6 BV h^{-1}

(5,3 BV) und nach 3 h bei 8 BV h^{-1} (24 BV) erreicht wurde. Hierdurch wird die Beeinträchtigung der Diffusion der Ionen in das CLI bei einer hohen Durchströmungsgeschwindigkeit bestätigt. Darüber hinaus zeigte sich, dass sich die höhere Na-Konzentration in der Regenerationslösung positiv auf den zeitlich abhängigen Elutionsgrad auswirkt und zu einer großen Volumeneinsparung auf Seiten der Regenerationslösung führte. Die höchste Ammoniumkonzentration im Regenerat betrug nach 13 min ca. 800 mg L^{-1} NH_4^+ bzw. 4000 mg L^{-1} NH_4^+ (bei 6 BV h^{-1} bzw. 8 BV h^{-1}).

Du et al. (2005) verwendeten für die Elution von Ammonium aus beladenen CLI-Säulen eine 0,5 M NaCl-Lösung mit einem eingestellten pH-Wert von 11–12. Der Durchfluss wurde auf 5 BV h^{-1} bzw. 10 BV h^{-1} eingestellt. Das Konzentrationsmaximum im Eluat war beim größeren Durchfluss geringfügig höher (beide ca. 450 mg L^{-1}) und trat nach 3 BV (statt 4 BV) auf. Insgesamt wurden zwischen 15−20 BV für die vollständige Elution benötigt. Darüber hinaus beobachteten Du et al. (2005) einen niedrigen pH-Wert von 6 im Eluat (Anstieg nach 5 BV), der mit fortgeschrittener Elution auf 12 anstieg. Daraus schlossen Du et al. (2005), dass ein pH-Wert von 12 den Abschluss der Elution mit alkalischer Regenerationslösung aus einer beladenen Säule anzeigt. Der zu Beginn der Regeneration niedrige pH-Wert könnte auch auf die in der Säule enthaltene Sorptivlösung zurückgeführt werden, die zuerst verdrängt wird.

Basierend auf ihren Untersuchungsergebnissen zum Einfluss der Alkalinität (vgl. Kapitel 4.2.6) verwendeten Guo et al. (2013) für ihre Untersuchungen eine alkalische Regenerationslösung (50 g L^{-1} NaCl und 0,1 M NaOH). Mit einem Durchfluss von 2,8 BV h^{-1}, 6,2 BV h^{-1} und 10,4 BV h^{-1} wurde diese durch die beladene CLI-Säule gepumpt. Dabei beobachteten die Autoren nach 1,3 BV das Konzentrationsmaximum von 3000 mg L^{-1} NH_4-N sowohl bei 2,8 BV h^{-1} als auch bei 6,2 BV h^{-1}. Bei einem Durchfluss von 10,4 BV h^{-1} trat ein geringeres Konzentrationsmaximum (2000 mg L^{-1} NH_4-N) nach 2 BV auf. Darüber hinaus stellten die Autoren fest, dass bei einem Durchfluss von 2,8 BV h^{-1} bereits 6 BV für eine vollständige Elution ausreichend waren, bei einem höheren Durchfluss 10,4 BV jedoch notwendig waren.

Aus den publizierten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass eine geringe NaCl-Konzentration (30 g L^{-1}) im Eluat und eine hohe Durchflussgeschwindigkeit (7,8 BV h^{-1}) zu einer besseren Elution, d. h. höherer Ammoniumkonzentration und geringerem benötigten Volumen an Regenerationslösung führt (Malovanyy et al., 2013). Bei höheren NaCl-Konzentrationen (4 M) führte eine höhere Durchflussgeschwindigkeit (6 BV h^{-1}) ebenfalls zu Einsparungen des insgesamt benötigten Volumens an Regenerationslösung. Jedoch wird bei Übersteigen einer gewissen Durchströmungsgeschwindigkeit (bzw. Unterschreiten einer Mindestkontaktzeit, z. B. 8 BV h^{-1}) ein schlechterer Elutionsgrad erreicht (Milán et al., 2011).

Wird eine alkalische Regenerationslösung verwendet, so führt eine höhere Durchflussgeschwindigkeit zu einem geringeren Konzentrationsmaximum. Möglicherweise ändert sich die Viskosität der Regenerationslösung mit zunehmendem pH-Wert oder ungeladener Ammoniak diffundiert schlechter durch das Gerüstgitter. Darüber hinaus wird dann ein größeres Volumen an Regenerationslösung benötigt (Du et al., 2005; Guo et al., 2013).

4.2.8 Einfluss der Temperatur

Umfassende systematische Publikationen zur Auswirkung der Temperatur auf den Elutionsvorgang liegen bislang nicht vor. Lediglich die Arbeit von Montegut et al. (2016) zeigt die Auswirkung der Temperatur über drei Sorptions- und Elutionszyklen von CLI hinweg. Hierfür verwendeten sie eine hochkonzentrierte Ammoniumchlorid-Lösung (0,43 M) die sie bei einem flüssig-fest-Verhältnis von 20 mL g^{-1} bei 25 °C und 40 °C mit dem CLI zur Beladung in Kontakt brachten und bei derselben Temperatur regenerierten (unbekannte Regenerationslösung). Bei 40 °C erreichten sie in allen drei Zyklen eine höhere Beladung als bei 25 °C. Die höchste Beladung des CLI erreichten sie im dritten Zyklus (40 °C) mit 2,7 % (entspricht 27 mg NH_4^+ g^{-1} bzw. 21 mg NH_4-N g^{-1}).

4.2.9 Einfluss der Ausgangsmatrix

Malovanyy et al. (2013) untersuchten die Elution von Ammonium aus beladenem CLI. Hierfür beluden sie das CLI mit Ammonium (40 mg L^{-1} NH_4-N), das in unterschiedlichen synthetischen Sorptivlösungen enthalten war. Diese enthielten entweder ausschließlich Ammonium oder sie waren zusätzlich mit Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Calciumionen (K^+: 6,5 mg L^{-1}; Na^+: 95 mg L^{-1}; Mg^{2+}: 18 mg L^{-1}; Ca^{2+}: 21 mg L^{-1}) aufgestockt und hatten einen geänderten pH-Wert (6,2 bzw. 9,1), um in ihrer Zusammensetzung dem Ablauf aus einem UASB-Reaktor (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) zu entsprechen. Aus dem CLI, das mit Ammonium aus der matrixfreien Lösung beladen wurde, konnten 95 % mit einer NaCl-Lösung (30 g L^{-1}) eluiert werden. Der Elutionsgrad des CLI, das mit Ammonium aus synthetischem Abwasser beladen wurde, lag nur leicht darunter bei 92 % (pH der Sorptivlösung: 9,1) bzw. 88 % (pH der Sorptivlösung: 6,2).

Ellersdorfer (2018) untersuchte die Rückgewinnung von Ammonium aus Schlammwasser, das zuvor an CLI-Austauschersäulen adsorbiert war. Anschließend wurden diese mit einer NaCl-Lösung (150 g L^{-1}, pH 10,5–11) regeneriert. Dadurch wurden 37,8 % des Ammoniums in der Regenerationslösung zurückgewonnen. Aus matrixfreier Sorptivlösung (NH_4Cl) wurden zwischen 34,3–39,5 % des eingesetzten Ammoniums (einfache Beladung bzw. mehrfacher Kontakt des CLI mit frischer Sorptivlösung vor der Regeneration) zurückgewonnen. Bezogen auf das sorbierte Ammonium

(2020–2776 mg) entspricht dies einer Rückgewinnung von 42,9–45,5 % (867–1262 mg).

4.3 Zyklenfestigkeit von CLI

Für eine Verwendung von CLI als Ionenaustauschermaterial ist neben der grundsätzlichen Eignung als Sorbens auch die Zyklenfestigkeit, d. h. der Erhalt der Materialeigenschaften über mehrere aufeinanderfolgende Sorptions- und Elutionsvorgänge von großer Wichtigkeit. Für eine hohe Zyklenfestigkeit ist ausschlaggebend, dass das CLI stabil gegenüber eventuellen Einflüssen von im Abwasser enthaltenen Bestandteilen ist, aber auch nicht durch die Regenerationslösung Schaden nimmt. Ziel sollte es sein, dass das Sorbens über eine möglichst hohe Zyklenzahl eingesetzt werden kann.

In Tab. 4.6 werden die in der Literatur untersuchten Randbedingungen und dabei erreichten Zyklenfestigkeiten bei der Sorption aus matrixfreier Lösung aufgeführt. Die untersuchten Sorptivlösungen hatten eine Ausgangskonzentration von 15,5–120 mg L^{-1} NH_4-N. Die Regeneration erfolgte mit unterschiedlich stark konzentrierten NaCl-Lösungen. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen von Demir et al. (2002), die zusätzlich den pH-Wert auf 12,3 mit NaOH einstellten. Auffällig ist, dass die Autoren, die auf eine pH-Wert-Einstellung der Regenerationslösung verzichteten, einen unterschiedlich stark ausgeprägten Rückgang der Aufnahmekapazität bzw. der Laufzeit der Austauschersäule in den bis zu sechs untersuchten Zyklen beobachteten. Widiastuti et al. (2011) verzeichneten einen starken Rückgang der Aufnahmekapazität, ausgehend von 4,49 mg g^{-1} zu Beginn auf 3,72 mg g^{-1} nach der zweiten Regeneration. Einen vergleichbar hohen Rückgang der Beladung, ausgehend von 5,63 mg g^{-1} zu Beginn auf 4,51 mg g^{-1} nach der zweiten Regeneration stellten Alshameri et al. (2014b) ebenfalls fest. Nach fünf Zyklen stellten sie nur noch eine Beladung von 3,11 mg g^{-1} fest, was ungefähr der Hälfte der ursprünglichen Beladung entsprach.

Vermutlich werden bei der alkalischen Regeneration die Poren des CLI weniger stark geweitet. Infolge dessen wird das Gerüstgitter weniger beansprucht und behält seine Aufnahmekapazität. Bei der Verwendung von Salzlösungen hingegen wird das Gerüstgitter stärker geweitet und stärker beansprucht wodurch die Aufnahmekapazität zurückgeht.

In Tab. 4.7 werden die in der Literatur untersuchten Randbedingungen und dabei erreichten Zyklenfestigkeiten bei der Sorption aus unterschiedlichen Sorptivmatrices aufgeführt. Auffällig ist, dass zur Regeneration vorwiegend unterschiedlich konzentrierte NaCl-Lösungen eingesetzt wurden, deren pH-Wert zwischen 10 und 12,7 lag. Ledig-

lich Huang et al. (2015) setzten NaOCl-Lösung bei pH 7 ein. Dabei erzielten die Autoren unterschiedliche Ergebnisse. So berichtete Sarioglu (2005) von einem Verlust von über 31 % der Aufnahmekapazität nach der ersten Regeneration. Ferner berichteten Huang et al. (2015) von einem Rückgang der Regenerationseffizienz, allerdings nur wenn synthetische Schweinegülle als Sorptivlösung eingesetzt wird. Ji et al. (2007) stellten keine Veränderung der Aufnahmekapazität des CLI fest. Auch Guo et al. (2013) berichteten, dass die Beladung des CLI in den untersuchten Zyklen nahezu konstant zwischen 9,1 mg g^{-1} und 9,6 mg g^{-1} blieb, jedoch die Säule nach sieben Zyklen eine Masse von 3 % des CLI verloren hatte.

Darüber hinaus berichteten Turan und Celik (2003), Karadag et al. (2008) und Ye et al. (2015), dass die Laufzeit der Austauschersäule bzw. die Beladung über mehrere Zyklen hinweg zunahm.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in allen Studien bisher nur eine geringe Anzahl an Zyklen untersucht wurde, bei der sich zeigte, dass die Aufnahmekapazität mit zunehmender Zyklenzahl abnimmt oder konstant bleibt. Auffällig ist, dass bei der Verwendung von synthetischen Sorptivlösungen und der Regeneration mit NaCl ohne pH-Wert-Einstellung es zu einer Abnahme der Aufnahmekapazität bzw. der Laufzeit kommt. Möglicherweise kann dies auf den sauren pH-Wert der synthetischen Lösungen zurückgeführt werden, durch den es bei der Sorption zu einer Beschädigung des Gerüstgitters des CLI kommt. Wird natürliches CLI eingesetzt, so steigt die Aufnahmekapazität nach der ersten Regeneration, da es in seine homionische Form als Na-CLI überführt wird.

Generell wird von den Autoren vermutet, dass in der Sorptivlösung enthaltene Kationen sich permanent ins Gerüstgitter einlagern und diese so die Aufnahmekapazität vermindern können.

Tab. 4.6: Zyklenfestigkeit von CLI nach der Sorption von Ammonium aus matrixfreier Lösung und anschließender Regeneration.

Matrix	Regenerations-lösung	pH [–]	Bewertung	Start	Nach Regeneration					Quelle
					1.	2.	3.	4.	5.	
Matrixfreie Lösung	1 % NaCl-Lösung (0,17 M)	k. A.	Adsorbierte Beladung / Desorbierte Beladung [mg g^{-1}]	4,49 / 4,27	4,01 / 3,86	3,72 / 3,57				Widi-astuti et al. (2011)
Matrixfreie Lösung	2 M bzw. 4 M NaCl	k. A.	Änderung der Laufzeit im Vergleich zum CLI Original			−2 h	−4 h		−6 h	Milán et al. (2011)
Matrixfreie Lösung	1 M NaCl Batch, 30 min, 70°C, 100 g L^{-1} CLI	k. A.	Beladung [mg g^{-1}]	5,63	5,03	4,51	3,78	3,11		Alsh-ameri et al. (2014b)
Matrixfreie Lösung	10 g L^{-1} (0,17 M) bzw. 20 g L^{-1} (0,34 M) NaCl	12,3[a)]	Aufnahmekapazität	Keine Veränderung über 4 Zyklen (5 Sorptions- und 4 Regenerationsphasen) festgestellt						Demir et al. (2002)

[a)] eingestellt mit NaOH

Tab. *4.7: Zyklenfestigkeit von CLI nach der Sorption von Ammonium aus unterschiedlichen Matrices und anschließender Regeneration.*

Matrix	Regenerations-lösung	pH [–]	Bewertung	Start	nach Regeneration					Quelle
					1.	2.	3.	4.	5.	
Ammoniumhaltiges Trinkwasser	30 g L^{-1} (0,54 M) NaCl 1,5 g L^{-1} (0,04 M) NaOH	11,5	$c\ c_0^{-1}$ nach 23 h Betriebsdauer	0,35	0,06	0,02	0,14	–	–	Turan und Celik (2003)
Kläranlagenablauf	1 M NaCl	10	Aufnahmekapazität		−31%	–	–	–	–	Sarioglu (2005)
Synthetisches Abwasser	0,2 M $Ca(OH)_2$ (100–110 °C)	11–12	Aufnahmekapazität	Keine Änderung						Ji et al. (2007)
Verdünntes Sickerwasser	10 g L^{-1} (0,17 M) bzw. 20 g L^{-1} (0,34 M) NaCl	11	Laufzeit bis Durchbruch	20 h	24 h	22 h	30 h	31 h	26 h	Karadag et al. (2008)
Synthetisches Abwasser	0,1 M (NaCl + NaOH)	12,7	Beladung	9,1–9,4 mg g^{-1}				–	–	Guo et al. (2013)
Sickerwasser	1,5 g L^{-1} (0,03 M) NaCl	12	Beladung	6,02	6,19–6,44 mg g^{-1}			–	–	Ye et al. (2015)
Matrixfreie Lösung bzw. Synthetische Schweinegülle	NaOCl (Cl:N = 8), t = 10 min	7	Regenerationseffizienz	92,5 % bei matrixfreier Lösung 93,8–84,1% abfallend bei syn. Gülle						Huang et al. (2015)

4.4 Weitere eluierte Stoffe

4.4.1 Elution von Kalium

Guo et al. (2013) untersuchten die simultane Elution von Kalium und Ammonium aus beladenem CLI. Das CLI wurde vorab mit Ammonium und Kalium aus synthetischem Abwasser (270 mg L^{-1} NH_4-N, 220–230 mg L^{-1} K^+, $NH_4^+/K^+ \approx 2{,}6$) beladen. Die Erhöhung des pH-Wertes (vgl. Kapitel 4.2.6) hatte keinen Einfluss auf die Elution von Kalium. Jedoch wurde mit zunehmender NaCl-Konzentration in der Regenerationslösung mehr Kalium eluiert. So wurden mit 9,3 g L^{-1} NaCl maximal 1000 mg L^{-1} K^+ eluiert; eine Steigerung der NaCl-Konzentration um den Faktor 10 auf 93 g L^{-1} führte zu einer Kaliumkonzentration von über 4000 mg L^{-1} K^+ im Eluat. Guo et al. (2013) stellten darüber hinaus fest, dass die Elution von Kalium nicht vollständig erfolgt. Sie führten dies auf die höhere Affinität des CLI für Kaliumionen als für Natriumionen zurück (vgl. Kapitel 2.1.2).

Sprynskyy et al. (2005) berichteten, dass während der Sorption von Ammonium an homionischem CLI (vorbeladen mit Na^+) unterschiedliche Kationen eluiert wurden. So wurden zuerst Natriumionen eluiert. Mit zunehmender Sorption von Ammonium wurden Calcium und letztendlich Kaliumionen eluiert.

Durch die Aufnahme von Kalium durch CLI werden Sorptionsplätze belegt und die Aufnahmekapazität für Ammonium vermindert. Aufgrund der höheren Affinität von CLI für Kalium wird bei der Regeneration ein großer Überschuss an Natriumionen benötigt, um Kalium wieder zu eluieren. Kalium ist oft ein Bestandteil von Düngemitteln. Wenngleich es in Konkurrenz zur Sorption von Ammonium steht, so wird es nicht als Nachteil angesehen, wenn im Eluat Kalium vorhanden ist.

Calcium hingegen kann in Gegenwart mit bestimmten Anionen, z. B. Sulfat, zu Ausfällungen führen. Inwiefern diese für die technische Umsetzung des Rückgewinnungsprozesses relevant sind, muss noch untersucht werden.

4.4.2 Elution von Phosphat

Guaya et al. (2015) verwendeten ein modifiziertes CLI zur simultanen Sorption und Elution von Ammonium und Phosphat. Dieses hatte eine Aufnahmekapazität von 7,0 mg Phosphat und 30 mg Ammonium je g Sorbens. Mittels Ionentausch konnten Phosphat 50-fach und Ammonium 120-fach im Verhältnis zur originalen Sorptivlösung im Eluat aufkonzentriert werden. Jedoch beobachteten sie eine Abnahme der Aufnahmekapazität bei mehrfacher Verwendung, die darauf hindeutet, dass dieses Material

nicht stabil genug für eine dauerhafte Anwendung ist. Daher schlugen Guaya et al. (2016) vor, das beladene Sorbens als Bodenhilfsmittel direkt auszubringen.

Weitere Berichte über die simultane Rückgewinnung von negativ geladenem Phosphat und positiv geladenem Ammonium mittels Ionenaustausch an CLI liegen derzeit nicht vor. Ein Übertrag von Phosphat wird nicht als Nachteil gesehen, da Phosphat ebenfalls ein Bestandteil von Düngemitteln ist.

4.4.3 Elution von Schwermetallen

Berichte über die simultane Elution von Schwermetallen bei der Regeneration von CLI, das mit Ammonium beladen ist, sind nicht bekannt. Einerseits besitzt CLI eine hohe Selektivität für Alkali- und Erdalkaliionen, andererseits sind in natürlichem CLI Schwermetalle nur in geringen Konzentrationen enthalten. Hiervon ausgehend ist eine Verunreinigung des Eluats mit Schwermetallen eher von geringer Wahrscheinlichkeit.

4.5 Behandlung und Verwertung des Eluats

Markou et al. (2014) nutzten zur Elution von Ammonium aus beladenem CLI ein Nährmedium für die Kultivierung von Algen (Zarrouks Medium). Das Zeolith wurde zuerst mit Ammonium aus synthetischem bzw. realem Abwasser (anaerob behandeltes Abwasser einer Hühnerfarm) beladen, gewaschen und anschließend mit der Nährstofflösung in Kontakt gebracht. Dabei stellten die Autoren fest, dass innerhalb von 15 min 50 % und nach 120 min 80 % des ursprünglich im Zeolith sorbierten Ammoniums in das Nährmedium eluierten. Dies führten sie auf die hohe Konzentration von Natrium- und Kaliumionen in der Nährlösung zurück, die für einen schnellen Ionenaustausch verantwortlich waren. Mit dem Nährmedium wurden Algen der Spezies *Arthrospira platensis* erfolgreich kultiviert. Hieraus schlossen die Autoren, dass der prinzipielle Nachweis erbracht ist, dass Ammonium indirekt über Ionenaustausch an Zeolith aus Abwasser entfernt und zur Kultivierung von Algen genutzt werden kann.

Du et al. (2005) eluierten Ammonium von einer CLI-Säule mit einer 0,5 M NaCl-Lösung bei einem pH-Wert zwischen 11 und 12. Aufgrund des bereits hohen pH-Wertes des Eluats wendeten sie eine Luft-Strippung nach weiterer Zugabe einer unbekannten Menge Natriumcarbonat zur Effizienzsteigerung an. Nach 10 h (unbekannter Luft-Volumenstrom) verzeichneten Du et al. (2005) die Entfernung von über 99 % des im Eluat enthaltenen Ammoniums und eine Restkonzentration von weniger als 0,5 mg L^{-1} NH_4-N. Die weitere Verwendung bzw. Behandlung des gestrippten Ammoniaks gaben sie nicht an.

Rahmani et al. (2009) behandelten die ammoniumhaltige Regenerationslösung ebenfalls mit einer Luftstrippung. Bei einem pH-Wert von 11 und einer Konzentration von 339 mg L^{-1} NH_4-N in der Regenerationslösung konnten sie so nahezu vollständig das Ammonium aus der Regenerationslösung nach 16 h entfernen und diese weiterverwenden. Mit geringerem pH-Wert bzw. geringerer Ammoniumkonzentration wird diese Behandlungstechnik jedoch ineffizient.

Ellersdorfer (2018) untersuchte die Rückgewinnung von Ammonium aus NH_4Cl-Lösung (2300 mg L^{-1} NH_4-N) mittels Sorption an CLI-Austauschersäulen und Strippung der alkalischen Regenerationslösung (150 g L^{-1} NaCl, pH 10,5–11). Mit dem Verfahren wurden 39,9 % des eingesetzten Ammoniums (4586 mg) zurückgewonnen. Aus der Sorptivlösung wurden 38,5 % (1764 mg) nicht entfernt. Mit 27,6 % verblieb der größte Anteil des zurückgewonnenen Ammoniums in der Regenerationslösung (1267 mg) und 12,3 % wurden gestrippt (563 mg). Weitere 21,6 % des entnommenen Ammoniums verblieben nach der Regeneration am CLI (992 mg). Ohne Strippung konnten zwischen 34,3–39,5 % des eingesetzten Ammoniums zurückgewonnen werden. Im Gegensatz zu Rahmani et al. (2009) (nahezu vollständige Strippung) wurden nur 12,3 % des Ammoniums über die Strippung zurückgewonnen, was vermutlich auf die kürzere Kontaktzeit von 90 min (statt 16 h) zurückgeführt werden kann.

Liberti et al. (2001) berichteten über den in den 1980er Jahren entwickelten REM NUT-Prozess, bei welchem Ammonium und Phosphat aus niedrig konzentrierten Abwässern durch Ionenaustausch an CLI bzw. einem organischen Ionenaustauscher aufkonzentriert und durch Regeneration mit NaCl eluiert werden. Die Eluate wurden gemischt und auf pH 9 eingestellt um eventuell entnommene Schwermetalle zu fällen. Anschließend wurde $MgCl_2$ zugegeben und Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) ausgefällt. Dieses Verfahren erlaubt die Rückgewinnung von sowohl Ammonium als auch Phosphat und Verwertung der Nährstoffe zur gezielten Herstellung eines Düngemittels mit hohem Phosphor-Anteil.

Das bei der Regeneration anfallende Eluat kann, sofern die Zusammensetzung auf die Anwendung abgestimmt ist, direkt als Nährmedium eingesetzt werden oder MAP ausgefällt werden. Andererseits bietet sich die Entfernung des im alkalischen Eluat enthaltenen Ammoniums über eine Strippung mit anschließender Verwendung des Ammoniaks an. Allerdings erfordern solche Verfahren die Zugabe von Chemikalien (z. B. $MgCl_2$) bzw. eine aufwändige Anlagentechnik sowie einen hohen Energieeinsatz bei der Strippung (siehe Kapitel 3.2).

4.6 Zusammenfassung der Einflüsse auf die Elution

Biologische Regeneration

- Sessile Bakterien auf dem CLI können sorbiertes Ammonium unter aeroben Bedingungen zu Nitrat umwandeln. Es wird sowohl von einer geringen Beeinträchtigung der Aufnahmekapazität (−4,55 %; Martins et al., 2017) als auch von einer Steigerung um 50 % (Miladinovic und Weatherley, 2008) berichtet.

Elution durch Säure

- Mittels HCl kann beladenes CLI ebenfalls regeneriert werden (Bolan et al., 2003).

Unterschiedliche Salzlösungen

- Natrium- und calciumhaltige Regenerationslösungen sind gut für die Elution geeignet (Guaya et al., 2015; Ji et al., 2007).
- Mittels NaClO kann Ammonium eluiert und in elementaren Stickstoff umgewandelt werden (Huang et al., 2015).

Einfluss der Salz-Konzentration

- Ein höherer Salz-Gehalt (bis zu 1 M NaCl) führt zu einer höheren Ammoniumkonzentration im Eluat und einer schnelleren Regeneration des CLI (Karadag et al., 2008; Rahmani et al., 2004).

Einfluss des pH-Wertes

- Der pH-Wert hat einen großen Einfluss auf die erzielbare Elution (Zhang et al., 2016; Guo et al., 2013). Mit der Kombination aus 10 % NaCl mit 0,6 % NaOH bzw. 20 g L^{-1} NaCl mit 0,1 M NaOH wird ein hoher Elutionsgrad erreicht.

Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit (Kontaktzeit)

- Eine Auswirkung der Durchflussgeschwindigkeit bei Verwendung niedrig konzentrierter NaCl-Lösungen (10–20 g L^{-1}) kann nicht festgestellt werden (Demir et al., 2002). Eine Konzentration von 30 g L^{-1} ermöglicht eine höhere Durchflussgeschwindigkeit und eine höhere Ammoniumkonzentration im Eluat.
- Eine zu hohe Durchflussgeschwindigkeit kann – auch bei hohen Salzkonzentrationen (2 M und 4 M NaCl) – zu einer schlechteren Elution führen. Grund hierfür ist die Beeinträchtigung der Diffusion durch eine zu hohe Durchströmungsgeschwindigkeit (Milán et al., 2011).

- Bei Verwendung von alkalischer Regenerationslösung führt eine größere Durchflussgeschwindigkeit zu einem schneller auftretenden und höheren Konzentrationsmaximum (Du et al., 2005). Es wird jedoch insgesamt mehr Regenerationslösung benötigt (Guo et al., 2013).

Einfluss der Temperatur

- Eine höhere Temperatur führt zu einer höheren Beladung nach drei Austauschzyklen (Montegut et al., 2016).

Einfluss der Ausgangsmatrix

- Aus CLI, das mit Ammonium aus einer matrixfreien Lösung ins Gleichgewicht gebracht wurde, kann 95 % wieder eluiert werden; wird synthetisches Abwasser verwendet (pH 9,1 und pH 6,2) sinkt die Elution auf 92 % bzw. 88 % ab (Malovanyy et al., 2013).

Zyklenfestigkeit

- Teile des CLI gehen z. B. durch mechanische Belastung oder Abrieb verloren. Es werden Verluste von 3 % (Guo et al., 2013) nach sieben Zyklen berichtet.
- Über die Auswirkung der mehrfachen Verwendung auf die Aufnahmekapazität des CLI wird widersprüchliches berichtet. Diese kann zunehmen (Karadag et al., 2008; Ye et al., 2015; Demir et al., 2002), konstant bleiben (Ji et al., 2007; Huang et al., 2015) oder abnehmen (Sarioglu, 2005; Widiastuti et al., 2011; Alshameri et al., 2014b; Huang et al., 2015).

Mögliche Verwendung des Eluats

- Das Eluat kann entweder als Kulturmedium verwendet werden (Markou et al., 2014) oder es kann über Luftstrippung und Anhebung des pH-Wertes das gelöste Ammoniakgas aus der Regenerationslösung entfernt werden (Ellersdorfer, 2018, Rahmani et al., 2009; Du et al., 2005).
- Ammonium kann mit Phosphat (ebenfalls aus Abwasser) und Magnesium im geeigneten Mischungsverhältnis als MAP ausgefällt werden (Liberti et al., 2001).

4.7 Forschungsbedarf

Aus den publizierten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass CLI ein selektiv wirkendes Sorbens ist, mit dem Ammonium gezielt aus Abwasser entnommen werden kann. Allerdings ist unklar, welche Sorptionseigenschaften von CLI beim Kontakt mit

einer komplexen Abwassermatrix wie z. B. Schlammwasser zu erwarten sind. Systematische Untersuchungen des Einflusses der Matrix des Vielstoffgemisches Schlammwasser auf die Sorption fanden bisher nicht statt. Darüber hinaus besteht über die gesamte Prozesskette der Ammoniumrückgewinnung durch Ionenaustausch an Zeolith hinweg Forschungsbedarf bezüglich der im Folgenden aufgeführten Fragestellungen:

Sorption

- Gibt es abhängig von der Lagerstätte unterschiedliche Sorptionseigenschaften von CLI?
- Welchen Einfluss hat der pH-Wert auf die Sorption von Ammonium aus hochkonzentrierten matrixfreien Lösungen bzw. aus der komplexen Matrix des Vielstoffgemisches Schlammwasser und wie verändert sich der pH-Wert während des Sorptionsvorganges?
- Welche Gleichgewichtsbeladung kann bei der Sorption aus hochkonzentrierten matrixfreien Lösungen und Schlammwasser erreicht werden?
- Welche Kontaktzeit wird vom CLI benötigt um den Gleichgewichtszustand zu erreichen und welchen Einfluss übt die Abwassermatrix des Schlammwassers darauf aus?
- Welchen Einfluss hat die Temperatur auf die Gleichgewichtslage und die Sorptionskinetik sowohl bei hochkonzentrierter matrixfreier Lösung als auch bei Schlammwasser?
- Welchen Einfluss hat die Dosierung auf die Sorptionskinetik?
- Kann die Beladung eines vorbeladenen Sorbens erhöht werden und welchen Einfluss hat die Vorbeladung des Sorbens auf die Sorptionskinetik?
- Sind die in Versuchen ohne Matrix erzielten Ergebnisse auf komplexe Lösungen wie Schlammwasser übertragbar?

Regeneration

- Welches Regenerationsmittel bzw. welche Kombination aus Regenerationsmitteln ist geeignet um eine stöchiometrische Ammoniumsulfatlösung zu erhalten?
- Welche Ammoniumkonzentration wird im Eluat erreicht?
- Welchen Einfluss hat die Kontaktzeit auf die Regeneration?
- Welchen Einfluss hat die Temperatur auf die Regeneration?

- Welchen Einfluss hat die Regeneration auf die elementare Zusammensetzung des CLI?

Zyklenfestigkeit

- Welchen Einfluss hat das Spülen des beladenen CLI vor der Regeneration?
- Welche Ammoniumkonzentration wird in einer stöchiometrischen ASL erreicht?
- Unter welchen Bedingungen ändert sich die Aufnahmekapazität des CLI durch die Regeneration?
- Wie oft und welcher Anteil des CLI muss ausgetauscht werden um eine gleichmäßige Ammoniumrückgewinnung zu erreichen?
- Kann Ammonium in der Regenerationslösung aufkonzentriert werden (Regeneration mit geringer Zeolith-Dosierung und Verwendung derselben Regenerationslösung über viele Zyklen hinweg)?
- Wie viel Ammonium wird zurückgewonnen und wie viel geht verloren?
- Wie verändert sich das CLI bei Verwendung über viele Zyklen hinweg?

Gesamtprozess

- Welche Mengen an Stoffen müssen je zu entfernendes kg Ammonium eingesetzt werden?
- Welche Erkenntnisse lassen sich aus den Ergebnissen der Untersuchungen für die Bemessung von Anlagen zur Ammoniumrückgewinnung mittels CLI ableiten?

5 Versuchsaufbau und Versuchsmethodik

5.1 Versuchsübersicht

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen die in Kapitel 4.7 beschriebenen Forschungsfragen zu beantworten und weitergehende Daten zur Sorption sowie Elution von Ammonium und weiteren Abwasserinhaltsstoffen an feingemahlenem Zeolith zu liefern. Durch die Verwendung von feingemahlenem Sorbens (d_P = 0–20 µm bzw. d_P = 0–200 µm) wird eine möglichst hohe spezifische Oberfläche erzielt und der negative Einfluss von Randbedingungen wie z. B. der Korngröße gering gehalten (kleinere Partikel haben eine höhere Aufnahmekapazität q_e als große (Malekian et al., 2011) bzw. (Huang et al., 2010); die Sorptionsgeschwindigkeit k_2 ist bei kleinen Partikeln größer (Erdoğan und Ülkü, 2011; Huang et al., 2010), d. h. das Sorbens befindet sich schneller im Gleichgewicht; kleinere Partikel haben kürzere intrapartikuläre Diffusionswege (Erdoğan und Ülkü, 2011)).

Alle Untersuchungen wurden sowohl mit realem Schlammwasser als auch mit matrixfreier ammoniumhaltiger Lösung, bei der das Sorptionsverhalten nicht durch andere Kationen gestört wurde, durchgeführt. Für die Regenerationsversuche wurde ein klinoptilolithhaltiges Sorbens verwendet, das zuvor mit Ammonium aus der matrixfreien Lösung oder Schlammwasser beladen worden war.

Nachfolgend sind in Tab. 5.1 bis Tab. 5.4 die Untersuchungsziele sowie die hierfür variierten Parameter aufgeführt.

Tab. 5.1 stellt die variierten Parameter der jeweiligen Untersuchungen zur Ermittlung eines geeigneten Sorbens gegenüber. Hierfür wurde bei den Untersuchungen stets ein Parameter variiert und die Auswirkung auf die Sorption von Ammonium durch die drei Sorbentien CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 untersucht.

Für die Untersuchungen wurde ein großer pH-Wertebereich von 2 bis 12 gewählt, da in der Literatur von Sorptionsmaxima bei pH-Werten von 4 (Sarioglu, 2005) bis 9 (Li et al., 2011 und Guo et al., 2008) berichtet wurden.

Im Fall der isothermen Sorption wurde die Variation der Sorbenskonzentration bei drei unterschiedlichen Temperaturen der Sorptivlösung untersucht. Zudem wurde eine lange Kontaktzeit von 20 h gewählt, da hierdurch eine hohe Gleichgewichtsbeladung des Sorbens ohne Einschränkungen durch z. B. die Sorptionsgeschwindigkeit erreicht wird. Vorversuche zeigten, dass bis zu einer Sorbenskonzentration von 240 g L^{-1} eine vollständige Durchmischung mit Magnetrührern erzielt werden konnte.

Es wurde eine Kontaktzeit von 5–180 min untersucht, da einerseits eine schnelle Sorption des Ammoniums zu erwarten war (Erdoğan und Ülkü, 2011), andererseits aber von Guo et al. (2008) berichtet wird, dass bei einer Temperatur von 1,5 °C das Sorptionsgleichgewicht erst nach 120 min erreicht wird.

Tab. 5.1: Übersicht über die Parametervariationen zur Ermittlung eines geeigneten Sorbens (variierte Parameter sind fett dargestellt).

Kapitel	Untersuchungsziel	Parameter			
		pH	Kontakt-zeit	Tem-peratur	Sorbens-konzentration
6.1.2	Kationenaustausch-kapazität	arbiträr	3·30 min	295 K	11 g L^{-1}
6.1.3	Isoelektrisches Gleich-gewicht und pH-abhän-gige Elimination	**2–12**	20 h	295 K	0,1 g_{CLI} $(mg_{NH4\text{-}N})^{-1}$
6.1.4/ 6.1.5	Isotherme Sorption/ Thermodynamische Eigenschaften	arbiträr (5,3)	20 h	**295 K–307 K**	**10 g L^{-1}–240 g L^{-1}**
6.1.6	Einfluss der Kontaktzeit	arbiträr (5,3)	**5–180 min**	295 K	0,1 g_{CLI} $(mg_{NH4\text{-}N})^{-1}$

Sorbentien: CCP 20, Micro 200, EcoZeo 20; Sorptivlösung: NH_4Cl (c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N)

Nach der Auswahl eines Sorbens für die weiteren Untersuchungen wurde der Einfluss der Probenmatrix auf den Sorptionsvorgang von Ammonium durch CCP 20 untersucht. Die untersuchten Parameter sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Hierfür wurden dieselben Parameter wie in Tab. 5.1 variiert und um eine tiefergehende Untersuchung der Kontaktzeit erweitert. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit matrixfreier Sorptivlösung aus Kapitel 6.1.6 (Sorbens CCP 20, Kontaktzeit 5–180 min, T = 295 K, m_S = 0,1 g_{CLI} $(mg_{NH4\text{-}N})^{-1}$) werden in Kapitel 6.2.5, Kapitel 6.2.6 und Kapitel 6.2.7 erneut gezeigt und ergänzt.

Tab. 5.2: Übersicht über die Parametervariationen zur Ermittlung des Einflusses der Probenmatrix auf den Sorptionsvorgang (variierte Parameter sind fett dargestellt).

Kapitel	Untersuchungsziel	Parameter			
		pH	Kontakt-zeit	Tem-peratur	Sorbens-konzentration
6.2.2	Isoelektrisches Gleichgewicht und pH-abhängige Elimination	**2–12**	20 h	295 K	0,1 g_{CLI} $(mg_{NH4\text{-}N})^{-1}$
6.2.3/ 6.2.4	Isotherme Sorption/ Thermodynamische Eigenschaften	arbiträr	20 h	**295 K–307 K**	**10 g L^{-1}–240 g L^{-1}**
6.2.5	Einfluss der spezifischen Sorbensgabe auf die Kontaktzeit	arbiträr	5–180 min	295 K	**0,05–0,2 g_{CLI} $(mg_{NH4\text{-}N})^{-1}$**
6.2.6	Einfluss der Temperatur auf die Kontaktzeit	arbiträr	5–180 min	**295 K–307 K**	0,1 g_{CLI} $(mg_{NH4\text{-}N})^{-1}$
6.2.7	Einfluss der teilweisen (Sorbens-)Vorbeladung auf die Kontaktzeit	arbiträr	5–180 min	307 K	0,1 g_{CLI} $(mg_{NH4\text{-}N})^{-1}$ ***(q_0–q_2)***

Sorbens: CCP 20; Sorptivlösung: NH_4Cl (c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N), arbiträrer pH-Wert 5,3 und Schlammwasser (SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N, arbiträrer pH-Wert 7,8; SW_2: c_0 = 718–914 mg L^{-1} NH_4-N, arbiträrer pH-Wert 8,0)

In Tab. 5.3 ist eine Übersicht über die variierten Parameter der Untersuchungen zur Regeneration aufgeführt. Die Parameter wurden gewählt, da hierzu keine Ergebnisse in der Literatur bekannt sind (vgl. Kapitel 4.2).

Tab. 5.3: Übersicht über die Parametervariationen zur Ermittlung von deren Einfluss auf die Regeneration (variierte Parameter sind fett dargestellt).

Kapitel	Untersuchungsziel	Parameter		
		Beladung	Matrix	Vorbehandlung
6.3.2	Einfluss der Beladungshöhe	**7,5–18 mg g^{-1}**	NH_4Cl, SW_2	trocknen
6.3.3	Einfluss der Regeneration auf die Zusammensetzung von CCP 20	**7,5–18 mg g^{-1}**	NH_4Cl, SW_2	trocknen
6.3.4	Einfluss der Probenmatrix	8,1–8,5 mg g^{-1}	**NH_4Cl, SW_1, SW_2**	trocknen
6.3.5	Einfluss der Restfeuchte	8,3 mg g^{-1}	NH_4Cl, SW_2	**trocknen, feucht (gespült)**

(t = 10 min, NaOH-Aufwand wurde in allen Versuchen varriiert (0,0–2,14 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$)

In Tab. 5.4 ist eine Übersicht über die variierten Parameter bei der Untersuchung der Zyklenfestigkeit von CCP 20 aufgeführt.

Tab. 5.4: Übersicht über die Parametervariationen bei der Untersuchung der Zyklenfestigkeit (variierte Parameter sind fett dargestellt).

Kapitel	Untersuchungsziel	Parameter		
		Massenanteil[a)]	Spülen nach der Sorptionsphase	Regenerationslösung pro Zyklus
6.4.2	Einfluss des Spülvorganges	284 g kg^{-1}	**Ja/Nein**	frisch
6.4.3	Anreicherung von Ammonium in der Regenerationslösung	38 g kg^{-1} bzw. 284 g kg^{-1}	Ja	**Wiederverwendet**
6.4.4	Verwendung von frischer Regenerationslösung	284 g kg^{-1}	Ja	**frisch**

[a)] Massenanteil = m_{CLI} $(m_{CLI} + m_R)^{-1}$.

5.2 Charakterisierung der untersuchten Schlammwässer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Schlammwässer mit hohen Konzentrationen an Ammonium-Stickstoff untersucht. Es handelte sich hierbei um Filtratwasser aus der Entwässerung von anaerob stabilisierten Klärschlämmen. Die Schlammwässer wurden den Kläranlagen Offenburg (SW_1) und Sindelfingen (SW_2) entnommen. Die Kläranlage Offenburg behandelt vorwiegend kommunales häusliches Abwasser im Belebtschlammverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation. Zur Phosphatfällung wird Eisenchloridsulfat eingesetzt. Vor der Entwässerung wird der ausgefaulte Faulschlamm statisch eingedickt. Anschließend wird der voreingedickte Faulschlamm mittels einer Kammerfilterpresse entwässert. Für die Untersuchungen wurde aus dem Ablauf der Kammerfilterpresse das Schlammwasser entnommen. Die Behandlung des Schlammwassers erfolgt im Hauptstrom der Kläranlage. Die Kläranlage Sindelfingen weist einen hohen industriellen Anteil im Abwasser durch Indirekteinleiter auf. Die Behandlung des Abwassers erfolgt über Tropfkörper und eine nachgeschaltete Denitrifikation. Als Fällmittel zur Phosphatelimination wird eine Mischung aus Aluminium- und Eisensalzen eingesetzt. Vor der anaeroben Faulung wird der Schlamm statisch eingedickt. Nach der Faulung wird der Faulschlamm mit einer Kammerfilterpresse entwässert. Für die Untersuchungen wurde Schlammwasser aus dem Ablauf der Kammerfilterpresse entnommen. Das Schlammwasser wird ebenfalls im Hauptstrom der Kläranlage behandelt. Vom SW_2 wurden mehrere Proben untersucht, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten genommen wurden.

Zum Ausschluss von Effekten der Abwassermatrix auf die Sorption wurden Untersuchungen parallel mit einer matrixfreien Sorptivlösung durchgeführt. Hierfür wurde Ammoniumchlorid (siehe Kapitel C.1) zu 1000 mg L^{-1} NH_4-N in Reinstwasser gelöst und verwendet. Die Konzentration der matrixfreien Sorptivlösung ist vergleichbar mit den Ammoniumkonzentrationen in SW_1 und SW_2. In der Literatur wird ebenfalls von hohen Konzentrationen zwischen 400 und 1200 mg L^{-1} NH_4-N im Schlammwasser berichtet (Rosenwinkel et al., 2015).

Die Beschaffenheit der untersuchten Schlammwässer und der matrixfreien Lösung ist in Tab. 5.5 dargestellt.

Tab. 5.5: Charakterisierung der untersuchten Schlammwässer und NH_4Cl-Lösung: Standard-Abwasserparameter und Anionen.

Parameter	Einheit	NH_4Cl	Schlammwasser 1 (SW_1)	Schlammwasser 2 (SW_2)
pH	–	5,3	7,9	8,0
Leitfähigkeit	mS cm^{-1}	9,60	7,10	7,98
X_{TS}	mg L^{-1}	–	195	71–212
CSB	mg L^{-1}	–	517	340–362
CSB_{mf}	mg L^{-1}	–	304	279–300
NH_4-N	mg L^{-1}	1000	967	718–914
F^-	mg L^{-1}	–	n. b.	1,49
Cl^-	mg L^{-1}	–	174	266–292
Br^-	mg L^{-1}	–	<0,30	0,93
SO_4^{2-}	mg L^{-1}	–	ca. 30	<100
NO_3-N	mg L^{-1}	–	<2	<1
NO_2-N	mg L^{-1}	–	<0,10	3,49
PO_4-P	mg L^{-1}	–	45,7	0,75–4,4

Beide Schlammwässer wiesen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur geringe Unterschiede auf. Die CSB-Konzentration in SW_1 war etwa doppelt so hoch wie in SW_2, jedoch war der CSB_{mf} (gelöster CSB) nahezu gleich. Vermutlich war der Rückhalt von CSB-verursachenden Partikeln bei der Schlammentwässerung von SW_1 geringer als bei SW_2. Zudem war die Konzentration an PO_4-P in SW_1 erheblich höher (Faktor 10), was auf die Rücklösung von Phosphat z. B. durch biologische Prozesse im Rahmen des anaeroben Faulprozesses im Faulturm zurückgeführt werden kann.

In Tab. 5.6 ist die Elementaranalyse der untersuchten Schlammwässer aufgeführt.

Tab. 5.6: Charakterisierung der untersuchten Schlammwässer: Elementaranalyse.

Element	Einheit	Schlammwasser 1 (SW_1)	Schlammwasser 2 (SW_2)
B	mg L^{-1}	0,5	0,294–0,390
Na	mg L^{-1}	126	129–132
Mg	mg L^{-1}	49,5	52,0–62,4
Al	mg L^{-1}	0,472/0,823	0,163–1,05
K	mg L^{-1}	234	87,5–91,0
Ca	mg L^{-1}	65	137–146
Cr	mg L^{-1}	0,002	<0,0001
Fe	mg L^{-1}	7,6	13,6
Ni	mg L^{-1}	0,15	0,030–0,042
Cu	mg L^{-1}	0,015	0,012–0,026
Zn	mg L^{-1}	n. b.	0,036–0,060
As	mg L^{-1}	<0,2	<0,0001
Se	mg L^{-1}	0,12	n. b.
Rb	mg L^{-1}	0,163	0,070
Sr	mg L^{-1}	0,075	0,721–0,770
Cd	mg L^{-1}	<0,02	<0,0001
Cs	mg L^{-1}	0,024	<0,003
Ba	mg L^{-1}	<0,02	0,012
Hg	mg L^{-1}	<0,02	<0,0001
Tl	mg L^{-1}	<0,02	<0,0001
Pb	mg L^{-1}	<0,005	0,002

n. b.: nicht bestimmt

Die untersuchten Schlammwässer wiesen sehr geringe Schwermetallkonzentrationen auf. Sie unterschieden sich hinsichtlich der Konzentration an Kalium und Calcium. Die Natrium- und Magnesiumkonzentrationen hingegen waren nahezu identisch.

Die um Sorptionsplätze konkurrierenden Kationen wie z. B. K^+ und Na^+ lagen in geringeren Stoffkonzentrationen vor (K^+: SW_1: 234 mg L^{-1} = 6,0 mmol L^{-1}; SW_2: 87,5–91 mg L^{-1} = 2,2–2,3 mmol L^{-1}; Na^+: SW_1: 126 mg L^{-1} = 5,5 mmol L^{-1}; SW_2: 129–132 mg L^{-1} = 5,6–5,7 mmol L^{-1}) als Ammonium (SW_1: 967 mg L^{-1} NH_4-N = 69 mmol L^{-1}; SW_2: 776–914 mg L^{-1} NH_4-N = 55,4–65,2 mmol L^{-1}). Ammonium lag in mehrfachem Überschuss vor (SW_1: $NH_4^+/K^+ \approx 12$; $NH_4^+/Na^+ \approx 13$; SW_2: $NH_4^+/K^+ \approx 24$–30; $NH_4^+/Na^+ \approx 10$–12).

Die Ionenverhältnisse von Ammonium zu Kalium und Natrium waren günstiger (hoher Ammoniumüberschuss) als bei den Untersuchungen von Wang et al. (2006) (Sickerwasser einer Klärschlammdeponie; $NH_4^+/Na^+ \approx 2,7$; $NH_4^+/K^+ \approx 14,6$) und Farkas et al. (2005) (Sickerwasser; $NH_4^+/K^+ \approx 2,2$; $NH_4^+/Na^+ \approx 0,9$), wohingegen Ji et al. (2007) einen größeren Ammoniumüberschuss eingestellt hatten (synthetisches Abwasser $NH_4^+/K^+ \approx 17,3$; $NH_4^+/Na^+ \approx 6,9$).

5.3 Charakterisierung der untersuchten Sorbentien

Für die Untersuchungen wurden drei marktverfügbare slowakische klinoptilolithhaltige Sorbentien bezogen und auf ihre elementare Zusammensetzung mittels ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) hin untersucht (Tab. 5.7). Hierbei handelte es sich um EcoZeo 20 und Micro 200 der Firma Zeocem, bezogen über die Firma Fluidtec GmbH sowie das aus den Karpaten stammende Klinoptilolith CCP 20 (CCP = Carpathian Clinoptilolite Powder, engl. karpatisches Klinoptilolithpulver), bezogen über die Firma Labradorith GmbH.

Die untersuchten Sorbentien wiesen hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung nur geringe Unterschiede auf. In CCP 20 befand sich ein geringfügig höherer Anteil an Al und Si als in Micro 200 und EcoZeo 20. Allerdings war der Ca-Anteil im CCP 20 geringer.

Tab. 5.7: Relative Atomanteile (Masse/Masse) der untersuchten CLI.

Vertreiber	Labradorit	Fluidtec	Fluidtec
CLI	CCP 20	Micro 200	EcoZeo 20
Partikelgröße	0−20 µm	0−200 µm	0−20 µm
Element	% [m/m]	% [m/m]	% [m/m]
Al	5,4	5,3	5,3
Ca	1,6	1,8	1,8
Mg	0,3	0,3	0,3
Na	0,4	0,1	0,1
K	2,0	1,9	1,9
Si	35,5	34,7	34,7
Pb	0,001	0,001	0,001
Ba	0,08	0,08	0,08
Fe	1,0	0,9	0,9
Ti	0,1	0,1	0,1

Unterhalb der Nachweisgrenze: Cr, Ni, As, Rb, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl. Die Gesamtmasse ergibt nicht 100 %, da das Element Sauerstoff mit der Untersuchungsmethode nicht erfasst wird.

5.4 Aufbau der Untersuchungen

5.4.1 Vorbemerkung

Die Untersuchungen der Sorbenseigenschaften wurden unter statischen Bedingungen, d. h. Variation eines Parameters, im Batch-Betrieb durchgeführt. Um eine hohe Aussagekraft der Untersuchungsergebnisse zu erreichen, wurden alle Experimente dreifach durchgeführt. Die Ergebnisse jedes Experiments werden einzeln oder als arithmetische Mittel mit der Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt.

5.4.2 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Zur Bestimmung der Menge austauschbarer Kationen wurde 1 g getrocknetes CLI (105 °C, 24 h) in Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 30 mL einer 1 M NH_4Ac-Lösung für 30 min in einem Rotator (uniROTATOR2, LLG Labware, Meckenheim,

Deutschland) bei 80 Umdrehungen min^{-1} und 22 °C gemischt (keine pH-Einstellung). Nach einer anschließenden Zentrifugation bei 4000 Umdrehungen min^{-1} für 10 min wurde der Überstand dekantiert und gesammelt. Das verbleibende CLI im Zentrifugenröhrchen wurde erneut mit 30 mL frischer 1 M NH_4Ac-Lösung versetzt und nach dem beschriebenen Verfahren behandelt. Insgesamt wurde dieses Verfahren dreimal durchgeführt und die entstandenen drei Überstände gemischt und gesammelt. Die Mischungen wurden auf desorbierte Alkali- und Erdalkalimetalle hin untersucht, die den ausgetauschten Kationen entsprechen. Anschließend wurde das CLI dreimal nach dem gleichen Verfahren mit jeweils 30 mL 80-prozentiger Ethanollösung gewaschen, um nicht adsorbiertes Ammonium zu entfernen. Das beladene CLI wurde dann dreimal mit jeweils 30 mL einer 1 M KCl-Lösung nach dem gleichen Verfahren regeneriert. Der resultierende Überstand wurde gesammelt und auf Ammonium hin analysiert. Die Kationenaustauschkapazität entspricht den Kationen, die durch Ammonium ausgetauscht wurden.

5.4.3 Isoelektrisches Gleichgewicht und pH-Wert abhängige Elimination

Die untersuchten Proben (matrixfreie Sorptivlösung bzw. Schlammwässer) wurden vorab mit hochmolarer (>1 M) HCl bzw. NaOH auf pH-Werte von 2 bis 12 (jeweils eine pH-Wert-Stufe Abstand) eingestellt. Die spezifische Sorbensgabe m_S wurde mit 0,1 $g_{CLI}\,mg_{NH4-N}^{-1}$ gewählt, um bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen der Sorptivlösung dennoch vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Das getrocknete (105 °C, 24 h) Sorbens (20 g) und die Probe (200 mL) wurden für 20 h durch Rühren auf einem Magnetrührer (400 Umdrehungen min^{-1}) bei Raumtemperatur (22 °C) in Kontakt gebracht, anschließend faltenfiltriert (GE 597 ½; Porengröße 5–7 µm) und dann der pH-Wert und die Leitfähigkeit des Filtrates bestimmt. Die Ammoniumkonzentration wurde aus dem Membranfiltrat (0,45 µm Porengröße) ermittelt. Der Start-pH-Wert ($pH\text{-}Wert_{Start}$) der Sorptivlösung wurde mit dem pH-Wert am Versuchsende ($pH\text{-}Wert_{Ende}$) verglichen. Das isoelektrische Gleichgewicht (pH_{ISO}) liegt vor, wenn beide pH-Werte identisch sind. Zusätzlich wurde zu jedem pH-Wert ein Ansatz ohne Sorbens verwendet um Ammoniumverluste durch Strippungs- oder Sorptionseffekte am Glasgerät zu erfassen.

Die Berechnung des Eliminationsgrades erfolgte nach Gleichung 5.1.

$$Eliminationsgrad = \frac{(c_0 - (c_0 - c_{BW}) - c_{eq})}{c_0} \cdot 100\ [\%] \qquad (5.1)$$

Dabei bedeutet:

c_0: Ausgangskonzentration der Probe [$mg\ L^{-1}$]

c_{BW}: Konzentration von Ammonium-Stickstoff im Blindansatz [mg L^{-1}]

c_{eq}: Gleichgewichtskonzentration mit Sorbens [mg L^{-1}]

5.4.4 Isotherme Sorption

Ziel der Untersuchung war die Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Gleichgewichtslage von Sorbens und Sorptiv. Da Schlammwasser oftmals aus anaeroben Faultürmen stammt, die bei mesophilen Temperaturen betrieben werden, wurde als oberes Temperaturlimit 34 °C (307 K, unter Berücksichtigung kleiner Temperaturverluste) gewählt. Zusätzlich wurden Temperaturen von 22 °C (295 K, Raumtemperatur) und 10 °C (283 K) untersucht.

Da in realem Abwasser eine Konzentrationsänderung ohne eine weitere Beeinflussung der Zusammensetzung nicht möglich ist, wurde um die Sorptionsisothermen zu bestimmen die Sorbensmasse variiert. Hierfür wurden unterschiedliche Mengen von 2 g bis 48 g getrocknetes Sorbens (105 °C, 24 h) in Steilbrust-Glasflaschen eingewogen, mit 200 mL Probe versetzt und unter Luftabschluss bei konstanter Temperatur (10 °C, 22 °C und 34 °C) auf einem Magnetrührer (400 Umdrehungen min^{-1}) gerührt (schnelle Drehzahl = Turbulenz führt zu hoher Sorptionsgeschwindigkeit k_2 bei gleicher Beladungshöhe q_e, siehe Kapitel 4.1.4). Nach dem Ende der Kontaktzeit von 20 h wurde das Sorbens über Faltenfilter (GE 597 ½; Porengröße 5–7 µm) abgetrennt und die verbleibende Ammoniumkonzentration und der pH-Wert des Filtrats bestimmt. Da sich der pH-Wert nur geringfügig während des Sorptionsvorganges veränderte, Na^+ bzw. H_3O^+ um freie Sorptionsplätze mit Ammonium konkurrieren können und eine Verdünnung durch die pH-Korrektur verhindert werden sollte, wurde auf eine pH-Korrektur verzichtet. Ein Untersuchungsansatz ohne Sorbens (Blindansatz) wurde ebenfalls durchgeführt, um ungewünschte Ammoniumverluste durch Strippung oder Sorption am Glasgerät zu bestimmen.

Um eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen, wurden sieben unterschiedliche Sorbenseinwaagen (2 g, 4 g, 6 g, 8 g, 12 g, 24 g, 48 g) mit einem Dreifachansatz ohne Sorbens verglichen und die Gleichgewichtsbeladung nach Gleichung 2.4 berechnet. Die Beladung wurde immer in mg NH_4-N je g CLI angegeben.

5.4.5 Untersuchung der Kontaktzeit

Vorab getrocknetes CLI (105 °C, 24 h) wurde mit der Probe (1,5 L) in Kontakt gebracht, turbulent durchmischt und in periodischen Zeitabständen Proben (10 mL) nach 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120 und 180 min entnommen. Die Proben wurden sofort nach der Entnahme membranfiltriert (Porengröße 0,45 µm), um einen weiteren Kontakt zwischen Sorbens und Probe zu unterbinden. Es wurde kein Blindwertansatz (ohne CLI)

durchgeführt, da in den vorangegangenen Untersuchungen keine deutlichen Ammoniumverluste beobachtet wurden. Die Beladung des Sorbens wurde nach Gleichung 2.3 berechnet.

Während des Versuchs wurde aufgrund der regelmäßigen Probennahme das Gesamtvolumen stetig verringert. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass durch die Probennahme keine Änderung des Verhältnisses von Sorbens zu Probe erfolgt, da unter turbulenten Bedingungen eine homogene Durchmischung vorliegt und durch die Probennahme stets gleich viel Sorbens und Probe entnommen wird.

In den Untersuchungen der Kontaktzeit wurde der Einfluss der Temperatur (12 °C, 22 °C und 34 °C), der Einfluss der spezifischen Sorbensgabe m_S (0,05–0,2 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$) und der Einfluss der Vorbeladung des Sorbens (bei 34 °C) untersucht. Unbeladenes Sorbens (q_0) wurde zur Vorbeladung (q_1) vorab in Kontakt (30 min) mit der Probe gebracht, abgetrennt (mittels Zentrifuge) und getrocknet. Um eine hohe Vorbeladung (q_2) zu erreichen, wurde der Vorgang wiederholt. Anschließend wurde das Sorbens wie oben beschrieben mit dem Sorptiv in Kontakt gebracht und regelmäßig beprobt.

5.4.6 Alkalische Regeneration

Das Ziel der Untersuchungen war es, die notwendige Zusammensetzung der Regenerationslösung zu bestimmen, bei der das Eluat einer stöchiometrischen ASL entspricht. Eine stöchiometrische ASL liegt vor, wenn in ihr die Ladung der einwertigen positiv geladenen Ammoniumkationen durch die Ladung der zweiwertigen negativ geladenen Sulfatanionen ausgeglichen ist (Stoffmengenverhältnis $r = 2\ n(NH_4^+)\ n(SO_4^{2-})^{-1}$). Als Regenerationslösung wurde das Regeneriermittel Na_2SO_4 mit unterschiedlichen Stoffmengen des Regeneriermittels NaOH versetzt. Aufgrund des hohen pH-Wertes der Regenerationslösung waren nicht quantifizierbare Strippungsverluste von ungeladenem NH_3 zu befürchten. Daher wurde das Stoffmengenverhältnis des Regeneriermittels Na_2SO_4 so gewählt, dass bei unvollständiger Elution des sorbierten Ammoniums dennoch ausreichend Sulfat-Anionen in Lösung waren. Das spezifische Stoffmengenverhältnis des Na_2SO_4 betrug $c_{n,S} = 0{,}25\ n(Na_2SO_4)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$.

Vorab ins Gleichgewicht mit Ammonium aus NH_4Cl, SW_1 bzw. SW_2 gebrachtes Sorbens (q = 8,1–16,6 mg g^{-1}) wurde getrocknet (105 °C, 24 h) und jeweils 2 g in ein Zentrifugenröhrchen (50 mL) eingewogen. Dem Sorbens wurden 3 mL Na_2SO_4-Lösung ($c_{n,S} = 0{,}25\ n(Na_2SO_4)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) sowie zwischen 0 mL und 2 mL hochmolare (1 M bzw. 2 M) NaOH-Lösung (0–2,14 $n(NaOH)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) zugegeben und das fehlende Volumen auf 5 mL mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt, so dass der Massenanteil ω der Suspension 284 g kg^{-1} betrug. Da CLI aufgrund seiner hohen Porosität in

großem Maße Wasser aufnehmen kann, wird in dieser Arbeit nicht der Trockenrückstand sondern der Massenanteil von CLI in der Regenerationslösung angegeben. Die Berechnung des Massenanteils findet sich in Anhang A.7.1.

Die Suspension wurde für 10 min in einem Rotator (uniROTATOR2, LLG Labware, Meckenheim, Deutschland) bei 80 Umdrehungen min^{-1} und 22 °C gemischt. Nach dem Zentrifugieren bei 4000 Umdrehungen min^{-1} für 10 min wurde der Überstand dekantiert, gesammelt und analysiert. Aus der linearen Regression von dem Stoffmengenverhältnis des Ammoniums und Sulfats im Eluat und der eingesetzen NaOH konnte die zum Erhalt einer stöchiometrischen ASL notwendige Zusammensetzung der Regenerationslösung ermittelt werden.

Zusätzlich wurde mittels Elementaranalyse untersucht, ob es zu einer Veränderung der Zusammensetzung des eingesetzten CCP 20 vor der Regeneration, also in beladenem Zustand, und nach der Regeneration kommt.

Um möglicherweise vom CLI neben dem Ammonium zusätzlich zurückgehaltene Partikel oder Substanzen zu entfernen, kann nach der Sorptionsphase ein Reinigungsschritt, z. B. mit Wasser, vorgesehen werden. Im Zuge dessen verbleibt Wasser in den Zwischenräumen der Zeolithpartikel und -poren (Restfeuchte) zurück. Um den Einfluss der Restfeuchte auf die Elution zu überprüfen, wurde beladenes CCP 20 mit Wasser in Kontakt gebracht und vollständig durchmischt (30 min), zentrifugiert und anschließend die alkalische Regeneration durchgeführt.

5.4.7 Untersuchung der Wiederbeladung und der Zyklenfestigkeit von CLI

Aufgrund des hohen pH-Wertes der Regenerationslösung war eine Dealuminierung des CLI (Guaya et al., 2015) zu befürchten, was zur Zerstörung des Gerüstgitters und zum Rückgang der Befähigung zum Ionenaustausch führen kann. Im Zuge der Untersuchungen der Wiederbeladung und der Zyklenfestigkeit von CLI sollte daher geklärt werden, ob das Sorbens im periodischen Wechsel Ammonium adsorbiert und bei der Regeneration eine stöchiometrische ASL eluiert werden kann. Ein Zyklus umfasste eine Sorptions- und eine Regenerationsphase.

Für diesen Versuch wurden 2 g getrocknetes CCP 20 (105 °C, 24 h) in ein 50 mL Zentrifugengefäß eingewogen und anschließend mit 30 mL Probe in Kontakt gebracht. Die Durchmischung erfolgte in einem Rotator (uniROTATOR2, LLG Labware, Meckenheim, Deutschland) bei 80 Umdrehungen min^{-1} und bei 34 °C. Nach der Zentrifugation bei 4000 Umdrehungen min^{-1} für 10 min wurde der Überstand dekantiert und gesammelt. Das verbleibende CLI im Zentrifugenröhrchen wurde erneut mit 30 mL frischer Probe versetzt und nach dem beschriebenen Verfahren behandelt. Insgesamt wurde

dieses Vorgehen dreimal durchgeführt und die entstehenden drei Überstände gemischt und gesammelt. Die Beladung wurde nach Gleichung 2.3 berechnet und auf die zu Versuchsbeginn eingewogene Sorbensmasse bezogen.

Durch die geringe spezifische Sorbensgabe (0,025 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$) sollte die möglichst vollständige Beladung des Sorbens, auch im Falle einer abnehmenden Aufnahmekapazität, sichergestellt sein. Bei einer unvollständigen Beladung würde die abnehmende Aufnahmekapazität nicht auffallen, da möglicherweise eine ausreichende Anzahl an Sorptionsplätzen für die gesamte untersuchte Zyklenzahl des Versuches vorhanden wäre. Eine geringere Einwaage würde zu einem geringeren Probenvolumen nach der Regenerationsphase führen.

Das beladene CLI wurde nun mit Wasser gewaschen um ggfs. enthaltene Rückstände zu entfernen, anschließend zentrifugiert und der Überstand dekantiert.

Als Regenerationslösung wurde eine Lösung mit Natriumsulfat und Natriumhydroxid mit der in Kapitel 6.3.5 ermittelten spezifischen Zusammensetzung eingesetzt (0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$, 3 $n(NaOH)$ $n(Na_2SO_4)^{-1}$). Die zu erwartende Beladung des Sorbens mit Ammonium aus SW_2 wurde mit 10,5 mg g^{-1} (= 0,75 mmol g^{-1}) angenommen (vgl. Kapitel 6.2.7). Demnach war eine Regenerationslösung zusammengesetzt aus 75 mmol Na_2SO_4 und 225 mmol NaOH zur Elution einer ASL erforderlich.

Es wurden zwei unterschiedliche Regenerationsverfahren untersucht.

Regenerationsverfahren 1:

Zuerst wurde untersucht, ob eine mehrfache Verwendung der Regenerationslösung möglich ist und hierdurch Ammonium in der Regenerationslösung angereichert werden kann (vgl. Kapitel 6.4.3). Hierfür wurde bei der Regeneration ein niedriger Massenanteil des beladenen Sorbens in der Suspension gewählt (ω = 38 g kg^{-1}; V = 50 mL; m_0 = 2 g) und die Regenerationslösung bis zu zehnmal wiederverwendet. Dies entspricht einem kummulierten Massenanteil von 284 g kg^{-1}, d. h. die verwendeten 50 mL Regenerationslösung wurden insgesamt zehnmal mit 2 g beladenem Sorbens in Kontakt gebracht.

Zu Beginn startete der Versuch mit 21 Zentrifugenröhrchen (3-facher Ansatz). Nach dem ersten Zyklus wurden drei Zentrifugenröhrchen als Proben entnommen und nicht mehr weiter behandelt, usw. Die verbliebenen 18 Zentrifugenröhrchen wurden weiter behandelt. Nach dem zweiten Zyklus wurden weitere drei Zentrifugenröhrchen entnommen und 12 weiter behandelt. Die Probennahme beim 9. Zyklus (NH_4Cl) bzw. 7.

und 8. Zyklus (SW_2) konnte aufgrund eines Defekts nicht durchgeführt werden und wurde übersprungen.

Die desorbierte Beladung nach der Regenerationsphase wurde nach Gleichung 5.2 berechnet.

$$q_{des} = \frac{\left(c_{Eluat,z} - c_{Eluat,z-1}\right)\left(\frac{V}{1000}\right)}{m_0} \tag{5.2}$$

Dabei bedeutet:

q_{des}: Desorbierte Beladung [mg g^{-1}]

$c_{Eluat,z}$: Konzentration im Eluat nach Zyklus z [mg L^{-1}]

$c_{Eluat,z-1}$: Konzentration im Eluat nach Zyklus z−1 [mg L^{-1}]

V: Volumen [mL]

m_0: Masse des eingewogenen Sorbens [g]

Regenerationsverfahren 2:

Zudem wurde untersucht, ob die einmalige Verwendung der Regenerationslösung mit einem hohen Feststoff-Verhältnis (ω = 284 g kg^{-1}; V = 5 mL; m_0 = 2 g) möglich ist. Das gewaschene CLI wurde bei 22 °C für 10 min mit Regenerationslösung versetzt, geschüttelt (80 Umdrehungen min^{-1}) und zentrifugiert. Der Überstand wurde gesammelt. Anschließend wurde eine neue Sorptionsphase gestartet.

Die desorbierte Beladung nach der Regenerationsphase wurde nach Gleichung 5.3 berechnet.

$$q_{des} = \frac{c_{Eluat}\left(\frac{V}{1000}\right)}{m_0} \tag{5.3}$$

Dabei bedeutet:

q_{des}: Desorbierte Beladung [mg g^{-1}]

c_{Eluat}: Konzentration im Eluat [mg L^{-1}]

Vor allem beim Regenerationsverfahren 2 war aufgrund des hohen Massenanteils ω eine deutliche Konzentration von möglicherweise übertragenen Stoffen aus der Sorptionsphase in die Regenerationslösung zu befürchten. Daher wurde der Einfluss des

Spülvorganges des beladenen Sorbens nach der Sorptionsphase (30 min mit dest. Wasser schütteln, zentrifugieren und Überstand dekantieren) untersucht.

5.5 Angewandte Analysenmethoden und eingesetzte Geräte

5.5.1 Bestimmung physikalischer Parameter

Der pH-Wert wurde mittels einer Einstabmesskette der Firma WTW bestimmt. Zum Einsatz kamen Geräte der Serie WTW Multi 340i und WTW Multi 3430. Die Einstabmesskette wurde in regelmäßigen Abständen auf ihre Genauigkeit mit Hilfe spezieller Pufferlösungen geprüft und ggfs. kalibriert.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels einer Einstabmesskette der Firma WTW bestimmt. Zum Einsatz kamen Geräte der Serie WTW 340i und WTW 3440. Die Einstabmesskette wurde in regelmäßigen Abständen auf ihre Genauigkeit mittels spezieller KCl-Lösungen geprüft und ggfs. kalibriert.

5.5.2 Bestimmung der Ammoniumkonzentration

Die Bestimmung der Ammoniumkonzentration erfolgte nach DIN 38406-5, unter Nutzung der Farbreaktion von Ammonium-Ionen bei einem pH-Wert von 12,6 mit Hypochlorit-Ionen und Salicylationen in Gegenwart des Katalysators Natriumpentacyanonitrosylferrat(2-)(Nitroprussidnatrium) zu einem blauen Farbstoff.

Gemäß der DIN-Vorschrift wird für die Bestimmung die Probe mit einer hochkonzentrierten Salicylat-Citrat-Lösung und einer Reagenzlösung bestehend aus Natriumdichloroisocyanurat und Natriumhydroxid versetzt. Die Farbreaktion ist für ein bis drei Stunden Kontaktzeit stabil, so dass in einer geeigneten Quarzglas-Küvette mit einer Schichtdicke von 1 cm bei 665 nm die Extinktion gegen Wasser bestimmt werden kann (UV/Vis-Spektralphotometer JASCO V-550, Japan und Nanocolor VIS II, Macherey-Nagel, Deutschland). Mittels der Umrechnung der gemessenen Extinktion über eine bekannte Kalibrierkurve kann die Ammonium-Stickstoffkonzentration der Probe nach Gleichung 5.4 berechnet werden.

$$c_{NH4\text{-}N} = \frac{(A_S - A_{S0}) \cdot f \cdot V_{max}}{V_P} \qquad (5.4)$$

Dabei bedeutet:

$c_{NH4\text{-}N}$: Konzentration von Ammonium-Stickstoff [mg L^{-1}]

A_S: Extinktion der Probe [–]

A_{S0}: berechnete Extinktion der Blindprobe [–]

f: aus dem Reziprokwert der Steigung der Kalibriergeraden ermittelter Wert [mg L^{-1}]

V_{max} : maximal eingesetztes Probenvolumen [mL]

V_P: eingesetztes Probenvolumen [mL]

Das Verfahren wurde für Ammoniumkonzentrationen zwischen 0,25–2,25 mg L^{-1} NH_4-N kalibriert. Zur Bestimmung von Proben mit höherer Ammoniumkonzentration wurden diese verdünnt. Um Messfehler minimieren und einschätzen zu können wurde ein Standard mit bekannter Konzentration in der gleichen Verdünnung wie die der Proben analysiert (statistische Auswertung der internen Qualitätskontrolle siehe Anhang C.3). Darüber hinaus zeigte ein Methodenvergleich (Ermittlung der Ammoniumkonzentration mittels Farbreaktion und mittels Dampfdestillation), dass mit dem photometrischen Verfahren die Ammoniumkonzentration mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann (Anhang C.2).

5.5.3 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs

Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs erfolgte unter Verwendung der Küvettenschnelltests LCK 414 (5–60 mg L^{-1} CSB), LCK 314 (15–150 mg L^{-1} CSB), LCK 614 (50–300 mg L^{-1} CSB), LCK 714 (100–600 mg L^{-1} CSB) und LCK 514 (100–2000 mg L^{-1} CSB) der Firma Hach Lange. Zudem wurden die Küvettenschnelltests COD LR 150 (3–150 mg L^{-1} CSB) und COD LR 1500 (100–1500 mg L^{-1} CSB) der Firma Macherey-Nagel eingesetzt.

5.5.4 Bestimmung von Sulfat

Zur Bestimmung der Sulfat-Konzentration (der in Kapitel 6.3 und 6.4 beschriebenen Versuche) wurde die Probe (4 mL, bei hohen Konzentrationen vorverdünnt) in eine Kunststoffküvette (Schichtdicke 1 cm) gegeben und mit 50 µL konz. Salpetersäure (HNO_3) angesäuert. Anschließend wurde eine Spatelspitze $BaCl_2$ (~200 mg) hinzugegeben und nach 5 min die Extinktion bei 450 nm gegen Wasser (UV/Vis-Spektralphotometer JASCO V-550, Japan) bestimmt. Mittels Umrechnung der Extinktion gegenüber einer bekannten Kalibrierkurve kann die Sulfatkonzentration berechnet werden. Um Messfehler minimieren und einschätzen zu können wurde ein Standard mit bekannter Konzentration in der gleichen Verdünnung wie die der Proben analysiert (statistische Auswertung der internen Qualitätskontrolle siehe Anhang C.3).

5.5.5 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der in der Probe enthaltenen Elemente wurde diese vorab mit HNO_3 und H_2O_2 (Flüssigkeiten) bzw. HNO_3 und HF (Feststoffe) versetzt und in einer Mikrowelle (Start, MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland) aufgeschlossen (10 min bei 110 °C, dann 5 min bei 140 °C, dann 9 min bei 190 °C, Dauer inkl. Abkühlphase 64 min).

Die Elementaranalyse (B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb) erfolgte mittels ICP-MS (Nexion 2000, Perkin Elmer, Waltham, Massachussets, USA) nach DIN EN ISO 17294-1.

5.5.6 Bestimmung abfiltrierbarer Stoffe

Zur Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe nach DIN 38409 Teil 1 wurde der homogenisierten Probe ein Aliquot entnommen und über einen getrockneten Membranfilter (Porengröße 0,45 µm) filtriert. Anschließend wurde mit demselben Aliquot bidestilliertem Wasser der Filter gewaschen um Salze zu entfernen. Der Filter wurde anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (105 °C) und die Auswaage bestimmt.

5.5.7 Bestimmung des Trockenrückstandes und Glühverlustes

Zur Bestimmung desTrockenrückstandes nach DIN 38409 Teil 1 wurde der homogenisierten Probe ein Aliquot entnommen und dieses in einen trockenen, gewogenen Porzellantiegel überführt. Der Porzellantiegel wurde anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (105 °C) und die Auswaage bestimmt. Zur Bestimmung des Glühverlustes wurde der Trockenrückstand für vier Stunden bei 550 °C verglüht und die Auswaage bestimmt.

5.5.8 Bestimmung von Anionen

Anionen (F^-, Cl^-, NO_2-N, NO_3-N, Br^-, SO_4^{2-}, PO_4-P) wurden nach DIN EN ISO 10304-1 mittels des Ionenchromatographen Dionec ICS-110 (Thermo Fischer Scientific, USA) bestimmt. Vor der Bestimmung wurde die Probe über eine C18-Kartusche (Strata C18-E (55 µm, 70 Å), Phenomenex, Torrance, USA) filtriert und ggfs. verdünnt.

5.5.9 Reagenzien und Chemikalien

Für die Herstellung von wässrigen Lösungen wurde Wasser aus einem Ionenaustauscher (Seradest 2000 SD) und einer nachgeschalteten Filtrationseinheit (Serapur PRO 90 CN) verwendet.

Eine Übersicht der verwendeten Chemikalien befindet sich in Anhang C.1.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Auswahl eines geeigneten Sorbens

6.1.1 Zielstellung und Grundlegendes

Von den drei aus der Slowakei stammenden klinoptilolithhaltigen Sorbentien sollte für die Untersuchungen mit Schlammwasser das am besten geeignete Sorbens ausgewählt werden, das eine hohe Beladung

1. bei unterschiedlichen, abwassertypischen pH-Werten,
2. bei in der Abwasserreinigung typischen Temperaturen und
3. innerhalb einer möglichst kurzen Kontaktzeit erreichen kann.

6.1.2 Kationenaustauschkapazität

Bei der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK) wurden die in Tab. 6.1 aufgeführten Kationen im Überstand nachgewiesen. Die untersuchten CLI wiesen nahezu die gleiche Ammoniumkapazität auf (121–137 meq $(100\ g)^{-1}$), wodurch vergleichbar viele Äquivalente unterschiedlicher Kationen eluiert wurden, was auf einen stöchiometrischen Ionenaustausch schließen lässt. CCP 20 konnte mit 137 meq $(100\ g)^{-1}$ die größte Menge an Ammonium aufnehmen, wohingegen von Micro 200 und EcoZeo 20 nur 125 meq $(100\ g)^{-1}$ bzw. 121 meq $(100\ g)^{-1}$ aufgenommen wurden. Während der Ammoniumaufnahme wurde eine vergleichbare Menge an Alkali- und Erdalkalikationen von den CLI eluiert (119−139 meq $(100\ g)^{-1}$). Hierbei wurden von allen drei CLI vor allem Calcium (63−67 meq $(100\ g)^{-1}$), gefolgt von Kalium (45−49 meq $(100\ g)^{-1}$) sowie Magnesium (3,3–4,3 meq $(100\ g)^{-1}$) eluiert. Die Elution von Natrium unterschied sich bei den untersuchten CLI wesentlich und betrug zwischen 3,6 meq $(100\ g)^{-1}$ und 21,0 meq $(100\ g)^{-1}$.

Tab. 6.1: Adsorbiertes Ammonium und eluierte Kationen aus den untersuchten CLI.

Sorbens	Adsorbiertes	Eluierte Kationen				Summe eluierte Kationen
	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
	[meq (100 g)$^{-1}$]	[meq (100 g)$^{-1}$]	[meq (100 g)$^{-1}$]	[meq (100 g)$^{-1}$]	[meq (100 g)$^{-1}$]	[meq (100 g)$^{-1}$]
CCP 20	136,7	49,3	21,0	65,6	3,3	139,2
Micro 200	125,0	47,4	3,6	67,4	4,3	122,5
EcoZeo 20	121,4	45,1	7,6	62,9	3,8	119,4

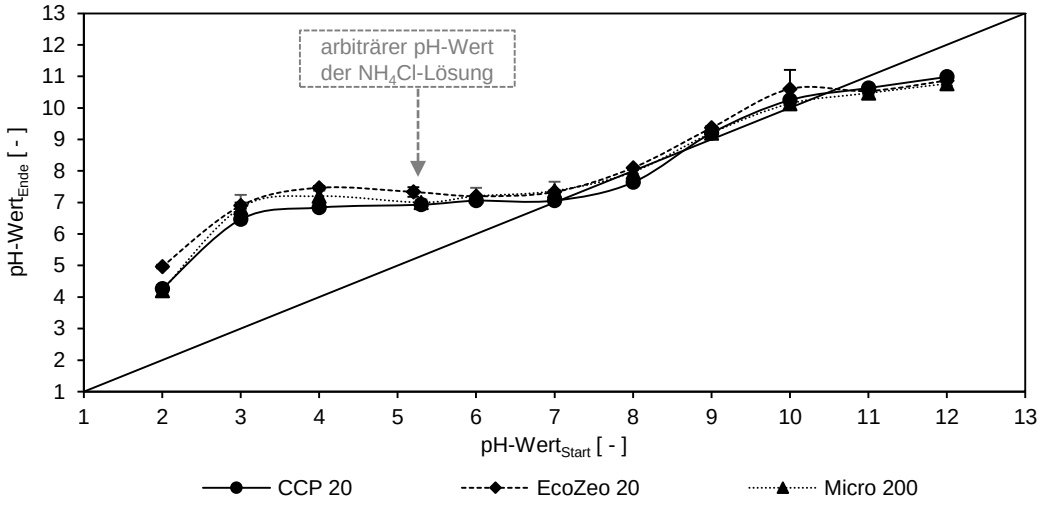
CCP 20 wies folglich die größte Aufnahmekapazität von Ammonium auf. Diese KAK war leicht unterhalb der von Malekian et al. (2011) berichteten Werten für iranisches Zeolith (140–165 meq (100 g)$^{-1}$) mit einer Korngröße im Millimeter- und Nanometerbereich.

6.1.3 Isoelektrisches Gleichgewicht und pH-abhängige Elimination

In Abb. 6.1 sind die pH-Werte der Proben nach der pH-Einstellung auf der Abszisse und die des Filtrats, also der Sorptivlösung nach dem Kontakt mit den jeweiligen Sorbentien, auf der Ordinate aufgetragen. Die aufgetragenen Messwerte der untersuchten CLI CCP 20, EcoZeo 20 und Micro 200 liegen nahe beieinander. Der Anstieg der pH-Werte der Sorptivlösung im Bereich von 2 bis 7 kann auf die Entnahme von NH_4^+ sowie die Elution von Kationen (z. B. K^+, Na^+, Ca^{2+} und Mg^{2+}) zurückgeführt werden. Bei höheren pH-Werten, vor allem im alkalischen Bereich, wurde keine Änderung des pH-Wertes festgestellt. Dies kann auf den Rückgang der Sorption zurückgeführt werden, da bei basischen pH-Werten (v. a. pH-Werte > 8) ungeladenes NH_3 vorliegt und dieses von CLI nicht adsorbiert werden kann. Infolgedessen wurden keine Kationen eluiert, die zu einer Änderung des pH-Wertes führen können.

Guaya et al. (2015) ermittelten einen pH_{ISO} von modifiziertem slowakischen CLI bei einem pH-Wert von 4,5. Ferner ermittelten Zhang und Bi (2012) einen pH_{ISO} für natürliches chinesisches CLI von 5,3. Zur Bestimmung des pH_{ISO} wurde die pH-Wert Abweichung in niedrig konzentrierten Elektrolytlösungen, z. B. 0,01 M NaCl, KNO_3 und $NaNO_3$, deren pH-Wert mittels NaOH oder HCl eingestellt wurde, ermittelt (Arivoli et al., 2008; Villanueva et al., 2014). Unter Verwendung derselben Methode hat CCP 20 einen pH_{ISO} von 7,5 (siehe Anhang A.2).

Im Vergleich zu Guaya et al. (2015) und Zhang und Bi (2012) traten die pH_{ISO} der untersuchten Sorbentien in NH_4Cl-Lösung von CCP 20 bei pH-Werten von 7,9 und 10,5 auf, ferner lag der pH_{ISO} bei EcoZeo 20 und Micro 200 bei 8 und 10,5.



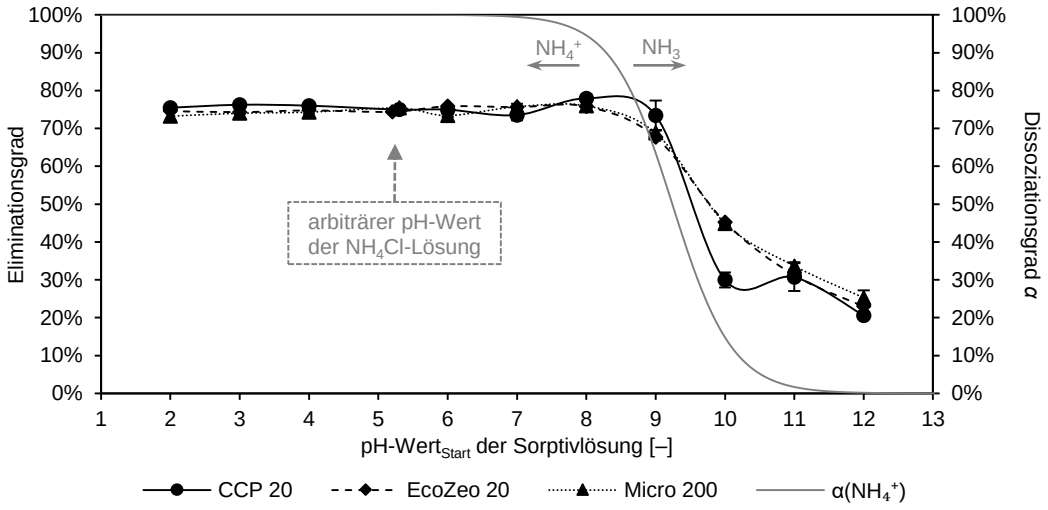
(NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N, m_S = 0,1 g_{CLI} mg_{NH4-N}^{-1}, T = 22 °C)

Abb. 6.1: *pH-Werte des Filtrates nach 20 h Kontakt mit CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 als Funktion der pH-Werte der Sorptivlösung (nach Einstellung des pH-Wertes vor dem Kontakt mit den Sorbentien).*

In Abb. 6.2 ist der Eliminationsgrad von Ammonium durch CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 als Funktion unterschiedlicher pH-Werte dargestellt. Zusätzlich ist der Dissoziationsgrad α von Ammonium in Abhängigkeit des pH-Wertes auf der sekundären Ordinate aufgetragen (Berechnungsformeln siehe Anhang A.7.2 bzw. Säurekonstanten in Tab. A.3).

Alle drei Sorbentien erzielten in einem Anfangs-pH-Bereich von 2 bis 8 einen hohen Eliminationsgrad. Die Beladung der Sorbentien in diesem pH-Bereich betrug ~8 mg g^{-1} (nicht dargestellt). Dies scheint naheliegend, da sich über diesen pH-Bereich nahezu der gleiche pH-Wert einstellte, also ein ähnlicher Gleichgewichtszustand auftrat. Der arbiträre pH-Wert der verwendeten NH_4Cl-Lösung ist in der Abbildung kenntlich gemacht und betrug 5,3.

Oberhalb eines pH-Wertes von 9 konnte ein zunehmender Rückgang des Eliminationsgrades aller drei untersuchten CLI beobachtet werden. CCP 20 eliminierte 73 % bei pH 9, wobei bei pH 10 noch 30 % des Ammoniums eliminiert wurden. Für den gleichen pH-Bereich ging der Eliminationsgrad durch Micro 200 und EcoZeo 20 von 69 % auf 45 % zurück. Bei höheren pH-Werten erzielten alle drei Sorbentien nur einen geringen Eliminationsgrad von 20 %.



(NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N, m_S = 0,1 g_{CLI} $mg_{NH4–N}$, T = 22 °C)

Abb. 6.2: Eliminationsgrad von Ammonium durch CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung sowie der Dissoziationsgrad α des Ammoniums als Funktion unterschiedlicher pH-Werte.

Diese Beobachtungen stimmen mit denen von Li et al. (2011) und Guo et al. (2008) überein, die die Elimination von Ammonium durch CLI-haltige Sorbentien aus China und den USA untersucht hatten und dabei feststellten, dass in einem pH-Bereich von 5 bzw. 6 bis 9 keine Änderung der Elimination bzw. der Beladung vorlag.

Bei anderen Zeolithen unterschieden sich hingegen die pH-Werte, bei denen die höchste Elimination erreicht wurde (pH = 8: Alshameri et al., 2014a; pH = 7: Mazloomi und Jalali, 2016; Alshameri et al., 2014b; Karadag et al., 2008; pH = 6: Vassileva und Voikova, 2009; Ji et al., 2007; Du et al., 2005; pH = 4: Sarioglu, 2005; Kapitel 4.1.5).

In gleichem Maße wie der Eliminationsgrad von Ammonium zurückgeht, dissoziiert das Ammonium mit zunehmendem pH-Wert zu ungeladenem Ammoniak, der nicht mehr für den Ionenaustausch zur Verfügung steht, aber weiterhin in Lösung verbleibt. Diese Erkenntnis wurde bereits von Alshameri et al. (2014a) gewonnen, die den Rückgang der Elimination bei hohen pH-Werten ebenfalls auf die Dissoziation des Ammoniums zurückführten.

Fraglich ist, ob ein Teil des gelösten Ammoniaks bei hohen pH-Werten (11–12) dennoch in das Gerüstgitter des CLI diffundiert ist und so eliminiert wurde.

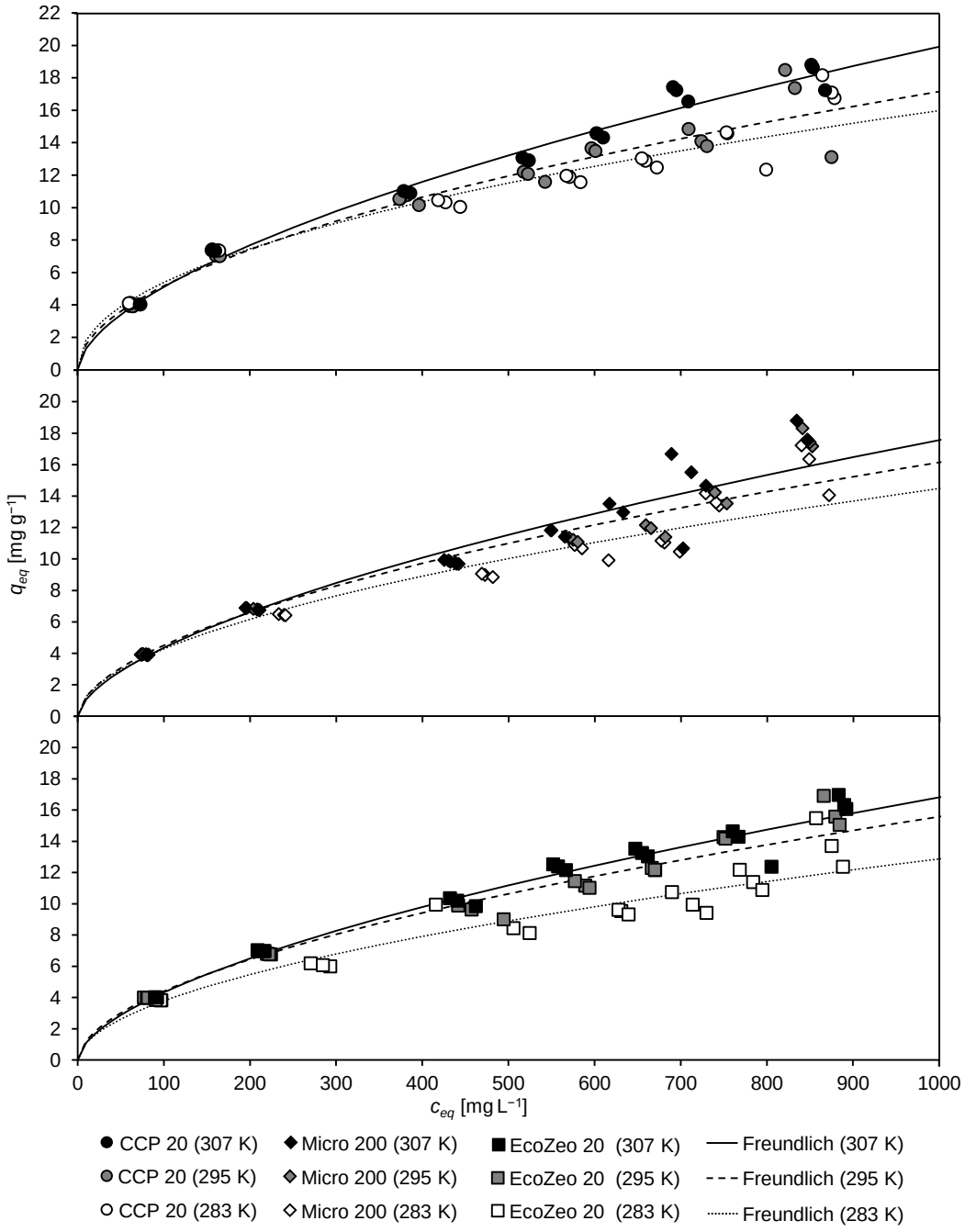
6.1.4 Isotherme Sorption

In Abb. 6.3 ist die Gleichgewichtskonzentration c_{eq} und die zugehörige Gleichgewichtsbeladung q_{eq} der untersuchten CLI nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen gegenübergestellt. Die Linien stellen die Isothermenangleichung nach dem Freundlich-Modell dar, die das höchste Bestimmtheitsmaß aller untersuchten Isothermenangleichungen (Freundlich, Langmuir, Temkin) erreichte. Aus dem hohen Bestimmtheitsmaß mit der Freundlich-Isotherme kann abgeleitet werden, dass CLI eine heterogene Oberfläche besitzt, die eine nicht-ideale Sorption erlaubt. Die ermittelten Koeffizienten der Isothermenangleichungen sowie deren Bestimmtheitsmaß sind in Tab. 6.2 aufgelistet. Der pH-Wert des Filtrats betrug zwischen 6,4 und 7,3, wobei letzterer bei der höchsten Sorbensgabe auftrat.

Unabhängig von der Temperatur der Sorptivlösung erreichten die Sorbentien eine geringe q_{eq}, wenn eine geringe c_{eq} in der Lösung verblieb (vgl. Abb. 6.3). Alle CLI erzielten die höchste Beladung bei einer Temperatur von 34 °C. Die höchste Beladung (q_{eq} = 18,8 mg g^{-1}) wurde von CCP 20 und Micro 200 erreicht, gefolgt von EcoZeo 20 (q_{eq} = 16,3 mg g^{-1}). Mit zunehmender Beladung des CLI wird weniger Ammonium aus der Probe entnommen.

Eine Zunahme der Aufnahmekapazität bei höherer Temperatur wurde ebenfalls von Alshameri et al. (2014b) und Tosun (2012) beobachtet. Die Autoren berichteten von einer maximalen Aufnahmekapazität q_{max} von 9,794 mg g^{-1} bei 318 K (untersuchter Temperaturbereich: 298–318 K) bzw. q_{max} von 16,305 mg g^{-1} bei 313 K (untersuchter Temperaturbereich: 283–313 K). Die unterschiedliche Aufnahmekapazität q_{max} bei vergleichbarer Temperatur kann auf die unterschiedliche geologische Herkunft der Sorbentien zurückgeführt werden (Alshameri et al., 2014b: China; Tosun, 2012: Türkei). Gunay (2007) berichtet, dass mit dem von ihnen untersuchten Zeolith bei 308 K die größte Aufnahmekapazität (q_{max} = 15,419 mg g^{-1}) erreicht wurde und diese bei höheren Temperaturen wieder abnahm (untersuchter Temperaturbereich: 296–343 K). Obwohl die Literaturergebnisse eine große Streuung hinsichtlich der erreichten Beladung bei den untersuchten Temperaturen aufweisen, geht dennoch deutlich hervor, dass die verschiedenen CLI bei den Temperaturen zwischen 308–318 K am meisten Ammonium adsorbieren. Damit liegt Schlammwasser aus einer mesophilen Faulung, das meist eine Temperatur bis zu 37 °C (310 K) aufweist, innerhalb des günstigen Temperaturbereichs. Folglich sind höhere Temperaturen für die Untersuchungen von Schlammwasser nach einer mesophilen Faulung nicht relevant und daher nicht untersucht worden.

Aufgrund der höheren Temperatur liegt eine schnellere Teilchenbewegung und geringere Viskosität der Sorptivlösung vor. Daher können die NH_4^+-Kationen tiefer in das Gerüstgitter eindringen, wodurch offensichtlich eine höhere Beladung der Sorbentien erzielt wurde.



(NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,5–7,3)

Abb. 6.3*: Gleichgewichtsbeladung q_{eq}, Gleichgewichtskonzentration c_{eq} und die Freundlich-Isotherme von CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen.*

Tab. 6.2: Koeffizienten der Isothermenanpassung nach Freundlich, Langmuir und Temkin für CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung.

Sorbens	Tempe-ratur	Freundlich			Langmuir				Temkin	
	T	K_F	$1/n$	r^2	K_L	q_{max}	r^2	A_T	b_T	r^2
	[K]	[L g^{-1}]	[–]	[–]	[L mg^{-1}]	[mg g^{-1}]	[–]	[L mg^{-1}]	[J g (mg mol)$^{-1}$]	[–]
CCP 20	283	0,581	0,483	0,9293	0,003	19,90	0,5478	0,0371	584	0,8839
	295	0,438	0,536	0,9349	0,003	21,58	0,5581	0,0311	524	0,9039
	307	0,331	0,594	0,9821	0,002	26,71	0,5840	0,0244	441	0,9450
Micro 200	283	0,352	0,541	0,8584	0,002	21,24	0,5764	0,0245	568	0,8058
	295	0,337	0,562	0,9043	0,002	23,11	0,5805	0,0236	513	0,8483
	307	0,260	0,612	0,9004	0,002	26,58	0,6037	0,0203	476	0,8442
EcoZeo 20	283	0,325	0,532	0,8547	0,002	18,23	0,5619	0,0229	632	0,8159
	295	0,343	0,553	0,9533	0,002	22,15	0,5770	0,0241	538	0,8939
	307	0,278	0,595	0,9698	0,002	23,87	0,5779	0,0207	500	0,9391

(NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,5–7,3)

6.1.5 Thermodynamische Eigenschaften

In Tab. 6.3 sind die aus den Untersuchungen der isothermen Sorption (Kapitel 6.1.4) berechneten thermodynamischen Zustandsgrößen freie Reaktionsenthalpie ΔG^0, freie Standardenthalpie ΔH^0 und molare Standardentropie ΔS^0 aufgeführt.

Tab. 6.3: Thermodynamische Zustandsgrößen von CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 nach 20 h Kontaktzeit mit NH_4Cl-Lösung.

Sorbens	Temperatur	Freie Reaktions-enthalpie	Freie Standard-enthalpie	Molare Standard-entropie
	T	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0
	[K]	[kJ mol^{-1}]	[kJ mol^{-1}]	[J (K mol)$^{-1}$]
CCP 20	283	−15,0	−16,9	−6,8
	295	−15,0		
	307	−14,8		
Micro 200	283	−13,9	−9,1	17,6
	295	−14,3		
	307	−14,2		
EcoZeo 20	283	−13,7	−4,7	32,7
	295	−14,3		
	307	−14,4		

(NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,5–7,3)

Aus den ermittelten thermodynamischen Zustandsgrößen geht hervor, dass aufgrund der negativen freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 im untersuchten Temperaturbereich (283–307 K) der Sorptionsvorgang von Ammonium an CLI exergon war, d. h. eine freiwillige Reaktion vorlag. Die freie Standardenthalpie ΔH^0 aller drei Sorbentien ist negativ, d. h. es lag eine exotherme Reaktion vor. Die molare Standardentropie ΔS^0, die für die Micro 200 und EcoZeo positiv ist, zeigt, dass es sich um einen gerichteten Prozess handelte. Die negative Standardentropie ΔS^0 bei der Sorption durch CCP 20 deutet darauf hin, dass der Prozess ungerichtet verlief.

Eine exergone Sorption wurde ebenfalls von Alshameri et al. (2014b), Gunay (2007) und Karadag et al. (2006) berichtet. So berichteten sie Werte von ΔG^0 im Bereich von

−2,8662 kJ mol^{-1} bis 0,2240 kJ mol^{-1} (Alshameri et al., 2014b), −0,79 kJ mol^{-1} bis 1,63 kJ mol^{-1} (Gunay, 2007) bzw. −0,22 kJ mol^{-1} bis 1,60 kJ mol^{-1} (Karadag et al., 2006). Es wurden Zeolithe mit einer Partikelgröße von 0,063–0,074 mm (Alshameri et al., 2014b), 0,3–0,6 mm (Gunay, 2007) bzw. 1,0–1,4 mm (Karadag et al., 2006) untersucht. Die hier ermittelten Werte für ΔG^0 liegen im Bereich von −15 kJ mol^{-1} bis −13,7 kJ mol^{-1}. Die wesentlich geringeren Werte für ΔG^0 verglichen mit der Literatur können auf die geringere Partikelgröße und damit verbundene kürzere Diffusionswege der Ammoniumkationen in das CLI zurückgeführt werden. Darüber hinaus nehmen die Werte von ΔG^0 der untersuchten CLI mit zunehmender KAK ab, was darauf hindeutet, dass eine hohe natürliche Vorbeladung des CLI mit Alkali- und Erdalkalikationen zu einer exergonischen Sorption führt.

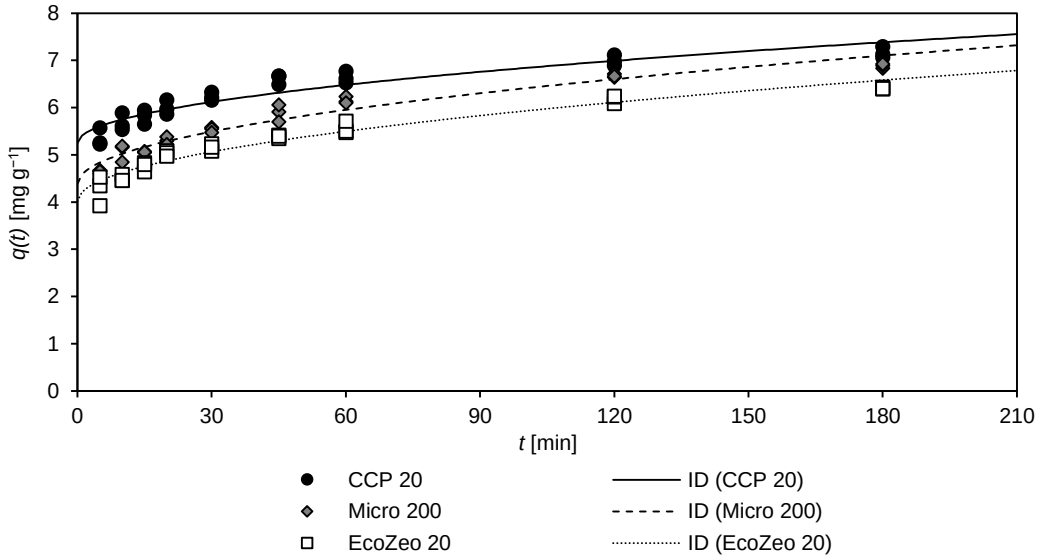
Wie in einigen Veröffentlichungen publiziert wurde (ΔH^0: −49,384 kJ mol^{-1}; −22,34 kJ mol^{-1}; −5,43 kJ mol^{-1}; −15,38 kJ mol^{-1} (Alshameri et al., 2014b; Karadag et al., 2006, Tosun, 2012; Gunay, 2007)), konnte ebenfalls ein exothermer Sorptionsvorgang festgestellt werden (ΔH^0 betrug zwischen −4,7 kJ mol^{-1} (EcoZeo 20) und 16,9 kJ mol^{-1} (CCP 20)).

Darüber hinaus wurden negative Werte für ΔS^0 publiziert (−156,1 J (K mol)$^{-1}$; −74,42 J (K mol)$^{-1}$; −43,03 J (K mol)$^{-1}$; −49,34 J (K mol)$^{-1}$ (Alshameri et al., 2014b; Karadag et al., 2006, Tosun, 2012; Gunay, 2007)), die auf eine geringe Ammoniumaufnahme aufgrund des ungerichteten Sorptionsvorganges hindeuten. Im Gegensatz hierzu ist der Sorptionsvorgang gerichtet, was durch positive Werte für ΔS^0 zum Ausdruck kommt. Die Werte erstrecken sich über einen Bereich von 17,6 J (K mol)$^{-1}$ für Micro 200 bis 32,7 J (K mol)$^{-1}$ für EcoZeo20. Lediglich der negative Wert für ΔS^0 mit −6,8 J (K mol)$^{-1}$ bei CCP 20 deutet auf einen ungerichteten Sorptionsvorgang hin. Allerdings ist dieser im Vergleich zu den Literaturwerten nur geringfügig kleiner als 0. Demnach ist der Einfluss auf den Sorptionsvorgang als gering einzuschätzen.

Im Vergleich zu den publizierten Ergebnissen anderer Autoren zeigen die untersuchten CLI mit zunehmender Temperatur eine höhere Ammoniumaufnahme, wobei bei 34 °C am meisten Ammonium aufgenommen wurde.

6.1.6 Einfluss der Kontaktzeit

In Abb. 6.4 ist die Kinetik (Beladung *q(t)* als Funktion der Kontaktzeit) der drei untersuchten CLI in NH_4Cl-Lösung dargestellt. Des Weiteren ist die Angleichung nach dem ID-Modell, welches das höchste Bestimmtheitsmaß r^2 erreichte (Tab. 6.4), abgebildet.



(NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,6–7,1; m_S = 0,1 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$)

Abb. 6.4: Beladung q(t) von CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20 sowie die Angleichung nach dem ID-Modell als Funktion der Kontaktzeit.

Wie in Abb. 6.4 zu erkennen ist, zeichneten sich die untersuchten Sorbentien durch eine hohe initiale Sorption aus. Dies kann auf die sie umgebende große Grenzschicht, die eine hohe Aufnahmekapazität aufweist, zurückgeführt werden. Nach einer Kontaktzeit von 5 min hatten sie eine Beladung von 4 mg g^{-1} bis 5,5 mg g^{-1} erreicht, welche 68 % (*q(180 min) = 100 %*) im Falle von Micro 200 und EcoZeo 20 bzw. 76 % bei CCP 20 entsprachen. Nach 30 min wurden 83 % (CCP 20) bzw. 77 % (Micro 200 und EcoZeo 20) erreicht. Micro 200 und EcoZeo 20 erreichten nach 60 min 84 % der Beladung, wohingegen CCP 20 bereits 88 % im selben Zeitraum erreichte. Wie bereits in den vorangegangenen isothermen Untersuchungen (vgl. Kapitel 6.1.4) gezeigt wurde, erreichte CCP 20 im Vergleich zu den anderen Sorbentien die höchste Beladung.

In Tab. 6.4 sind die ermittelten Koeffizienten der Angleichung nach dem PSO-Modell und dem ID-Modell aufgeführt. Das hohe Bestimmtheitsmaß der Koeffizienten des ID-Modells weist auf die Limitierung der Sorptionsgeschwindigkeit durch intrapartikuläre Diffusion hin.

Die Angleichung gemäß dem PSO-Modell zeigt, dass CCP 20 die höchste Sorptionsgeschwindigkeit k_2 (0,064 g (mg min)$^{-1}$) erreichte, gefolgt von EcoZeo 20 (0,048 g (mg min)$^{-1}$) und Micro 200 (0,046 g (mg min)$^{-1}$). Die Gleichgewichtsbeladung q_e von CCP 20 war am höchsten (6,99 mg g^{-1}), gefolgt von Micro 200 (6,62 mg g^{-1}) und EcoZeo 20 (6,13 mg g^{-1}).

Die Angleichung nach dem ID-Modell zeigt, dass die Sorptionsgeschwindigkeit k_{ID} von Micro 200 am höchsten war (0,203 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$), gefolgt von EcoZeo 20

(0,191 mg ($min^{0,5}$ g)$^{-1}$) und schließlich CCP 20 (0,159 mg ($min^{0,5}$ g)$^{-1}$). Im Gegenzug war die initiale Sorption *C* von CCP 20 am höchsten (5,25 mg g^{-1}), gefolgt von Micro 200 (4,38 mg g^{-1}) und EcoZeo 20 (4,02 mg g^{-1}). Obwohl die Sorptionsgeschwindigkeit von Micro 200 und EcoZeo 20 höher war, erreichte keines der CLI die Höhe der Gleichgewichtsbeladung von CCP 20, das aufgrund seiner hohen initialen Sorption durch die große Grenzschicht unerreicht blieb. Der Sorptionsfaktor R_i von CCP 20 (0,27) war im Vergleich zu Micro 200 (0,36) und EcoZeo 20 (0,37) am geringsten, d. h. alle untersuchten Sorbentien wiesen eine nahezu vollständige anfängliche Sorption auf, wobei die des CCP 20 am stärksten ausgeprägt war.

Tab. 6.4: Koeffizienten der Sorptionskinetik nach dem PSO-Modell und dem ID-Modell von CCP 20, Micro 200 und EcoZeo 20.

Sorbens	Pseudo-Second-Order			Intrapartikuläre Diffusion			
	k_2	q_e	r^2	k_{ID}	C	r^2	R_i
	[g (mg min)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[mg ($min^{0,5}$ g)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[–]
CCP 20	0,064	6,99	0,8319	0,159	5,25	0,8852	0,27
Micro 200	0,046	6,62	0,8101	0,203	4,38	0,9520	0,36
EcoZeo 20	0,048	6,13	0,8158	0,191	4,02	0,9473	0,37

(NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,6–7,1; m_S = 0,1 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$)

Die Ergebnisse des PSO-Modells bestätigen die bereits publizierten Erkenntnisse, wonach eine hohe Sorptivkonzentration zu einer hohen Gleichgewichtsbeladung q_e, aber einer langsameren Sorptionsgeschwindigkeit k_2 führt (Karadag et al., 2007; Erdoğan und Ülkü, 2011; Moussavi et al., 2011). Die ermittelten k_2-Werte der Sorptionsgeschwindigkeiten sind niedriger als die von Karadag et al. (2007) (k_2 = 0,526 g (mg min)$^{-1}$; c_0 = 100 mg L^{-1}) und Moussavi et al. (2011) (k_2 = 0,096 g (mg min)$^{-1}$; c_0 = 100 mg L^{-1}), übertreffen jedoch die von Erdoğan und Ülkü (2011) (k_2 = 0,6 · 10^{-3} g (mg min)$^{-1}$; c_0 = 300 mg L^{-1}).

Ferner sorbierte Ammonium an Micro 200, dessen Partikelgrößenverteilung (0–200 µm) sich im Vergleich zu CCP 20 und Micro 200 (beide 0–20 µm) über einen weiten Bereich erstreckte, im Vergleich zu den anderen beiden Sorbentien langsamer. Dies bestätigt die Erkenntnisse von Erdoğan und Ülkü (2011) und Huang et al. (2010), die die größte Sorptionsgeschwindigkeit k_2 mit den kleinsten Partikeln erreichten.

6.1.7 Zusammenfassung

Zur Auswahl des am besten geeigneten CLI für die weiteren Sorptionsversuche wurden die KAK, das isoelektrische Gleichgewicht, die pH-abhängige Elimination, die isotherme Sorption und unterschiedliche Kontaktzeiten systematisch untersucht.

In einem pH-Bereich von 2 bis 8 konnten alle drei CLI Ammonium gleich gut eliminieren, wobei oberhalb eines pH-Wertes von 8 ein deutlicher Rückgang des Eliminationsgrads beobachtet werden konnte. Das CLI CCP 20 erzielte im Vergleich zu Micro 200 und EcoZeo 20 die höchste Beladung, was auf die hohe KAK und die große Vorbeladung mit K^+ und Na^+ zurückgeführt werden kann.

Das isoelektrische Gleichgewicht der CLI lag im alkalischen Bereich, was einerseits auf eine starke negative elektrische Ladung, die Kationen anzieht, und das Eluieren von Alkali- und Erdalkalikationen, die den pH-Wert beeinflussen, zurückgeführt werden kann.

Ferner zeigte sich, dass eine Kontaktzeit von 30 min zum Erreichen von 77−83 % und 60 min zum Erreichen von 84–88 % der maximal möglichen Beladung ausreichend war. Die höchste Beladung (q_{eq} = 18,8 mg g^{-1}) wurde von CCP 20 bei 34 °C erreicht (untersuchter Bereich: 10–34°C). Der Sorptionsvorgang war exotherm und exergon.

Für die weiteren Untersuchungen wurde aufgrund der gegenüber den anderen untersuchten CLI überlegenen Eigenschaften das CLI CCP 20 ausgewählt.

6.2 Einfluss der Matrix auf den Sorptionsvorgang

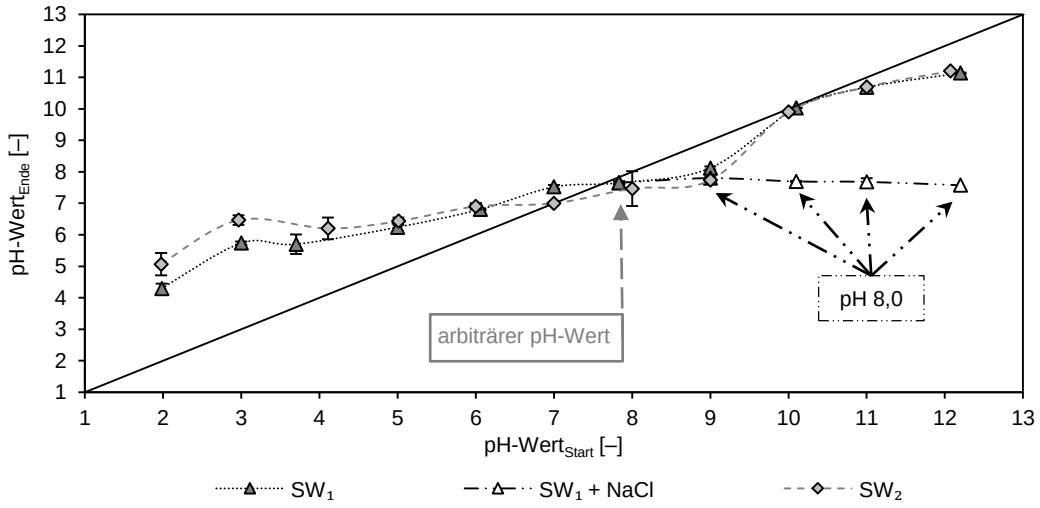
6.2.1 Zielstellung und Grundlegendes

Die Matrix des Vielstoffgemisches Schlammwasser umfasst unterschiedliche organische und anorganische Verbindungen, die Einfluss auf den Sorptionsvorgang nehmen können. Um den Einfluss der Schlammwassermatrix auf den Sorptionsvorgang zu erfassen, wurden die Untersuchungen aus Kapitel 6.1 mit zwei unterschiedlichen Schlammwässern (SW_1: Filtrat aus der Kammerfilterpresse der Kläranlage Offenburg; SW_2: Filtrat aus der Kammerfilterpresse der Kläranlage Sindelfingen) und dem Sorbens CCP 20 durchgeführt und mit den im Falle matrixfreier Sorptivlösung ermittelten Ergebnissen (Kapitel 6.1) verglichen. Neben dem Einfluss des pH-Wertes und der isothermen Sorption wurde der Einfluss der spezifischen Sorbensgabe, der Temperatur und der Vorbeladung auf die erforderliche Kontaktzeit zur Erreichung einer bestimmten Beladung untersucht. Hierdurch wurden die Randbedingungen bestimmt, unter welchen eine hohe Beladung des Sorbens in möglichst kurzer Zeit erreicht werden kann.

Diese Randbedingungen sind maßgeblich für eine verfahrenstechnische Umsetzung, z. B. bei der Dimensionierung der Reaktorgröße (Kapitel 7.3.1).

6.2.2 Isoelektrisches Gleichgewicht und pH-abhängige Elimination

In Abb. 6.5 sind die pH-Werte von SW_1 und SW_2 nach der pH-Einstellung auf der Abszisse und die des Filtrats, also des Schlammwassers nach dem Kontakt mit CCP 20, auf der Ordinate aufgetragen. Der arbiträre pH-Wert von SW_1 betrug 7,9 und der von SW_2 8,0. Im alkalischen Bereich wurde teilweise keine Änderung des pH-Wertes festgestellt. Dies kann auf den Rückgang der Ammoniumaufnahme zurückgeführt werden, da bei pH-Werten > 8 ungeladenes NH_3 entsteht, das nicht am CLI sorbiert. Infolgedessen werden keine Kationen eluiert, die zu einer Änderung des pH-Wertes führen können.



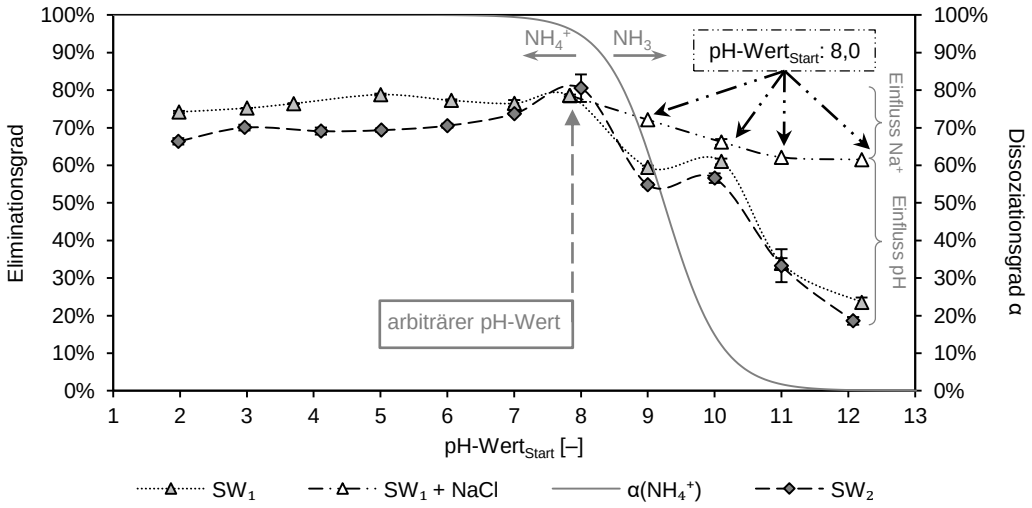
(SW$_1$: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; SW$_2$: c_0 = 927 mg L^{-1} NH_4-N; m_S = 0,1 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$, T = 22 °C)

Abb. 6.5: pH-Werte des Filtrates nach 20 h Kontakt als Funktion der pH-Werte des Schlammwassers (nach Einstellung des pH-Wertes vor dem Kontakt mit dem Sorbens); zusätzlich ist der Einfluss einer äquimolaren Menge an Na^+ (aus NaCl statt NaOH zur pH-Anhebung) auf den pH-Wert von SW_1 dargestellt.

Die pH-Werte im Filtrat im Bereich 2 bis 7 stiegen an, was einerseits auf die Entnahme von NH_4^+ andererseits auf die Elution von Kationen (z. B. Na^+, K^+, Ca^{2+} und Mg^{2+}) zurückgeführt werden kann. Das isoelektrische Gleichgewicht (pH_{ISO}) von CCP 20 mit beiden Schlammwässern trat bei pH-Werten von 8 und 10 auf. Dieselben Werte von pH_{ISO} wurden auch nach dem Kontakt von matrixfreier NH_4Cl-Lösung mit CCP 20 (vgl. Kapitel 6.1.3) ermittelt. Ein Einfluss der Schlammwassermatrix auf den pH_{ISO} ist somit nicht feststellbar. Zusätzlich ist in Abb. 6.5 der pH-Wert dargestellt, der sich nach der Zugabe von NaCl einstellte. Natriumionen, die durch NaOH zur Einstellung des pH-Wertes in die Probe gegeben werden, konkurrieren mit Ammonium um die Sorptionsplätze im CLI. Um den Einfluss der Natriumionen darzustellen, ohne zusätzlich den

pH-Wert zu ändern, wurde äquimolar NaCl zugegeben. Eine Beeinflussung des pH_{ISO} durch die zugegebenen Na^+-Kationen war nicht zu erkennen. Zusätzlich sind im Anhang A.3 die Titrationskurven von NH_4Cl, SW_1 und SW_2 aufgeführt.

In Abb. 6.6 ist die Elimination von Ammonium aus SW_1 und SW_2 durch CCP 20 als Funktion des Anfangs-pH-Wertes dargestellt. Zusätzlich wurde SW_1 bei pH 8 äquimolar mit NaCl statt NaOH aufgestockt, um den störenden Effekt von Na^+-Kationen, die zur Anhebung des pH-Wertes mittels NaOH eingebracht wurden, darzustellen. Daher blieb der pH-Wert in den mit NaCl aufgestockten Ansätzen bei ca. 8. Des Weiteren ist der Dissoziationsgrad *α* des Ammonium-Ammoniak-Systems über den pH-Wert aufgetragen (Berechnungsformeln siehe Anhang A.7.2 bzw. Säurekonstanten in Tab. A.3).



(SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; SW_2: c_0 = 927 mg L^{-1} NH_4-N; m_S = 0,1 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$, T = 22 °C)

Abb. 6.6: Eliminationsgrad von Ammonium aus Schlammwasser durch CCP 20 nach 20 h Kontaktzeit als Funktion unterschiedlicher Start-pH-Werte des Schlammwassers (nach Einstellung des pH-Wertes vor dem Kontakt mit dem Sorbens); zusätzlich ist der Einfluss einer äquimolaren Menge an Na^+ (aus NaCl statt NaOH zur pH-Anhebung) auf den pH-Wert von SW_1 dargestellt.

Oberhalb eines pH-Wertes von 8 konnte eine Abnahme des Eliminationsgrades beobachtet werden. Diese ging bei SW_1 von 79 % bei pH 8 auf 58 % bei pH 9 (59 % bei pH 10) zurück und fiel auf 24 % bei pH 12,2 ab. Bei gleichen pH-Werten sank die Elimination aus SW_2 von 81 % auf 55 % (57 % bei pH 10) und schließlich auf 19 % (bei pH 12) ab. Die Ansätze mit NaCl anstelle von NaOH zeigen, dass der Einfluss der um Sorptionsplätze konkurrierenden Natriumionen auf den Eliminationsgrad geringer ist als der Einfluss des pH-Wertes. So ging zwar der Eliminationsgrad durch die zugegebenen Na^+ (aus NaCl) von 79 % auf 62 % zurück, dieselbe Stoffmenge NaOH,

wodurch der pH-Wert auf 12,2 anstieg, bewirkte allerdings einen Rückgang des Eliminationsgrades auf 24 %.

Aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung eliminierte CCP 20 bei pH 9 73 % und bei pH 12,2 noch 20 % des Ammoniums (vgl. Kapitel 6.1.3). Aufgrund der Schlammwassermatrix erreichte CCP 20 bei gleichen pH-Werten eine geringere Elimination.

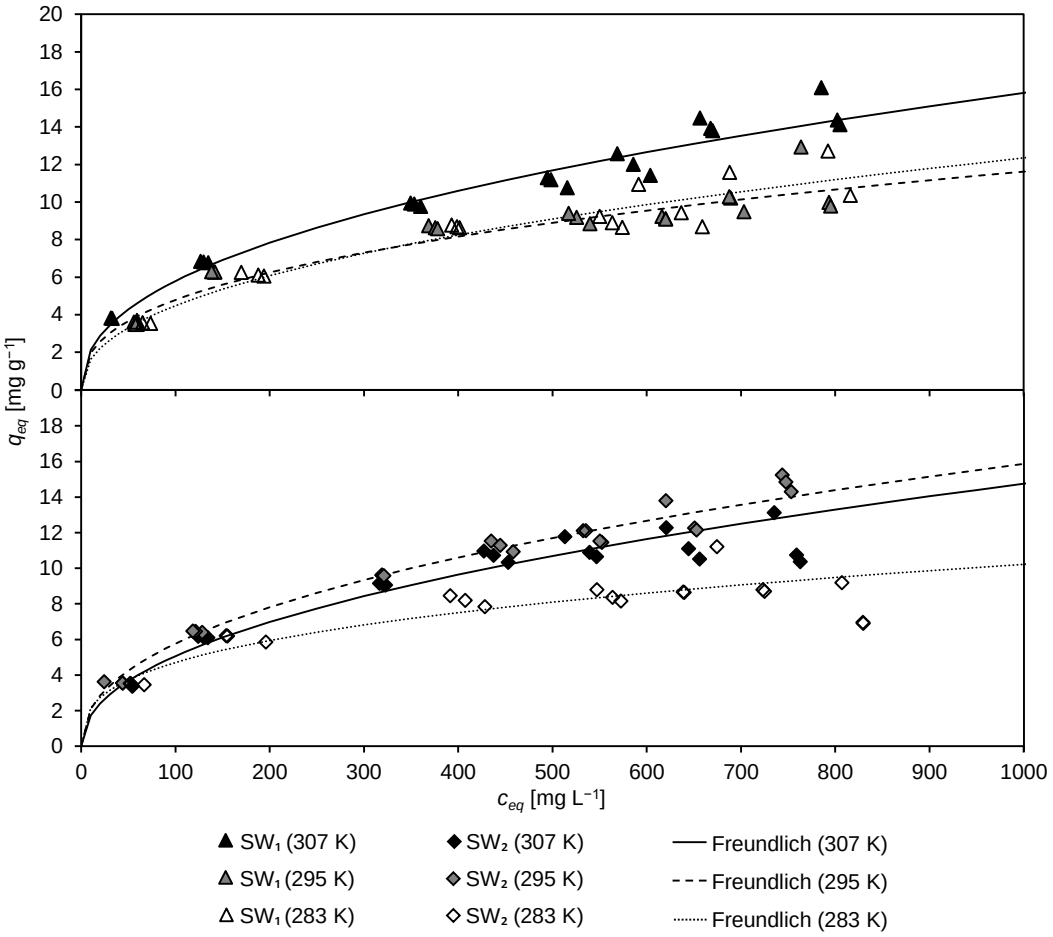
Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen Temel und Kuleyin (2016) bei Untersuchungen mit Sickerwasser. Sie stellten fest, dass Ammonium bei pH-Werten von 6 bis 8 am besten von CLI entfernt wird (Maximum 68 % bei pH 7) und verzichteten daher auf eine Anpassung des pH-Wertes (Mittelwert 7,95). Ähnliches berichteten Ye et al. (2015) bei der Untersuchung von Sickerwasser und stellten bei pH 7,1 die größte Elimination fest. Montegut et al. (2016) erzielten zwar bei pH 7 eine höhere Beladung (q = 17,7 mg g^{-1}) von CLI mit Ammonium aus Schweinegülle als beim arbiträren pH von 8,2 (q = 12,5 mg g^{-1}), verzichteten jedoch ebenfalls auf eine Anpassung des pH-Wertes aufgrund des hohen Chemikalieneinsatzes. Ferner stellten Huang et al. (2015) bei ihren Untersuchungen von künstlichem Schweineabwasser fest, dass bei pH 7 am meisten Ammonium entfernt wird. Bei höheren pH-Werten berichteten sie von einem starken Rückgang der Sorption, wohingegen Li et al. (2011) keine Auswirkung des pH-Wertes im Bereich von 5–9 auf die Sorption von Ammonium aus Trinkwasser feststellten.

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass bei einem pH-Wert von 7 Ammonium zu einem hohen Anteil eliminiert wird. Im Gegensatz zu den Literaturergebnissen konnte beim arbiträren pH-Wert (7,9 bzw. 8) ein hoher Eliminationsgrad mit CCP 20 erreicht werden. Allerdings sollte dafür der pH-Wert der Sorptivlösung nicht höher als 8 sein.

6.2.3 Isotherme Sorption

In Abb. 6.7 sind die Gleichgewichtsbeladung q_{eq} des Sorbens CCP 20 sowie die zugehörige Gleichgewichtskonzentration c_{eq} nach 20 h Kontaktzeit mit SW_1 und SW_2 bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die Linien stellen die Isothermenangleichung nach Freundlich dar, die das höchste Bestimmtheitsmaß aller untersuchten Isothermenangleichungen (Freundlich, Langmuir, Temkin) erreichte. Die ermittelten Koeffizienten der Isothermenangleichungen sowie deren Bestimmtheitsmaß sind in Tab. 6.5 aufgelistet. Wie bereits in den Untersuchungen mit matrixfreier NH_4Cl-Lösung (vgl. Kapitel 6.1.4) dargelegt wurde, hat CLI eine heterogene Oberfläche, wodurch eine nicht-ideale Sorption erfolgt. Aus dem hohen Bestimmtheitsmaß der Freundlich-Isotherme kann abgeleitet werden, dass der Sorptionsvorgang aus Schlammwasser ebenfalls nicht-ideal ist (z. B. sind einerseits Mehrfachbelegungen eines Sorptionsplatzes möglich, andererseits sind verfügbare Sorptionsplätze nicht belegt).

Der pH-Wert des Filtrats von SW_1 (pH_{Start} 8,1) stellte sich während des Kontakts auf Werte zwischen 7,6 und 8,6 bzw. bei SW_2 (pH_{Start} 7,9) auf 7,2 bis 8,0 ein, wobei ersterer bei geringen Sorbensmassen auftrat und letzterer im Blindansatz ohne Sorbens ermittelt wurde. Demzufolge sank der pH-Wert durch den Sorptionsvorgang leicht ab.



(SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 8,1; pH_{Ende} 7,6–8,6. SW_2: c_0 = 866–914 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,9; pH_{Ende} 7,2–8,0)

Abb. 6.7: Gleichgewichtsbeladung q_{eq} und Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von CCP 20 und Freundlich-Isotherme von CCP 20 nach 20 h Kontaktzeit mit SW_1 bzw. SW_2 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die NH_4-N-Ausgangskonzentration beider Schlammwässer hatte eine ähnliche Größenordnung (SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; SW_2: c_0 = 866–914 mg L^{-1} NH_4-N) wie die der matrixfreien NH_4Cl-Lösung (c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N). Im direkten Vergleich mit NH_4Cl-Lösung (vgl. Kapitel 6.1.4) zeigte sich jedoch, dass das Sorbens bei beiden Schlammwässern eine wesentlich geringere Beladung erreichte. Die höchste Gleichgewichtsbeladung von CCP 20 mit Ammonium aus SW_1 betrug 16,1 mg g^{-1} bei 34 °C, was deutlich geringer war als aus der NH_4Cl-Lösung (q_{eq} = 18,8 mg g^{-1}; vgl. Kapitel 6.1.4). Aus SW_2 wurde die höchste Gleichgewichtsbeladung von 15,3 mg g^{-1} bei 22 °C

erreicht. Bei 34 °C wurde eine geringere Gleichgewichtsbeladung erzielt, was jedoch wahrscheinlich auf eine Änderung der Ammoniumkonzentration in der Probe zwischen den Untersuchungen zurückzuführen ist.

Die verglichen mit matrixfreier Lösung geringere Beladung des CCP 20 könnte auf die im Schlammwasser enthaltenen Inhaltsstoffe zurückgeführt werden, die zu einer Verringerung der Aufnahmekapazität führen. Vor allem die tiefergelegenen Sorptionsplätze im Gerüstgitter des CLI sind vermutlich schwerer zugänglich, die Zugangsporen möglicherweise blockiert oder Sorptionsplätze durch andere im Schlammwasser enthaltene Stoffe bereits belegt. Eine Verblockung der Poren des Gerüstgitters könnte z. B. durch Feststoffe hervorgerufen werden. Hinzu verändert sich die Viskosität des Schlammwassers abhängig von der Temperatur, wodurch ebenfalls die Beladung des CLI beeinflusst werden könnte.

Ein Rückgang der Aufnahmekapazität von Zeolith durch den Einfluss der Abwassermatrix wurde in mehreren Publikationen berichtet (Montegut et al., 2016; Wang et al., 2006). Montegut et al. (2016) stellten fest, dass die Aufnahmekapazität des untersuchten CLI von 10 mg g^{-1} (NH_4Cl-Lösung; c_0 = 0,43 M NH_4Cl) bei Verwendung von Schweinegülle (c_0 = 7700 mg L^{-1} NH_4^+(= 0,77 % (m/m))) auf 2 mg g^{-1} zurückging. Ähnliches berichteten Wang et al. (2006), die einen Rückgang um 10–20 % der Aufnahmekapazität des untersuchten CLI feststellten, wenn sie statt NH_4Cl-Lösung (c_0 = 119,48 mg L^{-1} NH_4-N) Sickerwasser einer Klärschlammdeponie (c_0 = 115,16 mg L^{-1} NH_4-N) als Sorptiv verwendeten. Dies führten sie auf Ionen wie z. B. Na^+, K^+, Mg^{2+} und Ca^{2+} im Sickerwasser zurück.

Die untersuchten Schlammwässer SW_1 und SW_2 erreichten unterschiedlich hohe Gleichgewichtsbeladungen (SW_1: q_{eq} = 16,1 mg g^{-1} bei 34 °C, SW_2: q_{eq} = 15,3 mg g^{-1} bei 22 °C). Hinsichtlich der Standard-Abwasserparameter wie z. B. c_{CSB}, X_{TS} unterschieden sich die beiden Schlammwässer geringfügig (Tab. 5.5). Jedoch wiesen sie eine unterschiedlich hohe Konzentration an Alkali- und Erdalkalikationen auf. Die um Sorptionsplätze konkurrierenden Kationen wie z. B. K^+ und Na^+ waren in geringeren Stoffkonzentrationen (K^+: SW_1: 234 mg L^{-1} = 6,0 mmol L^{-1}; SW_2: 87,5–91 mg L^{-1} = 2,2–2,3 mmol L^{-1}; Na^+: SW_1: 126 mg L^{-1} = 5,5 mmol L^{-1}; SW_2: 129–132 mg L^{-1} = 5,6–5,7 mmol L^{-1}) als Ammonium (SW_1: 967 mg L^{-1} NH_4-N = 69 mmol L^{-1}; SW_2: 776–914 mg L^{-1} NH_4-N = 55,4–65,2 mmol L^{-1}) vorhanden. Ammonium lag also im mehrfachen Überschuss vor (SW_1: $NH_4^+/K^+ \approx 12$; $NH_4^+/Na^+ \approx 13$; SW_2: $NH_4^+/K^+ \approx 24–30$; $NH_4^+/Na^+ \approx 10–12$) und dominierte daher den Sorptionsvorgang.

Von Wang et al. (2006) wurden Ionenverhältnisse von Ammonium zu Kalium und Natrium ($NH_4^+/Na^+ \approx 2,7$; $NH_4^+/K^+ \approx 14,6$) im Sickerwasser berichtet, bei denen sie eine

um 10–20 % geringere Aufnahmekapazität des CLI von Ammonium aus Sickerwasser im Vergleich zu Ammonium aus NH_4Cl-Lösung beobachteten. Das ermittelte Ionenverhältnis von Ammonium zu Kalium und Natrium in SW_1 und SW_2 war größer, jedoch betrug der Rückgang der Beladung durch die Matrix im Vergleich zu matrixfreier Lösung ebenfalls zwischen 13 % und 18 %. Offenbar wird die Aufnahmekapazität von CCP 20 einerseits durch die im Schlammwasser enthaltenen Kationen, andererseits aber auch durch die Matrix des Schlammwassers beeinflusst.

Tab. 6.5: Koeffizienten der Isothermenanpassung nach Freundlich, Langmuir und Temkin für CCP 20 nach 20 h Kontaktzeit mit SW_1 bzw. SW_2 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Sorptiv	Temperatur	Freundlich			Langmuir				Temkin	
	T	K_F	$1/n$	r^2	K_L	q_{max}	r^2	A_T	b_T	r^2
[–]	[K]	[L g^{-1}]	[–]	[–]	[L mg^{-1}]	[mg g^{-1}]	[–]	[L mg^{-1}]	[J g $(mg\ mol)^{-1}$]	[–]
	283	0,590	0,440	0,9087	0,005	12,38	0,5351	0,0495	846	0,8989
SW_1	295	0,811	0,385	0,9006	0,007	11,42	0,5202	0,0716	954	0,9180
	307	0,777	0,436	0,9603	0,005	17,31	0,5377	0,0631	735	0,9173
	283	0,998	0,337	0,6701	0,006	11,683	0,5137	0,1188	1209	0,6828
SW_2	295	0,759	0,440	0,9711	0,005	16,64	0,5386	0,0670	724	0,9311
	307	0,596	0,464	0,8964	0,005	15,08	0,5257	0,0549	798	0,9322

(SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 8,1; pH_{Ende} 7,6–8,6. SW_2: c_0 = 866–914 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,9; pH_{Ende} 7,2–8,0)

6.2.4 Thermodynamische Eigenschaften

In Tab. 6.6 sind die ermittelten thermodynamischen Zustandsgrößen freie Reaktionsenthalpie ΔG^0, freie Standardenthalpie ΔH^0 und molare Standardentropie ΔS^0 nach 20 h Kontaktzeit von CCP 20 mit SW_1 bzw. SW_2 aufgeführt.

Tab. 6.6: Thermodynamische Zustandsgrößen von CCP 20 nach 20 h Kontaktzeit mit SW_1 bzw. SW_2.

Sorptiv	Temperatur	Freie Reaktionsenthalpie	Freie Standardenthalpie	Molare Standardentropie
	T	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0
[–]	[K]	[kJ mol^{-1}]	[kJ mol^{-1}]	[J (K mol)$^{-1}$]
	283	−15,0		
SW_1	295	−16,4	8,5	84,3
	307	−17,0		
	283	−16,2		
SW_2	295	−16,3	−15,5	2,6
	307	−16,3		

(SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 8,1; pH_{Ende} 7,6–8,6. SW_2: c_0 = 866–914 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,9; pH_{Ende} 7,2–8,0)

Im untersuchten Temperaturbereich (283–307 K) lag aufgrund der negativen freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 ein exergoner, d. h. freiwilliger Sorptionsvorgang des Ammoniums an CLI vor. Die freie Standardenthalpie ΔH^0 war bei der Sorption aus SW_1 positiv, d. h. es lag eine endotherme Reaktion vor. Im Gegensatz hierzu lag bei der Sorption aus SW_2 eine exotherme Reaktion vor, wie ebenfalls bei der Sorption aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung (Kapitel 6.1.5). Die positive molare Standardentropie ΔS^0 zeigt, dass es sich um einen gerichteten Prozess handelte, der sich mit zunehmender Temperatur geringfügig steigerte.

Bei der Sorption aus matrixfreier Lösung lag ebenfalls eine exergone Reaktion des CCP 20 mit Ammonium vor. Die freie Standardenthalpie ΔH^0 ist negativ, demnach lag eine exotherme Reaktion wie ebenfalls bei der Sorption aus SW_2 vor.

Unabhängig von der Matrix ist die Reaktion von Ammonium mit CLI freiwillig und gerichtet. Lediglich die Reaktionsart (endotherm oder exotherm) kann durch die Matrix

beeinflusst werden. Jedoch ist der Einfluss der Reaktionsart auf die Höhe der Beladung gering. Obwohl im Falle der NH_4Cl-Lösung und SW_2 eine exotherme Reaktion vorlag, wurde bei höherer Temperatur dennoch eine höhere Beladung erzielt. Vermutlich ist der Einfluss der temperaturabhängigen Viskosität der Sorptivlösung auf die Höhe der Beladung des CLI stärker als der Einfluss der freien Standardenthalpie ΔH^0.

6.2.5 Einfluss der spezifischen Sorbensgabe auf die Kontaktzeit

In Abb. 6.8 ist die Beladung *q(t)* an CCP 20 bei unterschiedlichen spez. Sorbensgaben (0,05–0,2 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$) nach dem Kontakt mit NH_4Cl-Lösung bzw. mit SW_1 und SW_2 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit *t* abgebildet. Zusätzlich ist die Näherung nach dem ID-Modell, die das höchste Bestimmtheitsmaß erzielt hatte, dargestellt.

Wie in Abb. 6.8 zu sehen ist, konnte bereits nach 5 min, unabhängig von der Ausgangsmatrix, eine Beladung zwischen 3,07 mg g^{-1} und 7,25 mg g^{-1} des CCP 20 festgestellt werden. Nach 30 min Kontaktzeit wurde aus der NH_4Cl-Lösung in Abhängigkeit von der spez. Sorbensgabe (0,05–0,2 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$) eine Beladung zwischen 4,15 mg g^{-1} und 7,56 mg g^{-1} erreicht. Nach 60 min war diese auf 4,30 mg g^{-1} bis 8,34 mg g^{-1} und nach 120 min zwischen 4,41 mg g^{-1} und 8,66 mg g^{-1} angestiegen.

In Tab. 6.7 ist die relative Beladung von CCP 20 bezogen auf die maximal erreichbare Beladung nach 180 min (q(180 min) = *100 %*) der untersuchten Proben bei unterschiedlicher Sorbensgabe aufgeführt.

Nach einer Kontaktzeit von 5 min mit NH_4Cl-Lösung erreichte das CCP 20 mit zunehmender Sorbensgabe zwischen 73 % und 83 % der maximalen Beladung (q(180 min) = 100 %). Im selben Zeitraum erreichte CCP 20 aus SW_1 zwischen 70 % und 83 % und aus SW_2 zwischen 46 % und 71 % der Beladung. Im Falle von SW_2 zeigte sich ein abweichendes Verhalten der Sorptionskinetik bei einer Sorbensgabe von 0,05 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$. Die anfängliche Sorption innerhalb von 5 min Kontaktzeit war hier wesentlich geringer als bei den unter gleichen Randbedingungen durchgeführten Untersuchungen mit NH_4Cl bzw. SW_1.

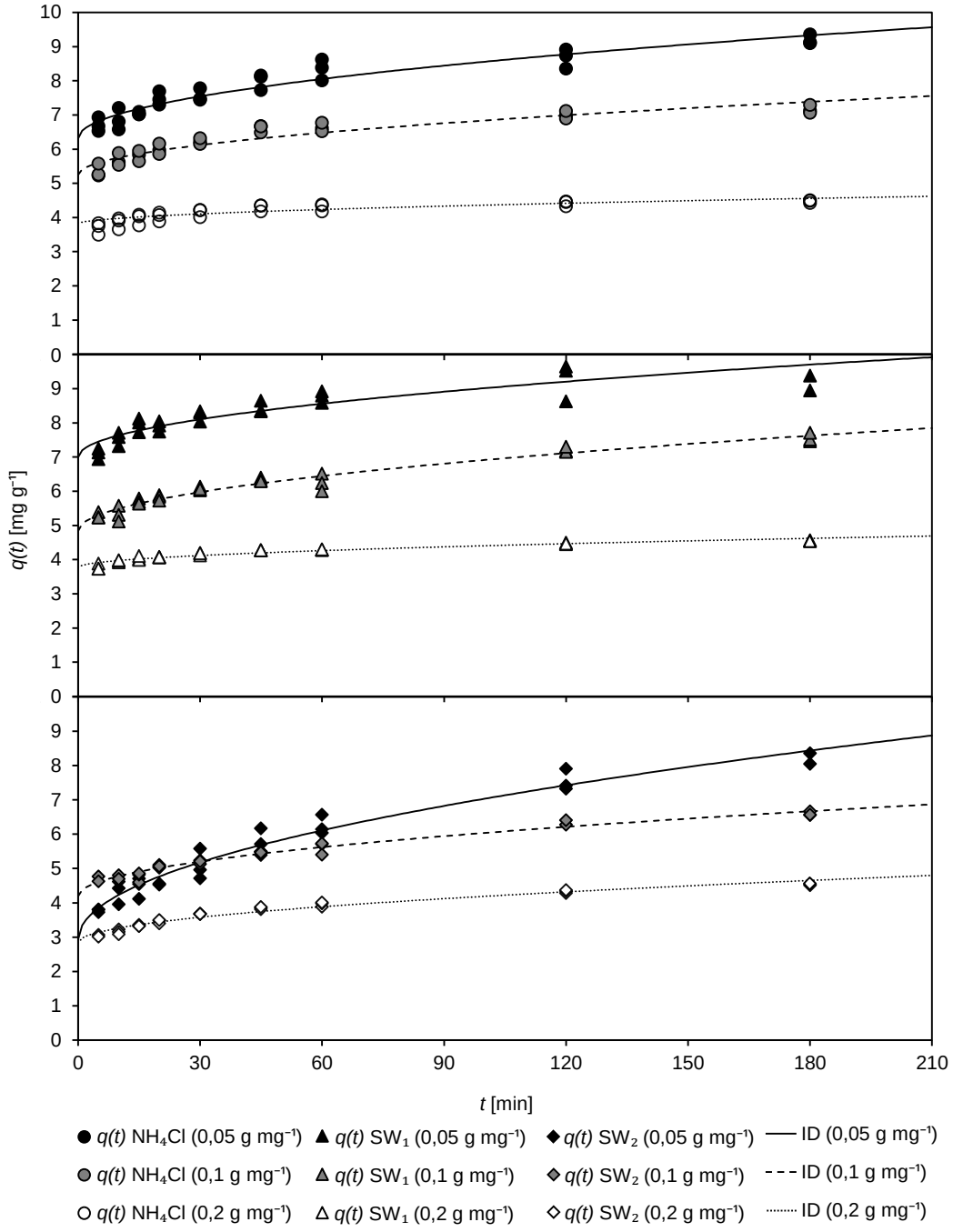
Tab. 6.7: Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 % von CCP 20 nach unterschiedlicher Sorbensgabe.

Sorbensgabe	Probe	Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 %				
m_S		q(5 min)	q(15 min)	q(30 min)	q(60 min)	q(120 min)
[g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$]		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,05		73	77	82	91	94
0,1	NH_4Cl	75	81	87	93	98
0,2		83	89	93	96	99
0,05		75	84	87	93	98
0,1	SW_1	70	75	80	83	95
0,2		83	89	92	94	98
0,05		46	54	62	76	92
0,1	SW_2	71	72	79	85	96
0,2		67	73	81	87	95

(T = 22 °C; NH_4Cl-Lösung: c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,3–7,0; SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,5–8,5; SW_2: c_0 = 718–914 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,7–8,2)

Nach einer Kontaktzeit von 60 min mit NH_4Cl hatte das CCP 20 über 90 % seiner Beladung erreicht. Aus SW_1 war nach gleicher Kontaktzeit die Beladung des CCP 20 in einer vergleichbaren Höhe bei einer Sorbensgabe von 0,05 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$ bzw. 0,2 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$. Lediglich bei der Sorbensgabe von 0,1 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$ wurde eine Kontaktzeit von 120 min benötigt um über 90 % der Beladung zu erreichen. Aus SW_2 war das CCP 20 nach 120 min zu über 90 % beladen.

In Tab. 6.8 sind die ermittelten Koeffizienten der Angleichung nach dem PSO-Modell und dem ID-Modell aufgeführt. Das hohe Bestimmtheitsmaß des ID-Modells weist auf die Limitierung der Sorptionsgeschwindigkeit durch die intrapartikuläre Diffusion hin.



(T = 22 °C; NH_4Cl-Lösung: c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,3–7,0; SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,5–8,5; SW_2: c_0 = 718–914 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,7–8,2)

Abb. 6.8: Beladung q(t) gemessen von CCP 20 als Funktion der Kontaktzeit t nach unterschiedlicher Sorbensgabe (0,05–0,2 g mg⁻¹) und angeglichen mit dem ID-Modell.

Tab. 6.8: Koeffizienten der Sorptionskinetik nach dem PSO- und dem ID-Modell von CCP 20 nach unterschiedlicher Sorbensgabe.

Sorbensgabe	Probe	Pseudo-Second-Order Kinetik			Intrapartikuläre Diffusionskinetik			
m_S		k_2	q_e	r^2	k_{ID}	C	r^2	R_i
[g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$]		[g (mg min)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[mg (min^{0,5} g)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[–]
0,05		0,041	8,84	0,7704	0,225	6,31	0,9119	0,31
0,1	NH_4Cl	0,064	6,99	0,8319	0,159	5,25	0,8852	0,27
0,2		0,154	4,45	0,7605	0,058	3,78	0,7595	0,15
0,05		0,048	9,26	0,7849	0,202	7,00	0,8543	0,26
0,1	SW_1	0,043	7,19	0,7486	0,208	4,84	0,9566	0,36
0,2		0,188	4,45	0,8355	0,063	3,77	0,9134	0,17
0,05		0,008	8,56	0,8305	0,410	2,93	0,9500	0,64
0,1	SW_2	0,020	6,78	0,7309	0,185	4,19	0,9704	0,36
0,2		0,062	4,35	0,8263	0,135	2,84	0,9647	0,37

(T = 22 °C; NH_4Cl-Lösung: c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,3–7,0; SW_1: c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,5–8,5; SW_2: c_0 = 718–913 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,7–8,2)

Die ermittelten Koeffizienten des PSO-Modells und des ID-Modells zeigen, dass die Sorbensgabe maßgeblich die Geschwindigkeit der Ammoniumaufnahme beeinflusst. Bei den untersuchten Proben stieg k_2 mit zunehmender Sorbensgabe an, d. h. das Sorptionsgleichgewicht wurde früher erreicht. Bei der geringsten Sorbensgabe von 0,05 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$ betrug k_2 zwischen 0,008 g (mg min)$^{-1}$ (SW_2) und 0,041 g (mg min)$^{-1}$ (NH_4Cl) und stieg überproportional bei einer Gabe von 0,2 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$ auf 0,062 g (mg min)$^{-1}$ (SW_2), 0,154 g (mg min)$^{-1}$ (NH_4Cl) oder gar bis 0,188 g (mg min)$^{-1}$ (SW_1) an. Im Gegenzug sank die Beladung q_e mit zunehmender Sorbensgabe von 9,26 mg g^{-1} (SW_1) auf 4,35 mg g^{-1} (SW_2). Die Koeffizienten des ID-Modells zeigen, dass mit zunehmender Sorbensgabe die Werte für k_{ID} kleiner werden, d. h. dass das Sorptionsgleichgewicht früher erreicht wurde. So erreichte k_{ID} Werte von 0,410 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ (SW_2) bzw. 0,202 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ und 0,225 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ (SW_1 und NH_4Cl) bei einer Gabe von 0,05 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$, die dann bei einer Gabe von 0,2 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$ auf 0,135 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ (SW_2) bzw. 0,063 mg (min^{0,5} g)$^{-1}$ und 0,058 mg (min$^{0,5\,g}$)$^{-1}$ absanken. Die zur Grenzschicht proportionale Konstante C, die die initiale Sorption wiedergibt, wurde ebenfalls durch eine größere Sorbensgabe von 6,31 mg g^{-1} auf 3,78 mg g^{-1} (NH_4Cl), 7,00 mg g^{-1} auf 3,77 mg g^{-1} (SW_1) bzw. von 4,19 mg g^{-1} auf 2,84 mg g^{-1} (SW_2) vermindert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit größerer spezifischer Dosierung entsprechend mehr Sorptionsplätze bereitstehen. Je mehr Sorptionsplätze vorhanden sind, desto schneller wird folglich das Sorbensgleichgewicht erreicht, wobei die Beladungshöhe geringer ist.

Im Rahmen der untersuchten Kontaktzeit zeigte sich nur ein geringer Einfluss der Probenmatrix auf die Höhe der Beladung. Ebensowenig wurde die Aufnahmegeschwindigkeit k_2 bzw. k_{ID} (ausgenommen SW_2 bei einer spez. Dosierung von 0,05 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$) beeinflusst. Die festgestellten Unterschiede in der relativen Beladung (bezogen auf q(180 min)) waren zu gering um als relevant betrachtet zu werden. Unabhängig von der Matrix befand sich das CCP 20 nach 120 min im Gleichgewicht.

Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Wang et al. (2006), die berichteten, dass zwar die Sorption von Ammonium aus matrixfreier Sorptivlösung nach einer Stunde Kontaktzeit einen Gleichgewichtszustand erreichte, aus Sickerwasser jedoch 2,5 h zum Erreichen des Gleichgewichtszustands erforderlich waren. Hierfür machten die Autoren störende Kationen wie z. B. Na^+, K^+, Mg^{2+} und Ca^{2+} ($NH_4^+/Na^+ \approx 2{,}7$; $NH_4^+/K^+ \approx 14{,}6$) im Sickerwasser verantwortlich. Aufgrund des hohen stöchiometrischen Überschusses an Ammonium in den in dieser Arbeit untersuchten Schlammwässern (SW_1: $NH_4^+/K^+ \approx 12$; $NH_4^+/Na^+ \approx 13$; SW_2: $NH_4^+/K^+ \approx 24$–30; $NH_4^+/Na^+ \approx 10$–

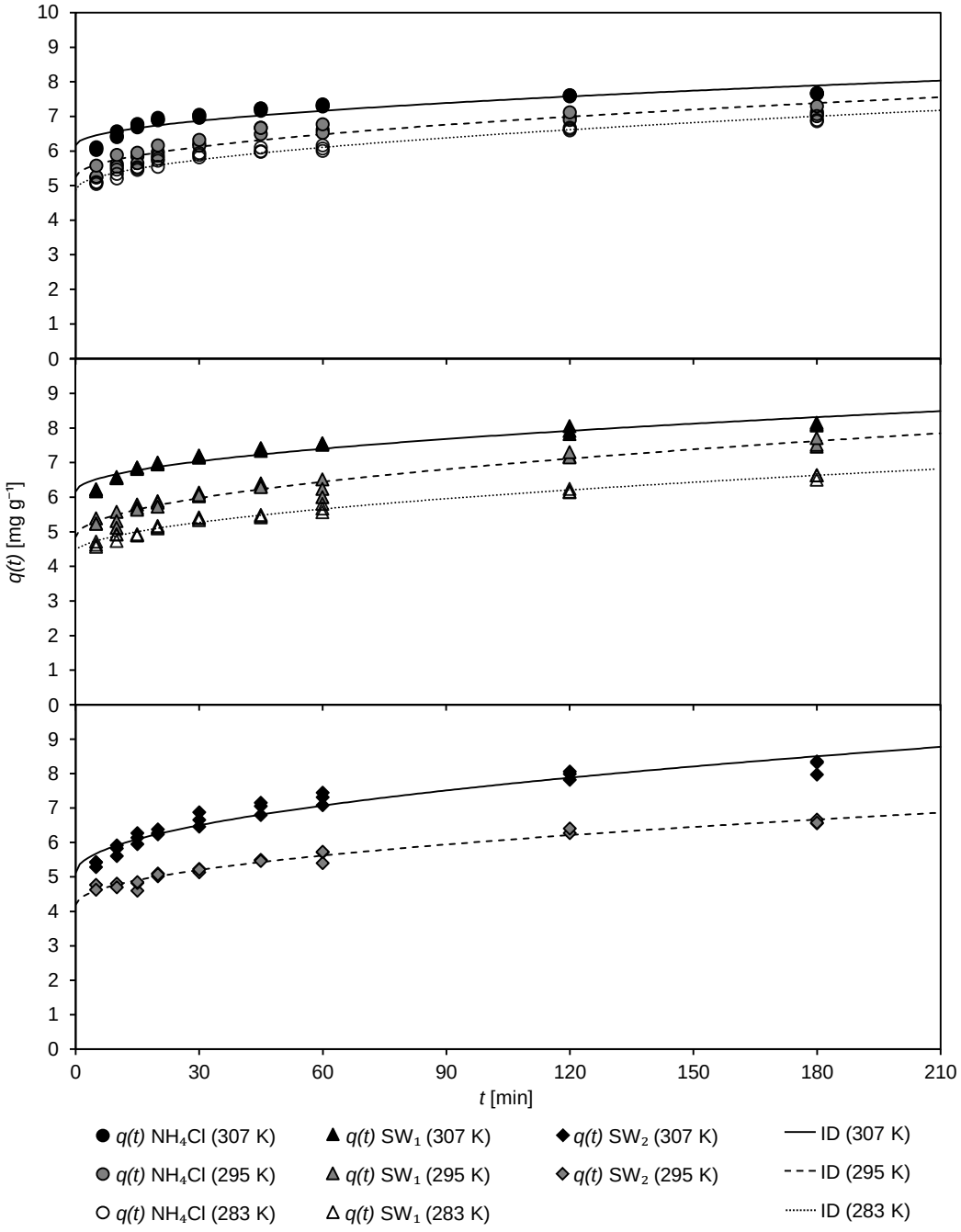
12) kann der störende Einfluss von konkurrierenden Kationen als gering bewertet werden, weshalb kein großer Unterschied zwischen matrixfreier Sorptivlösung und Schlammwasser bestand.

6.2.6 Einfluss der Temperatur auf die Kontaktzeit

In Abb. 6.9 sind die Ammoniumbeladungen von CCP 20 nach zunehmender Kontaktzeit bei unterschiedlichen Temperaturen aus matrixfreier Sorptivlösung und Schlammwasser dargestellt. Die Angleichungen der Sorptionskinetik bei den untersuchten Temperaturen nach dem ID-Modell sind als Linien dargestellt.

Über den gesamten Temperaturbereich von 283 K bis 307 K konnte mit den untersuchten Sorptiven eine schnelle Aufnahme des Ammoniums durch CCP 20 beobachtet werden. Innerhalb der ersten fünf Minuten Kontaktzeit erfolgte unabhängig von der Probenmatrix eine hohe Beladung. In Tab. 6.9 ist die relative Beladung von CCP 20 bezogen auf die maximal erreichbare Beladung nach 180 min (q(180 min) = 100 %) der untersuchten Proben bei unterschiedlichen Temperaturen (283–307 K) aufgeführt.

Das CCP 20 wurde aus NH_4Cl-Lösung nach fünf Minuten zwischen 73 % (bei 283 K) und 79 % (bei 307 K) beladen (q(180 min) = 100 %). Aus SW_1 wurde im selben Zeitraum eine Beladung zwischen 70 % und 77 % und aus SW_2 zwischen 66 % (bei 307 K) und 71 % (bei 295 K) erreicht. Mit fortschreitender Kontaktzeit nahm die Beladung des Sorbens zu, so dass nach 30 min 85–91 % (NH_4Cl), 80–89 % (SW_1) und 79–81 % (SW_2, 295–307 K) erreicht wurden. Nach 60 min wurden 88−95 %, 83–93 % und 85–89 %, nach 120 min 96–99 %, 94–98 % und 96–97 % erreicht. Demzufolge führte eine Kontaktzeit über 30 min nur zu einer unwesentlich höheren Beladung des Sorbens, jedoch führte eine höhere Temperatur zu einer höheren Beladung.



(m_S = 0,1 g_{CLI} mg_{NH4-N}^{-1}; NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,3–7,0; SW_1; c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,4–8,3; SW_2; c_0 = 913 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 6,5–8,2)

Abb. 6.9: Beladung q(t) von CCP 20 als Funktion der Kontaktzeit t bei unterschiedlichen Temperaturen (283–307 K) und angeglichen mit dem ID-Modell.

Tab. 6.9: Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 % von CCP 20 bei unterschiedlichen Temperaturen (283–307 K).

Temperatur	Sorptiv	Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 %				
T		q(5 min)	q(15 min)	q(30 min)	q(60 min)	q(120 min)
[K]		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
283		73	79	85	88	96
295	NH_4Cl	75	81	87	93	98
307		79	88	91	95	99
283		70	74	82	86	94
295	SW_1	70	75	80	83	95
307		77	84	89	93	98
295	SW_2	71	72	79	85	96
307		66	75	81	89	97

(m_S = 0,1 g_{CLI} mg_{NH4-N}^{-1}; NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,3–7,0; SW_1; c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,4–8,3; SW_2; c_0 = 913 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 6,5–8,2)

Tab. 6.10 gibt die Koeffizienten der Kinetikangleichung nach dem PSO- und dem ID-Modell wieder, wobei letzteres ein höheres Bestimmtheitsmaß erzielte.

Aus dem PSO-Modell konnte mit zunehmender Temperatur der matrixfreien NH_4Cl-Lösung ein Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 von 0,065 g (mg min)$^{-1}$ auf 0,090 g (mg min)$^{-1}$ abgeleitet werden. Jedoch sank für SW_1 der Wert für k_2 mit steigender Temperatur von 0,056 g (mg min)$^{-1}$ (bei 283 K) zuerst auf 0,043 g (mg min)$^{-1}$ (295 K) und stieg dann auf 0,070 g (mg min)$^{-1}$ (307 K) an. Bei SW_2 blieb k_2 nahezu unverändert mit 0,041 g (mg min)$^{-1}$ (bei 295 K) und 0,037 g (mg min)$^{-1}$ (bei 307 K). Verglichen zur matrixfreien Lösung bewirkte die Schlammwassermatrix eine Verringerung der Sorptionsgeschwindigkeit. Die Temperatur hatte auf die Sorptionsgeschwindigkeit im Bereich von 283–295 K nur eine geringfügige Auswirkung, jedoch wurde diese bei 307 K etwas gesteigert. Die Gleichgewichtsbeladung q_e aus den untersuchten Proben unterschied sich nur geringfügig, wobei mit zunehmender Temperatur ein höherer Wert für q_e festgestellt werden konnte (analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.3).

Im Falle aller drei untersuchten Probenmatrices war eine Erhöhung der initialen Sorption *C* mit zunehmender Temperatur zu erkennen, wohingegen die Sorptionsgeschwindigkeit k_{ID} nur geringfügig beeinflusst wurde. Im Falle der matrixfreien Sorptivlösung verringerte sich k_{ID} ausgehend von 0,159 mg $(min^{0,5\ g})^{-1}$ bei 283 K auf 0,129 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ bei 307 K. Dem entgegen stieg k_{ID} bei SW_1 geringfügig. Dessen geringes Bestimmtheitsmaß der Sorptionskinetik bei 283 K deutet darauf hin, dass bei niedrigen Temperaturen keine ID vorlag. Dennoch zeigte sich auch, dass im Falle der Kinetik bei 295 K eine Verlangsamung eintrat. Hier ging k_{ID} von 0,208 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ auf 0,161 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$ zurück.

Unabhängig von der Sorptionskinetik ist festzuhalten, dass die Ammoniumaufnahme vorwiegend durch die initiale Sorption bestimmt wurde, die wiederum bei höheren Temperaturen größer ausfiel.

Tab. 6.10: Koeffizienten der Sorptionskinetik nach dem PSO- und dem ID-Modell von CCP 20 bei unterschiedlichen Temperaturen (283–307 K).

Temperatur	Sorptiv	Pseudo-Second-Order			Intrapartikuläre Diffusion			
T		k_2	q_e	r^2	k_{ID}	C	r^2	R_i
[K]	[–]	[g (mg min)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[mg (min^{0,5} g)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[–]
283		0,065	6,60	0,6853	0,159	4,88	0,9642	0,30
295	NH_4Cl	0,064	6,99	0,8319	0,159	5,25	0,8852	0,27
307		0,090	7,53	0,9153	0,129	6,16	0,8467	0,20
283		0,056	6,23	0,6116	0,172	4,32	0,5236	0,34
295	SW_1	0,043	7,19	0,7486	0,208	4,84	0,9566	0,36
307		0,070	7,87	0,8641	0,161	6,16	0,9228	0,24
295	SW_2	0,041	6,34	0,7231	0,185	4,19	0,9704	0,36
307		0,037	7,89	0,8370	0,252	5,12	0,9386	0,38

(NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,3–7,0; SW_1; c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,5–8,5; SW_2; c_0 = 718–913 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 7,7–8,2)

In den Kapiteln 6.1.5 und 6.2.4 wurde gezeigt, dass die Sorption von Ammonium an CCP 20 aus NH_4Cl-Lösung und SW_2 exotherm sowie aus SW_1 endotherm verlief. Aufgrund der exothermen Reaktion bei der Sorption aus NH_4Cl-Lösung und SW_2 stellte sich daher das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur langsamer ein.

Zu ähnlichen Erkenntnissen gelangten auch Karadag et al. (2006). Diese berichteten, dass infolge einer Temperaturerhöhung bei der Sorptionskinetik nach dem PSO-Modell eine Abnahme der Sorptionsgeschwindigkeit eintrat und schlossen hieraus, dass es sich um einen exothermen Prozess handelte, der durch erhöhte Temperaturen langsamer verlief. Erdoğan und Ülkü (2011) hingegen stellten fest, dass durch eine erhöhte Temperatur k_2 verringert wurde und k_{ID} zunahm. Demzufolge wurde das Gleichgewicht später erreicht. Eine abschließende Erklärung hierfür wurde von Erdoğan und Ülkü (2011) nicht gegeben. Jedoch waren die Werte für k_{ID} mit $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ mg $(\text{min}^{0,5}\ \text{g})^{-1}$ bei 298 K bzw. $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ mg $(\text{min}^{0,5}\ \text{g})^{-1}$ bei 313 K um etwa den Faktor 30 geringer als die mit CCP 20 erzielten Werte. Dies ist vermutlich den größeren Korngrößen des von Erdoğan und Ülkü (2011) untersuchten Klinoptiloliths (0,60–0,85 mm) geschuldet (vgl. Kapitel 4.1.3).

6.2.7 Einfluss einer teilweisen Vorbeladung auf die Kontaktzeit

Bei der Sorption kann es zu einer unvollständigen Beladung des CCP 20 kommen, z. B. wenn durch eine höhere Dosierung von Sorbens möglichst geringe Restkonzentrationen erreicht werden sollen. In einer Prozesskaskade könnte dann dieses teilweise vorbeladene Sorbens erneut in Kontakt mit Schlammwasser gebracht werden. Ebenso kann durch eine teilweise Regeneration des Sorbens dieses noch mit Ammonium beladen sein, wenn es erneut in Kontakt mit der Sorptivlösung gebracht wird.

In Abb. 6.10 ist die Beladung $q(t)$ von teilweise beladenem CCP 20 nach dem Kontakt mit NH_4Cl-Lösung bzw. SW_1 und SW_2 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit t abgebildet. Zur Beladung wurde das Sorbens vorab für 30 min (q_1) bzw. 60 min (q_2) bei 34 °C in Kontakt mit der Probe gebracht (basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.6). Zusätzlich ist die Näherung nach dem ID-Modell dargestellt, welches das höchste Bestimmtheitsmaß erzielte (Tab. 6.12).

Wie in Abb. 6.10 zu erkennen ist, stieg die Beladung des CCP 20 mit zunehmender Kontaktzeit an. Unbeladenes Sorbens ist als q_0, vorbeladenes als q_1 und q_2 gekennzeichnet. Beladenes CCP 20 (q_1 und q_2) nahm beim Kontakt mit der Probe weiteres Ammonium auf, so dass die Beladung trotz Vorbeladung gesteigert werden konnte. Eine deutliche Veränderung der Beladung $q(t)$ trat bei der matrixfreien NH_4Cl-Lösung auf. Das mit 11,4 mg g^{-1} vorbeladene CCP 20 befand sich jedoch bereits nahe dem

Sorptionsgleichgewicht, so dass in diesem Fall keine wesentliche Steigerung der Beladung festgestellt werden konnte. Im Gegensatz hierzu wurde aus der Abwassermatrix der Schlammwässer SW_1 und SW_2 in jedem Fall weiterhin Ammonium entnommen und sogar die Beladung der Sorbentien mit den höchsten Vorbeladungen ($q_2(SW_1)$ = 9,9 mg g^{-1} und $q_2(SW_2)$ = 7,3 mg g^{-1}) nochmals gesteigert.

In Tab. 6.11 ist die relative Beladung von CCP 20 nach unterschiedlicher Vorbeladung bezogen auf die maximal erreichbare Beladung nach 180 min (q(180 min) = *100 %*) der untersuchten Proben aufgeführt. Unbeladenes CCP 20 war bereits aus NH_4Cl-Lösung nach 5 min zu 79 % und nach 30 min zu 91 % beladen (q(180 min) = *100 %*). Aus SW_1 wurde im selben Zeitraum eine Beladung von 67 % und 80 % und aus SW_2 von 66 % und 81 % erreicht. Mit zunehmender Beladung wurde die neue Gleichgewichtsbeladung schneller erreicht. Beladenes CCP 20 (q_1 und q_2) war aus NH_4Cl nach fünf Minuten zu 90 % bzw. 94 % und nach 30 min zu 96 % bzw. 98 % beladen. Aus SW_1 wurde das Sorbens nach 5 Min zu 79 % bzw. 86 % und nach 30 min zu 86 % bzw. 92 % beladen; aus SW_2 nach fünf Minuten 65 % bzw. 77 % und nach 30 min 76 % bzw. 86 % der maximal möglichen Beladung erreicht.

Tab. 6.11: Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 % von CCP 20 nach unterschiedlicher Vorbeladung.

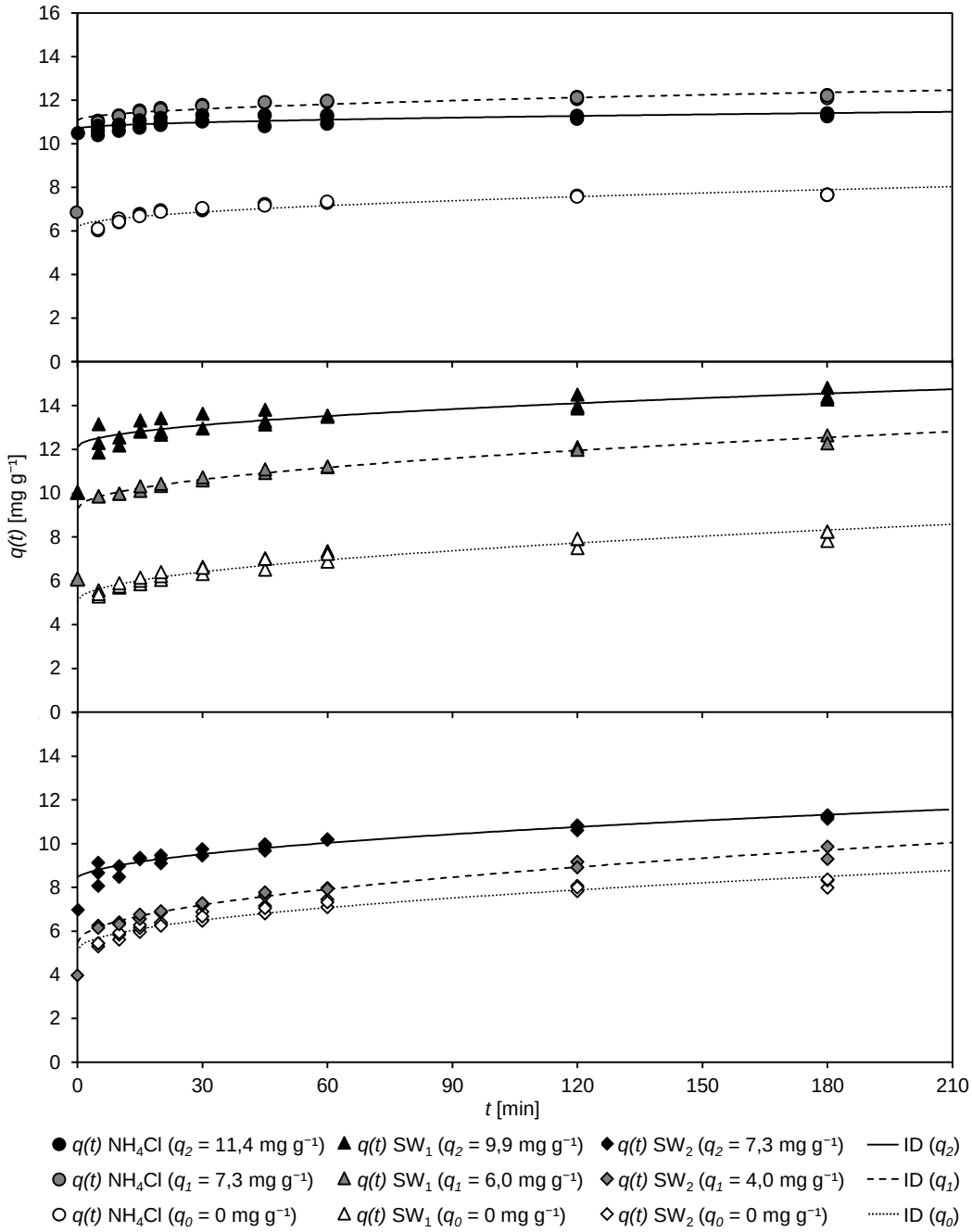
Vorbeladung		Sorptiv	Beladung bezogen auf q(180 min) = 100 %				
			q(5 min)	q(15 min)	q(30 min)	q(60 min)	q(120 min)
[mg g^{-1}]		[–]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
q_0	0		79	88	91	95	99
q_1	7,3	NH_4Cl	90	94	96	98	99
q_2	11,4		94	97	98	98	99
q_0	0		67	74	80	88	96
q_1	6,0	SW_1	79	82	86	90	97
q_2	9,9		86	90	92	93	97
q_0	0		66	75	81	89	97
q_1	4,0	SW_2	65	69	76	83	94
q_2	7,3		77	83	86	91	96

(m_S = 0,1 g mg^{-1}; T = 34 °C; NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,0; SW_1; c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,9; pH_{Ende} 7,6; SW_2; c_0 = 775–913 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 6,5–8,4)

Tab. 6.12 gibt die Koeffizienten der Kinetikangleichung nach dem PSO- und dem ID-Modell wieder, wobei letzteres ein höheres Bestimmtheitsmaß erzielte.

Innerhalb von 5 min Kontaktzeit wurde unabhängig von der Probenmatrix eine hohe initiale Beladung (C = 5,12–6,16 mg g^{-1}) des unbeladenen Sorbens (q_0) erreicht. Die initiale Beladung des Sorbens, das teilweise vorbeladen war (q_1), konnte in allen Versuchsansätzen – je nach Vorbeladung – erheblich gesteigert werden (ca. 80 % bei NH_4Cl, knapp 100 % bei SW_1 und um ca. 60 % bei SW_2). Die initiale Beladung C stieg im ersten Vorbeladungsschritt (q_1) bei NH_4Cl deutlich von 6,16 mg g^{-1} (q_0) um etwa 80 % auf 11,07 mg g^{-1} (q_1) an. Bei SW_1 wurde diese ebenfalls erheblich von 6,16 mg g^{-1} (q_0) auf 9,30 mg g^{-1} (q_1) (SW_1), jedoch bei SW_2 nur geringfügig von 5,12 mg g^{-1} (q_0) auf 5,46 mg g^{-1} (q_1) (SW_2) gesteigert. Im Falle von höher beladenem Sorbens (q_2) war die initiale Beladung C aus matrixfreier NH_4Cl geringer (10,69 mg g^{-1}), jedoch stieg diese im Falle von Schlammwasser an (SW_1: 12,11 mg g^{-1}; SW_2: 8,25 mg g^{-1}). Die sinkenden Werte für k_{ID} von SW_1 (q_1–q_2: 0,243––0,182 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$) und SW_2 (q_1–q_2: 0,316–0,229 mg $(min^{0,5}\ g)^{-1}$) zeigen, dass das Sorbens aufgrund der teilweisen Vorbeladung schneller das Gleichgewicht erreichte.

Die Angleichung der Sorptionskinetik aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung mittels des PSO-Modells zeigt, dass der Wert von k_2 mit zunehmender Vorbeladung des Sorbens größer wird, d. h. das Sorbens sich schneller im Gleichgewicht befindet. Unbeladenes CCP 20 (q_0) erreichte einen Wert für k_2 von 0,090 g $(mg\ min)^{-1}$, der auf 0,135 g $(mg\ min)^{-1}$ für teilbeladenes (q_1) und schließlich auf 0,161 g $(mg\ min)^{-1}$ für CCP 20 (q_2), welches nahezu im Gleichgewicht war, anstieg. Die Werte von k_2 für SW_1 (q_0–q_2: 0,042–0,070 g $(mg\ min)^{-1}$) und SW_2 (q_0–q_2: 0,027–0,043 g $(mg\ min)^{-1}$) lassen aufgrund der Schwankungen keine eindeutigen Schlüsse zu.



(m_S = 0,1 g mg^{-1}; T = 34 °C; NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,0; SW_1; c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,9; pH_{Ende} 7,6; SW_2; c_0 = 775–913 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 6,5–8,4)

Abb. 6.10: Beladung q(t) von CCP 20 mit unterschiedlichen Vorbeladungen (q_0–q_2) und angeglichen mit dem ID-Modell.

Tab. 6.12: Koeffizienten der Sorptionskinetik nach dem PSO- und dem ID-Modell von CCP 20 mit unterschiedlichen Vorbeladungen.

Vorbeladung		Sorptiv	Pseudo-Second-Order			Intrapartikuläre Diffusion			
			k_2	q_e	r^2	k_{ID}	C	r^2	R_i
[mg g^{-1}]		[–]	[g (mg min)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[mg (min^{0,5} g)$^{-1}$]	[mg g^{-1}]	[–]	[–]
q_0	0		0,090	7,53	0,9153	0,129	6,16	0,8467	0,30
q_1	7,3	NH_4Cl	0,135	12,08	0,8943	0,096	11,07	0,8302	0,09
q_2	11,4		0,161	11,37	0,7261	0,054	10,69	0,5191	0,06
q_0	0		0,070	7,87	0,8641	0,161	6,16	0,9228	0,24
q_1	6,0	SW_1	0,042	12,00	0,7325	0,243	9,30	0,9853	0,25
q_2	9,9		0,050	14,32	0,6985	0,182	12,11	0,7495	0,16
q_0	0		0,037	7,89	0,8370	0,252	5,12	0,9386	0,38
q_1	4,0	SW_2	0,027	9,06	0,7603	0,316	5,46	0,9846	0,43
q_2	7,3		0,043	10,85	0,5479	0,229	8,25	0,5210	0,26

(m_S = 0,1 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$; T = 34 °C; NH_4Cl-Lösung; c_0 = 1000 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 5,3; pH_{Ende} 6,0; SW_1; c_0 = 967 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,9; pH_{Ende} 7,6; SW_2; c_0 = 775–913 mg L^{-1} NH_4-N; pH_{Start} 7,6; pH_{Ende} 6,5–8,4)

Es zeigte sich, dass aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung das Sorptionsgleichgewicht schneller erreicht wird als aus Schlammwasser. Dies ist auf um Sorptionsplätze konkurrierende Kationen, aber auch auf im Schlammwasser enthaltene Organik bzw. Partikel sowie die langsamere Diffusion von Ammonium zu tiefergelegenen Sorptionsplätzen zurückzuführen. Bei einer Prozesskaskade, in der durch eine hohe CLI-Dosierung eine möglichst geringe Restkonzentration erreicht werden soll, könnte das teilweise beladene CLI erneut mit Schlammwasser in Kontakt gebracht werden, um die Aufnahmekapazität möglichst vollständig auszunutzen. Um eine möglichst vollständige Beladung des Sorbens zu erreichen, sollten bis zu drei Sorptionsphasen mit einer maximalen Dauer von jeweils 30 min durchgeführt werden.

6.2.8 Zusammenfassung

Zur Ermittlung des Einflusses der Schlammwassermatrix (SW_1: Filtrat der Kammerfilterpresse aus der KA Offenburg; SW_2: Filtrat der Kammerfilterpresse aus der KA Sindelfingen) wurden das isoelektrische Gleichgewicht, die pH-abhängige Elimination, die

isotherme Sorption und unterschiedliche Kontaktzeiten systematisch untersucht und über Vergleichsuntersuchungen mit matrixfreier NH_4Cl-Lösung der Einfluss ermittelt.

Das isoelektrische Gleichgewicht (pH_{ISO}) von CCP 20 trat bei pH-Werten von 8 und 10 bei beiden Schlammwässern auf. Der höchste Eliminationsgrad von Ammonium wurde matrixunabhängig bei pH 8 festgestellt. Ein Einfluss der zugegebenen Natriumionen auf den pH_{ISO} konnte nicht beobachtet werden, allerdings war der Einfluss des pH-Wertes auf den Eliminationsgrad wesentlich stärker ausgeprägt als durch zugegebene Natriumionen bei der pH-Einstellung.

Aufgrund der Schlammwassermatrix erreichte das CCP 20 bei gleichen pH-Werten einen etwas geringeren Eliminationsgrad. Da bei pH-Werten über 8 der Eliminationsgrad geringer wurde, sollte dieser nicht überschritten werden.

Die Probenmatrix, v. a. das Ionenverhältnis (NH_4^+/K^+ bzw. NH_4^+/Na^+), hat einen wesentlichen Einfluss auf den Sorptionsvorgang und die daraus resultierende Lage des Gleichgewichts. Die höchste Beladung wurde bei 34 °C mit 16,1 mg g^{-1} (SW_1) bzw. 15,3 mg g^{-1} (SW_2) bei 22 °C erreicht, was im Vergleich zur Beladung aus matrixfreier Sorptivlösung (18,8 mg g^{-1}) einen Rückgang um 13 % bzw. 18 % bedeutet.

Der Sorptionsprozess war abhängig von der Matrix exotherm (SW_2), jedoch konnte aufgrund der geringen Enthalpieänderung keine deutliche Verbesserung der Beladung bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. Vermutlich beeinflusste die Viskosität, möglicherweise aber auch die Organik und enthaltene Partikel im Schlammwasser die Zugänglichkeit der Poren und der tiefer im Gerüstgitter gelegenen Sorptionsplätze.

Mit zunehmender Sorbensgabe war das Sorbens früher im Gleichgewicht, wobei der Unterschied der Sorptionsgeschwindigkeit von matrixfreier Sorptivlösung und von Schlammwasser vernachlässigbar war. Die Beladung jedoch fiel geringer aus.

Durch eine höhere Temperatur konnte eine höhere Beladung schneller erzielt werden. Bereits nach 30 min Kontaktzeit wurden zwischen 81 % (SW_1), 89 % (SW_2) und 91 % (NH_4Cl) der Beladung erreicht. Nach 120 min Kontaktzeit befand sich das Sorbens, unabhängig von der Probenmatrix, im Gleichgewicht.

Teilweise vorbeladenes CCP 20 konnte weiter mit Ammonium beladen werden, wenn es erneut mit dem Sorptiv in Kontakt gebracht wurde. Hierbei ging v. a. die initiale Sorption zurück, wenn sich das Sorbens bereits nahe der Gleichgewichtsbeladung befand. Es konnte eine wesentliche Steigerung der Beladung erreicht werden. Nach

30 min Kontaktzeit wurde aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung mit zunehmender Vorbeladung (q_0 bis q_2) zwischen 91 % und 98 % der maximalen Beladung erreicht, aus SW_1 zwischen 80 % und 92 % und aus SW_2 zwischen 76 % und 86 %.

Schlussfolgernd lassen sich folgende Randbedingungen, mit denen eine möglichst hohe Beladung des Sorbens CCP 20 erreicht werden kann, ableiten:

- Der pH-Wert sollte in einem Bereich von 2 bis 8 liegen (bzw. der sich arbiträr einstellende pH-Wert ist günstig, sollte er unterhalb von 8 liegen),
- die Temperatur von 34 °C sollte gegenüber niedrigeren Temperaturen (z. B. 10 °C oder 22 °C) bevorzugt werden,
- die Wahl einer geringen spezifischen Sorbensgabe (z. B. $m_S < 0{,}1\ g_{CLI}\ mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$) ist vorteilhaft,
- vorbeladenes Sorbens sollte mehrmals (bis zu dreimal) in Kontakt mit dem Sorptiv gebracht werden und
- die Kontaktzeit von (vorbeladenem) Sorbens sollte mindestens 30 min betragen.

Allerdings können in Abhängigkeit von den Zielstellungen an die Behandlung (z. B. hohe Beladung des Sorbens, möglichst kurze Kontaktzeit, geringe Ablaufkonzentrationen) andere Randbedingungen relevant sein.

6.3 Untersuchung der alkalischen Regeneration mit Na_2SO_4 und NaOH

6.3.1 Zielstellung und Grundlegendes

Ziel der Untersuchungen war es, die erforderliche Stoffmenge an NaOH zu bestimmen, mit der die Elution einer stöchiometrischen Ammoniumsulfatlösung möglich ist. Um eine möglichst hohe Ammoniumkonzentration im Eluat zu erreichen, wurde ein hoher Feststoffgehalt an CCP 20 in der Regenerationslösung, d. h. ein hoher Massenanteil (ω = 284 g kg^{-1}), für die Regenerationsphase gewählt.

Eine stöchiometrische ASL liegt vor, wenn in ihr die Ladung der einwertigen positiv geladenen Ammoniumkationen durch die Ladung der zweiwertigen negativ geladenen Sulfatanionen ausgeglichen ist. Dies wird über das molare Verhältnis $r = 2\ n(NH_4^+)\ n(SO_4^{2-})^{-1}$ ausgedrückt; ein stöchiometrischer Zustand liegt bei $r = 1$ vor, bei $r < 1$ liegt ein Sulfatüberschuss vor, d. h. es sind mehr Anionen in Lösung, bei $r > 1$ liegt ein Ammoniumüberschuss vor, d. h. es sind mehr Kationen in Lösung.

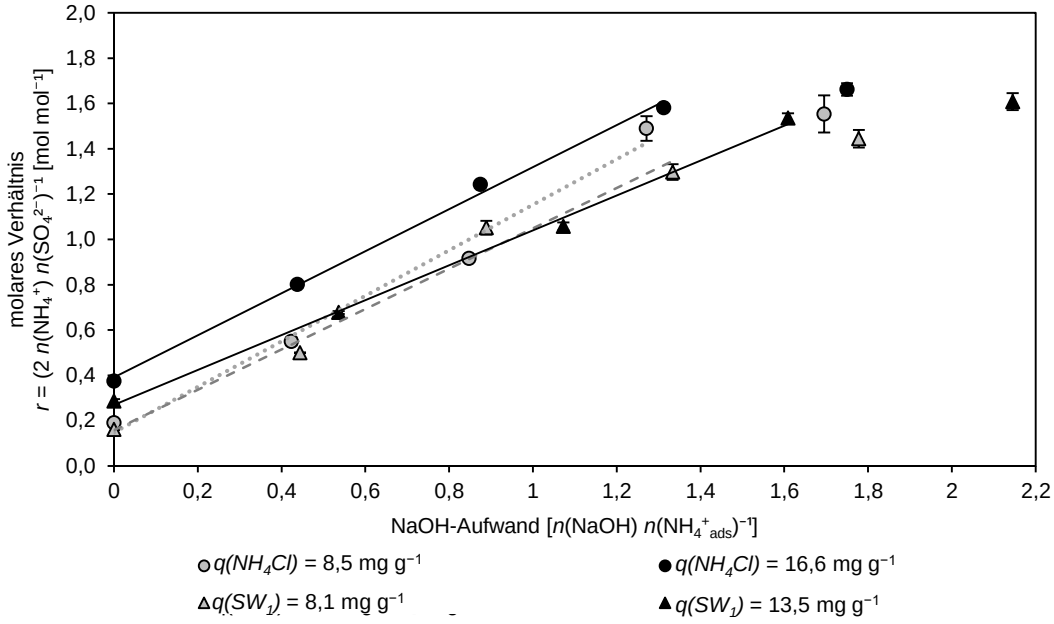
In Vorversuchen wurden der Einfluss der Kontaktzeit sowie der Einfluss der Temperatur auf die Regeneration untersucht. Diese Versuche zeigten, dass nach 10 min der Regenerationsvorgang abgeschlossen ist, weshalb in den folgenden Versuchen eine

Kontaktzeit von 10 min gewählt wurde. Ein Einfluss der Temperatur wurde nicht festgestellt (siehe Anhang A.4 und A.5).

6.3.2 Einfluss der Beladungshöhe

Bei der Sorption kann es zu unterschiedlichen Beladungshöhen kommen. Aus den Ergebnissen von Kapitel 6.2 kann die Hypothese aufgestellt werden, dass es beim Erzielen von hohen Beladungen zu einem tiefen Eindringen von Ammonium in das Gerüstgitter kommt. Somit galt es zu ermitteln, ob bei der alkalischen Regeneration tiefergelegenes Ammonium schwerer oder gar nicht eluiert wird bzw. ob im Fall einer hohen Sorbensbeladung ein höherer Regenerationsmittelaufwand notwendig ist, um das Ammonium zu eluieren.

In Abb. 6.11 ist das molare Verhältnis von Ammonium und Sulfat im Eluat dargestellt, das sich nach der Regeneration der beladenen Sorbentien mit zunehmendem NaOH-Aufwand einstellte.



(ω = 284 g kg^{-1}; T = 22 °C; t = 10 min; pH_R 12,6–12,9; $c_{n,S}$ = 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$)

Abb. 6.11: Molares Verhältnis von Ammoniumkationen und Sulfatanionen im Eluat nach der Regeneration unterschiedlich vorbeladener CCP 20 in Abhängigkeit vom NaOH-Aufwand; der lineare Bereich des molaren Verhältnisses r und des NaOH-Aufwands ist durch eine lineare Regresssion gekennzeichnet.

Bereits ohne Zugabe von NaOH zur Natriumsulfatlösung betrug das molare Verhältnis im Eluat 0,2–0,4, d. h. es lag ein Überschuss von Sulfatanionen vor. Im Falle der gering beladenen Sorbentien (q = 8,1–8,5 mg g^{-1}) lag ein hoher Sulfatüberschuss (r = 0,2) vor, wohingegen im Eluat der hochbeladenen Sorbentien (q = 13,5–16,6 mg g^{-1}) der

Sulfatüberschuss geringer ausfiel (r = 0,3–0,4). Mit zunehmendem NaOH-Aufwand wurde ein proportional ansteigendes molares Verhältnis im Eluat (bis r = 1,6) festgestellt. Hierbei erzielten die Eluate aus den Sorbentien mit den Beladungen $q(NH_4Cl)$ = 8,5 mg g^{-1} und $q(SW_1)$ = 8,1 mg g^{-1} sowie $q(SW_1)$ = 13,5 mg g^{-1} nahezu identische molare Verhältnisse. Dem entgegen enthielt bei gleichem NaOH-Aufwand das Eluat aus dem hoch beladenen CCP 20 ($q(NH_4Cl)$ = 16,6 mg g^{-1}) wesentlich mehr Ammonium. Offenbar ist die Effektivität der alkalischen Regeneration von der nicht-idealen Beladung abhängig, d. h. bei höherer Beladung sind (vermutlich die oberflächennahen) Sorptionsplätze mehrfach belegt (vgl. Kapitel 6.2.3). Daher ist der Ladungsausgleich von NH_4^+ und OH^- einfacher und im alkalischen Bereich liegt NH_4^+ als ungeladenes NH_3 vor, das nicht mehr von den elektrostatischen Kräften am oder im Gerüstgitter des CLI zurückgehalten wird.

Eine stöchiometrische ASL wird bei einem Aufwand von 0,8–1,0 $n(NaOH)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ eluiert.

Die Koeffizienten der Regression des linearen Bereichs (r bis 1,6), in dem das molare Verhältnis und der NaOH-Aufwand proportional zueinander waren, sind in Tab. 6.13 aufgeführt. Das für die jeweils unterschiedlich beladenen CCP 20 ermittelte Bestimmtheitsmaß spiegelt eine hohe Korrelation von NaOH-Aufwand und molarem Verhältnis von Ammonium- und Sulfationen im Eluat wider.

Tab. 6.13: Koeffizienten der linearen Regression von NaOH-Aufwand und molarem Verhältnis von Ammonium- und Sulfationen im Eluat von unterschiedlich vorbeladenem CCP 20.

Beladung des CCP 20	Steigung	Achsenabschnitt	Bestimmtheitsmaß
q	$m(x)$	b	r^2
	[–]	[–]	[–]
8,5 mg g^{-1} (NH_4Cl)	1,0064	0,1467	0,9853
16,6 mg g^{-1} (NH_4Cl)	0,9283	0,3905	0,9969
8,1 mg g^{-1} (SW_1)	0,8913	0,1580	0,9805
13,5 mg g^{-1} (SW_1)	0,7704	0,2692	0,9971

Eine verbesserte Elution von Ammonium durch Alkalisieren der salzhaltigen Regenerationslösung wurde ebenfalls von Guo et al. (2013) berichtet. Sie stellten fest, dass es zu einer deutlichen Verbesserung der Regenerationseffizienz (<70 % auf 90–95 %)

kam, indem in der Regenerationslösung die NaOH-Konzentration von 0,032 M auf 0,1 M erhöht wurde.

Die hier für die Untersuchungen verwendeten Natriumsulfatlösungen hatten eine Konzentration von 0,114–0,232 M Na^+ (aus Na_2SO_4), denen bis zu 0,8 M NaOH zugegeben wurde, so dass insgesamt bis zu 0,914–1,032 M Na^+ in der Regenerationslösung vorlag. Die zur Elution der stöchiometrischen ASL notwendigen Na^+-Konzentrationen (bei $q(SW_1)$ = 8,1 mg g^{-1}: 0,114 M Na^+ (aus Na_2SO_4) + 0,182 M NaOH = 0,296 M Na^+; bei $q(SW_1)$ = 13,5 mg g^{-1}: 0,189 M Na^+ (aus Na_2SO_4) + 0,302 M NaOH = 0,491 M Na^+) lagen im selben Konzentrationsbereich wie sie Guo et al. (2013) in ihren Untersuchungen verwendet hatten (10–50 g L^{-1} NaCl + 0,1 M NaOH = 0,271–0,966 M Na^+). Das aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung höher beladene CCP 20 (bei $q(NH_4Cl)$ = 16,6 mg g^{-1}: 0,232 M Na^+ (aus Na_2SO_4) + 0,372 M NaOH = 0,604 M Na^+) erforderte einen ebenfalls höheren Na^+-Einsatz.

Die Ammoniumkonzentration des Eluats, das annähernd einer stöchiometrischen ASL entsprach, lag je nach Beladungshöhe zwischen 1600 mg L^{-1} NH_4-N (aus $q(SW_1)$ = 8,1 mg g^{-1}) und 2600 mg L^{-1} NH_4-N (aus $q(SW_1)$ = 13,5 mg g^{-1}) und erreichte bis zu 3900 mg L^{-1} NH_4-N (aus $q(NH_4Cl)$ = 16,6 mg g^{-1}).

Guo et al. (2013) erreichten abhängig von dem gewählten Durchfluss bei der Regeneration beladener CLI-Säulen mit einer vergleichbar zusammengesetzten Regenerationslösung ein Konzentrationsmaximum von 2000–3000 mg L^{-1} NH_4-N. Mit fortschreitender Regeneration wurde diese Konzentration durch nachfließendes Regenerationsmittel aus der Säule stark verdünnt.

6.3.3 Einfluss der Regeneration auf die Zusammensetzung von CCP 20

Da im Schlammwasser unterschiedliche Schwermetalle (Tab. 5.6) enthalten sind, ist es wichtig zu erfassen, inwiefern diese vom CLI sorbiert werden und ggfs. im Eluat vorliegen.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung von CCP 20 vor und nach der Regeneration wurde der vorherige Versuchsvorgang (vgl. Kapitel 6.3.2) wiederholt. Die Regenerationslösung wurde so gewählt, dass eine stöchiometrische ASL eluiert wird (ω = 284 g kg^{-1}; T = 22 °C; t = 10 min; pH_R 12,6–12,9; $c_{n,S}$ = 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$; 0,95 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$). Die quantitative Elementaranalyse des CCP 20 vor und nach der Regeneration ist in Abb. 6.12 dargestellt.

Eine deutliche Änderung der Zusammensetzung lag für das Element Natrium vor. Im natürlichen CCP 20 betrug der Na-Anteil 4140 mg kg^{-1}. Infolge der Sorption von Ammonium nahm unabhängig von der Probenmatrix der Na-Anteil des CCP 20 ab. Dieser ging in Abhängigkeit von der Beladung von einem Anteil von 3155 mg kg^{-1} ($q(SW_1)$ = 8,1 mg g^{-1}) auf bis zu 400 mg kg^{-1} ($q(NH_4Cl)$ = 18 mg g^{-1}) zurück. Dies zeigt, dass das sorbierte Ammonium vorwiegend durch Natriumionen ausgetauscht wurde. Da in SW_1 bereits Na-Ionen enthalten sind (vgl. Tab. 5.6), werden weniger Na-Ionen aus dem CCP 20 gelöst als im Falle der matrixfreien Lösung.

Regeneriertes CCP 20 hatte einen wesentlich höheren Na-Anteil (14.000–27.800 mg kg^{-1}) als nach der Beladung sowie als im natürlichen CLI. Hier handelte es sich um Natrium aus der Regenerationslösung, das gegen das im CCP 20 enthaltene Ammonium ausgetauscht wurde.

Ferner nahm der Al-Gehalt des CCP 20 infolge der Sorptionsphase geringfügig von 46.800 mg kg^{-1} auf bis zu 41.000 mg kg^{-1} ab. Der Al-Gehalt wurde durch die Regeneration nicht verändert, so dass keine Dealuminierung durch die alkalische Regeneration vorliegt. Es ist also davon auszugehen, dass ein kleiner Teil des Al ins Schlammwasser abgegeben wurde.

Auffällig ist die Abnahme des Ca-Gehaltes nach der Sorption von Ammonium aus der NH_4Cl-Lösung. Möglicherweise wird das Calcium aus dem Gerüstgitter aufgrund des geringen pH-Wertes (arbiträrer pH 5,3) in der NH_4Cl-Lösung herausgelöst oder es wird ebenfalls gegen Ammonium ausgetauscht. Der pH-Wert im Schlammwasser lag zwischen 7,9 und 8,0. Sprynskyy et al. (2005) berichteten, dass bei der Sorption zuerst Natriumionen und mit zunehmender Beladung dann Calciumionen ausgetauscht werden. Die Abnahme des Mg-Anteils war unbedeutend. Weitere Elemente wurden nicht in deutlichem Maße herausgelöst.

In Tab. 6.14 sind die im CCP 20 enthaltenen austauschbaren Kationen vor und nach der Regeneration bilanziert.

Das mit NH_4Cl beladene CCP 20 (q = 7,5 mg g^{-1} bzw. q = 18 mg g^{-1}) nahm 0,5 meq g^{-1} bzw. 1,19 meq g^{-1} Na^+ auf und gab 0,3 meq g^{-1} bzw. 0,82 meq g^{-1} NH_4^+ (entspricht 4,3 mg g^{-1} bzw. 11,7 mg g^{-1} NH_4-N) ab. Im Falle des mit SW_1 beladenen CCP 20 (q = 8,1 mg g^{-1} bzw. q = 13,5 mg g^{-1}) wurden 0,61 meq g^{-1} bzw. 0,98 meq g^{-1} Na^+ aufgenommen und gegen 0,34 meq g^{-1} bzw. 0,59 meq g^{-1} NH_4^+ (entspricht 4,9 mg g^{-1} bzw. 8,4 mg g^{-1} NH_4-N) ausgetauscht.

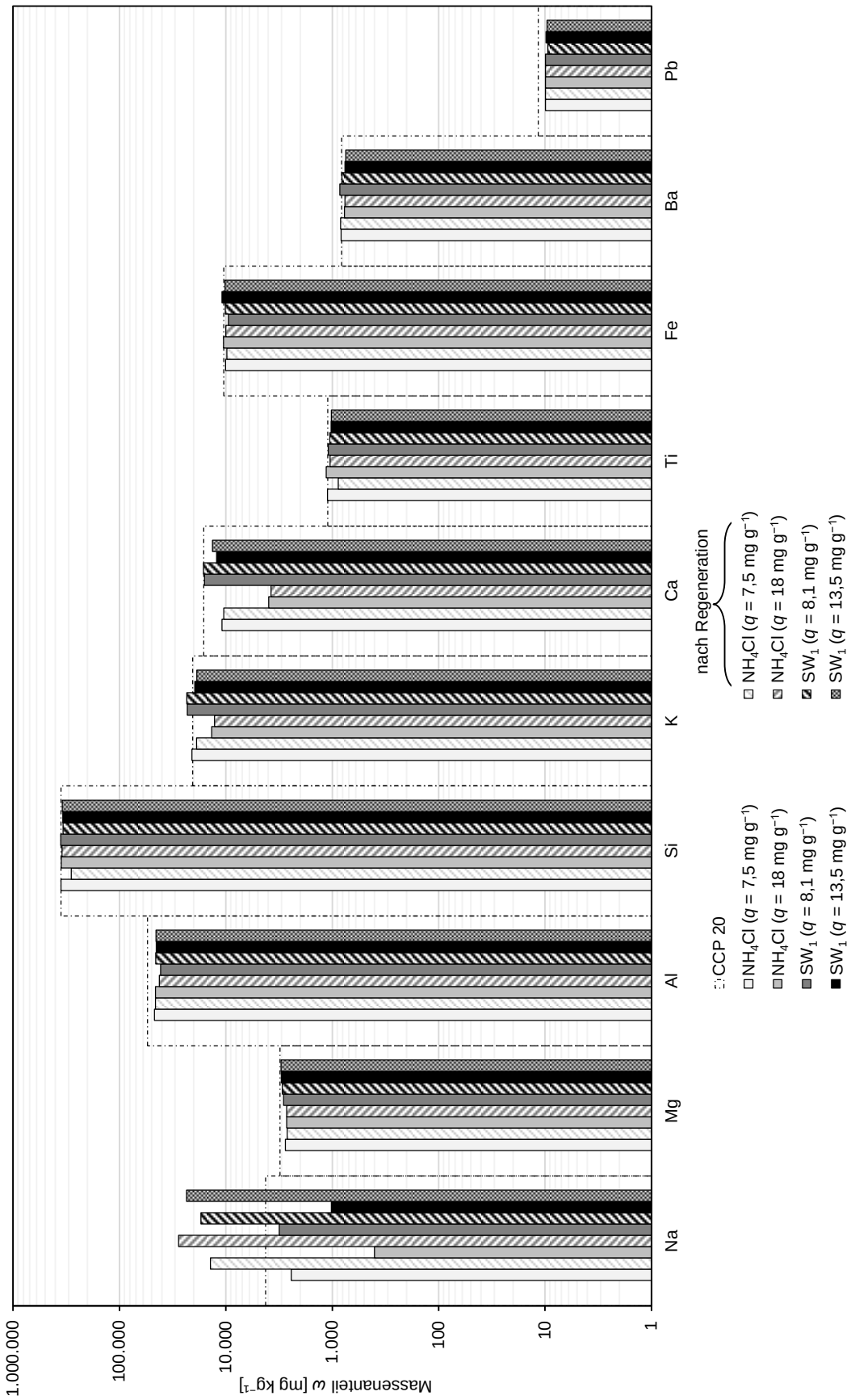


Abb. 6.12: Quantitative Elementaranalyse von beladenem (Graustufen) und regeneriertem (Musterfüllung) CCP 20 im Falle einer stöchiometrischen Elution; die Zusammensetzung von natürlichem CCP 20 ist als gestrichelte Umrandung eingetragen.

Im Gegensatz zum Vorgehen bei der Bestimmung der KAK (Kapitel 6.1.2) wurden durch die Sorption von Ammonium nicht alle Kationen vollständig vom CCP 20 eluiert, weshalb im beladenen CCP 20 neben Ammonium weitere Kationen enthalten waren.

Der Ionenaustausch erfolgte nicht ladungsgleich und das Ammonium wurde nicht vollständig vom CCP 20 eluiert. Weitere Kationen wurden nicht bzw. in unbedeutendem Maße (z. B. K^+) durch die Regeneration ausgetauscht. Der große Bilanzfehler (11–22 %) ist auf die verbesserte Aufnahme von Kationen infolge der alkalischen Regeneration zurückzuführen. So könnten vermutlich die Porendurchmesser geweitet worden sein, weshalb Ammonium bzw. Kationen tiefer in das Gerüstgitter eindringen konnten und die Aufnahmekapazität bzw. die KAK gesteigert wurde (Zhang et al., 2016; Turan und Celik, 2003). In der Literatur wird ebenfalls berichtet, dass nach der Verwendung einer Regenerationslösung aus NaCl und NaOH eine größere Aufnahmekapazität des CLI als vor der Regeneration vorlag (Guo et al., 2013; Ye et al., 2015; Demir et al., 2002).

Die Elution von Kalium aus beladenem CLI wurde ebenfalls von Guo et al. (2013) berichtet, wobei die gemessene K^+-Konzentration (31,7–77,7 mg L^{-1}) im Eluat wesentlich geringer war als von Guo et al. (2013) berichtet (1000–4000 mg L^{-1}).

Tab. 6.14: Kationenbilanz vor und nach der Regeneration von beladenem CCP 20.

Kation	Einheit	NH_4Cl		NH_4Cl		SW_1		SW_1	
		7,5 mg g^{-1}		18 mg g^{-1}		8,1 mg g^{-1}		13,5 mg g^{-1}	
		vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Na^+	meq g^{-1}	0,11	0,61	0,02	1,21	0,14	0,75	0,04	1,02
K^+	meq g^{-1}	0,53	0,48	0,35	0,33	0,59	0,59	0,50	0,48
Ca^{2+}	meq g^{-1}	0,14	0,13	0,05	0,05	0,20	0,20	0,15	0,17
Mg^{2+}	meq g^{-1}	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
NH_4^+ [a)]	meq g^{-1}	0,53	0,23	1,26	0,44	0,57	0,23	0,95	0,36
Summe	meq g^{-1}	1,36	1,51	1,73	2,08	1,55	1,84	1,71	2,08
Zunahme	%	11		21		19		22	

[a)] entspricht der Beladung (vor) bzw. der Eluatkonzentration (nach)

Im Eluat konnten zusätzlich noch geringe Konzentrationen von Al (0,029–0,105 mg L^{-1}), Si (75,6–145 mg L^{-1}), Rb (0,126–0,199 mg L^{-1}), Ba (0,089–

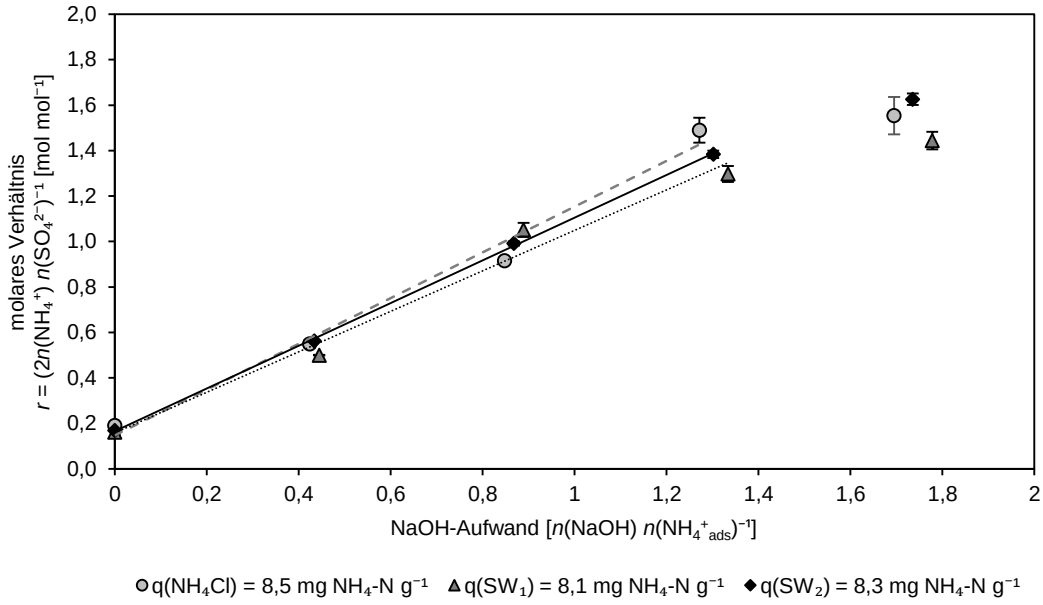
0,293 mg L^{-1}), Ni (0,002–0,026 mg L^{-1}), Fe (0,002–0,026 mg L^{-1}) und Ti (0,0009–19 mg L^{-1}) nachgewiesen werden. Der hohe pH-Wert des Eluats führte zum Ausfällen der meisten (Schwer-)Metallkationen.

6.3.4 Einfluss der Probenmatrix

Bei der Sorption von Ammonium aus Schlammwasser kann es auch zur unerwünschten Aufnahme von Kationen oder Stoffen durch das Sorbens kommen, die einen Einfluss auf die Regeneration und die Zusammensetzung des Eluats haben. Um diesen Umstand zu untersuchen wurde vorab ins Gleichgewicht mit NH_4Cl-Lösung, SW_1 bzw. SW_2 (q = 8,1–8,5 mg g^{-1}) gebrachtes Sorbens mit Natriumsulfatlösung ($c_{n,S}$ = 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) bei unterschiedlicher NaOH-Zugabe für zehn Minuten regeneriert. Da in Kapitel 6.3.2 gezeigt wurde, dass die Höhe der Beladung nur bei Sorbens, das mit Ammoniumchlorid beladen wurde, die Regeneration bzw. den NaOH-Aufwand beeinflusst, wurde für den Versuch annähernd gleich hoch beladenes Sorbens verwendet. In Abb. 6.13 ist das molare Verhältnis im Eluat in Abhängigkeit vom NaOH-Aufwand dargestellt. Die Koeffizienten der linearen Regression aus molarem Verhältnis r und dem NaOH-Aufwand sind in Tab. 6.15 aufgeführt.

Ohne Zugabe von NaOH in die Natriumsulfatlösung wurde bei der Regeneration aller drei beladenen Sorbentien unabhängig von der Probenmatrix, aus der das Ammonium entnommen wurde, ein molares Verhältnis von r = 0,2 im Eluat erreicht, d. h. es bestand ein Überschuss von Sulfatanionen.

Mit zunehmendem NaOH-Aufwand < 1,3 nahm das molare Verhältnis im Eluat proportional (r^2 > 0,98) zu. Durch Zugabe von NaOH konnte zwar darüber hinaus zusätzliches Ammonium (r > 1,3) eluiert werden, jedoch war einerseits der proportionale Zusammenhang von molarem Verhältnis und NaOH-Aufwand nicht mehr gegeben und andererseits entsprach das Eluat nicht einer stöchiometrischen ASL. Eine stöchiometrische ASL wurde mit einem NaOH-Aufwand von 0,9 $n(NaOH)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ eluiert, d. h. für die untersuchten beladenen Sorbentien wurde eine Konzentration von 0,114–0,119 M Na^+ (aus Natriumsulfat) und 0,204–0,214 M NaOH (Gesamtkonzentration: 0,318–0,333 M Na^+) in der Regenerationslösung benötigt. Die Natrium-Konzentration lag im selben Bereich wie im vorherigen Versuch (Kapitel 6.3.2).



(ω = 284 g kg^{-1}; T = 22 °C; t = 10 min; pH_R 12,6–12,9; $c_{n,S}$ = 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$)

Abb. 6.13: Molares Verhältnis von Ammoniumkationen und Sulfatanionen im Eluat nach der Regeneration von CCP 20, das mit Ammonium aus unterschiedlichen Abwassermatrices beladen wurde, in Abhängigkeit vom NaOH-Aufwand; die lineare Regression des molaren Verhältnisses r und des NaOH-Aufwands ist durch Linien gekennzeichnet.

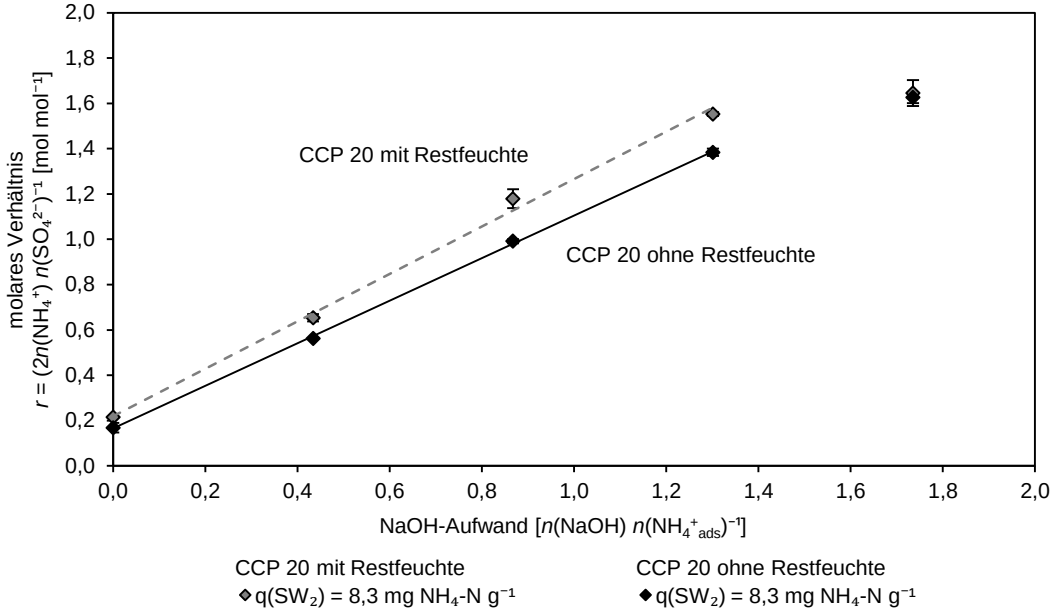
Tab. 6.15: Koeffizienten der linearen Regression von NaOH-Aufwand und molarem Verhältnis von Ammonium- und Sulfationen im Eluat von CCP 20, das aus unterschiedlichen Abwassermatrices beladen wurde.

Beladung des CCP 20	Steigung	Achsenabschnitt	Bestimmtheitsmaß
q	*m(x)*	*b*	r^2
[–]	[–]	[–]	[–]
8,5 mg g^{-1} (NH_4Cl)	1,0064	0,1467	0,9853
8,1 mg g^{-1} (SW_1)	0,8913	0,1580	0,9805
8,3 mg g^{-1} (SW_2)	0,9395	0,1649	0,9997

Eine Beeinflussung der alkalischen Regeneration aufgrund der unterschiedlichen Ammoniumherkunft lag nicht vor. Offenbar nimmt CCP 20 sehr selektiv Ammonium auf und gibt dieses bei der Regeneration wieder ab. Ferner zeigt dies, dass es bei der Rückgewinnung von Ammonium mit CLI vermutlich nur in äußerst geringem Maße zum Übertrag ungewünschter Stoffe aus Schlammwasser ins Eluat kommt.

6.3.5 Einfluss der Restfeuchte

In Abb. 6.14 ist das molare Verhältnis *r* im Eluat nach der Regeneration von beladenem CCP 20, beladen aus SW_2 und nach der Sorption getrocknet oder mit Wasser gewaschen, nach der Zugabe unterschiedlicher Stoffmengen NaOH ($(n(NaOH)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1})$ in Natriumsulfatlösung ($c_{n,S}$ = 0,25 $n(Na_2SO_4)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) dargestellt.



(ω = 284 g kg^{-1}; *T* = 22 °C; *t* = 10 min; pH_R 12,6–12,9; $c_{n,S}$ = 0,25 $n(Na_2SO_4)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$)

Abb. 6.14: Molares Verhältnis von Ammoniumkationen und Sulfatanionen im Eluat nach der Regeneration von feuchtem und trockenem CCP 20 in Abhängigkeit vom NaOH-Aufwand; die lineare Regression des molaren Verhältnisses r und des NaOH-Aufwands ist durch Linien gekennzeichnet.

Ohne Zugabe von NaOH wurde bei der Regeneration des trockenen und feuchten CCP 20 ein Verhältnis von *r* = 0,2 erreicht (Überschuss von Sulfatanionen im Eluat). Mit zunehmendem NaOH-Aufwand konnte ein ansteigendes molares Verhältnis im Eluat beobachtet werden, bis ab einem NaOH-Aufwand von größer als 1,3 dieses nicht mehr proportional ansteigt. Die Koeffizienten der linearen Regression sind in Tab. 6.16 aufgeführt. Aus feuchtem Zeolith wurde ein stöchiometrisches Eluat mit einem geringeren NaOH-Aufwand (0,75 $n(NaOH)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) erzielt als aus trockenem Zeolith (0,9 $n(NaOH)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$). Dies kann auf die bessere Zugänglichkeit des tieferliegenden sorbierten Ammoniums zurückgeführt werden, da die Poren und Zwischenräume im Zeolith bereits mit Wasser gefüllt waren.

Zum Eluieren der stöchiometrischen ASL waren in der Regenerationslösung für das feuchte Zeolith eine Stoffmenge von 0,116 M Na^+ (aus Natriumsulfat) und 0,174 M NaOH nötig, wohingegen in der Regenerationslösung für das trockene Zeolith

0,209 M NaOH benötigt wurde (+20 %). Der Regenerationsmittelaufwand für feuchtes Zeolith betrug 125 %, d. h. 1,25 M Na^+ je Mol sorbiertem NH_4^+ wurden zur Elution einer stöchiometrischen ASL benötigt ((0,25 $n(Na_2SO_4)$ + 0,75 n(NaOH)) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$). Das Stoffmengenverhältnis von NaOH zu Na_2SO_4 betrug ca. 3 = (0,25 $n(Na_2SO_4)$ + 0,75 n(NaOH)) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ = ($n(Na_2SO_4)$ + 3 n(NaOH)) 4 $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$. Zur Untersuchung mehrerer aufeinanderfolgender Sorptions- und Regenerationszyklen (siehe Kapitel 6.4) wurde daher dieses Verhältnis in der Regenerationslösung eingestellt.

Tab. 6.16: Koeffizienten der linearen Regression von NaOH-Aufwand und molarem Verhältnis von Ammonium- und Sulfationen im Eluat von feuchtem und trockenem CCP 20.

Beladung des CCP 20	Steigung	Achsenabschnitt	Bestimmtheitsmaß
q	$m(x)$	b	r^2
[–]	[–]	[–]	[–]
8,3 mg g^{-1} (SW_2), trocken	0,9395	0,1649	0,9997
8,3 mg g^{-1} (SW_2), feucht	1,0459	0,2193	0,9962

Obwohl aus dem feuchten CCP 20 mehr Ammonium eluiert wurde, kam es aufgrund des in den Zwischenräumen und Poren enthaltenen Wassers zu einer Verdünnung und somit zu einer geringeren Ammoniumkonzentration (feuchtes Zeolith: c_{Eluat} ≈ 1200 mg L^{-1} NH_4-N; trockenes Zeolith: c_{Eluat} ≈ 1600 mg L^{-1} NH_4-N) in der stöchiometrischen ASL.

6.3.6 Zusammenfassung

Die Elution einer hochkonzentrierten ASL bei Verwendung der Regenerationsmittel Na_2SO_4 und NaOH bei einem hohen Massenanteil ist möglich.

Ein Eluat, das in seiner Zusammensetzung einer stöchiometrischen ASL entspricht, kann erzielt werden, wenn

- die Kontaktzeit von beladenem Sorbens und Regenerationslösung mindestens 10 min beträgt,
- das Sorbens maximal mit 13,5 mg g^{-1} beladen ist,
- bei trockenem Sorbens 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ zusammen mit 0,8–1,0 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ und bei gewaschenem Sorbens (mit Restfeuchte) mit 0,75 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ und ω von 284 g kg^{-1} eingesetzt werden.

Ein Einfluss auf die Regeneration durch die Temperatur der Regenerationslösung oder der Probenmatrix, aus der das Ammonium während der Sorptionsphase entnommen wurde, konnte nicht festgestellt werden.

Die elementare Zusammensetzung des CCP 20 änderte sich durch die Sorption und Regeneration. Durch die Sorption nahm der Anteil von Na im natürlichen CCP 20 ab (natürlich: 4140 mg kg^{-1}; $q(SW_1)$ = 8,1 mg g^{-1}: 3155 mg kg^{-1}; $q(NH_4Cl)$ = 18 mg g^{-1}: 400 mg kg^{-1}). Im regenerierten CCP 20 war der Na-Anteil wesentlich höher (14.000–27.800 mg kg^{-1}), da Na aus der Regenerationslösung aufgenommen wurde. Zusätzlich wurde Ca bei der Sorption aus der sauren NH_4Cl-Lösung (pH 5,3) herausgelöst oder gegen Ammonium ausgetauscht. Weitere Elemente wurden bei der Sorption in unbedeutendem Maße vom CLI abgegeben.

Der Al-Gehalt wurde durch die Regeneration nicht geändert. Eine Dealuminierung des Gerüstgitters fand nicht statt.

Im Eluat konnten geringe Konzentrationen von K (31,7–77,7 mg L^{-1}), Al (0,029–0,105 mg L^{-1}), Si (75,6–145 mg L^{-1}), Rb (0,126–0,199 mg L^{-1}), Ba (0,089–0,293 mg L^{-1}), Ni (0,002–0,026 mg L^{-1}), Fe (0,002–0,026 mg L^{-1}) und Ti (0,0009–19 mg L^{-1}) nachgewiesen werden.

6.4 Untersuchung der Wiederbeladung und Zyklenfestigkeit von CLI

6.4.1 Vorbemerkung

Aus Kapitel 6.2.5 ist bekannt, dass eine niedrige Sorbensgabe zu einer hohen Beladung führt. Um eine starke Beanspruchung des Gerüstgitters des CLI zu erreichen und mögliche Effekte auf die Zyklenfestigkeit des CLI feststellbar zu machen, wurde für die Versuche eine geringe spezifische Sorbensgabe m_S von 0,025 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$ gewählt. Die gewählte dreimalige Kontaktphase von jeweils 30 min war lange genug, so dass der Sorptionsvorgang abgeschlossen war.

6.4.2 Einfluss des Spülvorganges auf die Zyklenfestigkeit und die elementare Zusammensetzung von CLI

Im Schlammwasser enthaltene Stoffe können am CLI sorbieren oder in Folge der Phasentrennung mittels Zentrifugation nach der Sorptionsphase zwischen oder an den CLI-Partikeln verbleiben. Diese mutmaßlich störenden Stoffe können durch einen Spülvorgang z. B. mit Wasser entfernt werden. Der Einfluss eines solchen Spülvorganges wurde nach der Sorptionsphase sowohl mit matrixfreier Sorptivlösung als auch mit Schlammwasser untersucht. Hierbei wurde immer frische Regenerationslösung verwendet.

Es wird zwischen zwei Verfahrensweisen unterschieden:

- Ohne Spülung, d. h. Sorptionsphase (3·30 min) mit anschließender Regeneration (10 min) oder
- mit Spülung, d. h. Sorptionsphase (3·30 min) mit anschließender Spülung des beladenen Sorbens mit Wasser (30 min) und anschließender Regeneration (10 min).

Zur Regeneration wurde der Massenanteil des CLI mit ω = 284 g kg^{-1} in der Suspension eingestellt.

Abb. 6.15 gibt einen Überblick über die aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung sorbierte q_{ads} und die zurückgewonnene Beladung q_{des} während zehn Zyklen sowie das Stoffmengenverhältnis r von Ammonium zu Sulfat und die Ammoniumkonzentration im Eluat c_{Eluat}. Die Kastendiagramme fassen die Ergebnisse der zehn Zyklen zusammen (n = 30 Messwerte).

Unabhängig von der Verfahrensweise (ohne bzw. mit Spülung) wurde im ersten Zyklus eine hohe Beladung zwischen 9,4 mg g^{-1} und 9,8 mg g^{-1} erreicht, die stetig bis zum 4. Zyklus auf 6,9 mg g^{-1} bis 5,5 mg g^{-1} abnahm. Mit fortdauernder Zyklenzahl wurde, mit Außnahme des 6. und 7. Zyklus, eine gleichbleibende Beladung (Mittelwert: 6,1 mg g^{-1} bzw. 6,2 mg g^{-1}) erreicht. Die zurückgewonnene Beladung lag zwischen 4–5 mg g^{-1} (Mittelwert: 4,1 mg g^{-1} bzw. 4,4 mg g^{-1}).

Die Differenz zwischen q_{ads} und q_{des} (im Mittel: 2 mg g^{-1} bzw. 1,8 mg g^{-1} je Zyklus) könnte durch Verluste in Form von ausgestripptem Ammoniak während der alkalischen Regeneration erklärt werden. Allerdings zeigte sich in Zyklus 6 und 7, dass das sorbierte Ammonium teilweise in der Gitterstruktur des CLI verblieb (Zyklus 6: $q_{ads} > q_{des}$) und in einem späteren Zyklus desorbiert wurde (Zyklus 7: $q_{ads} < q_{des}$).

Das Stoffmengenverhältnis im Eluat lag zwischen r = 1,1 und r = 1,5 (Mittelwert: beide r = 1,2), d. h. es lag ein Überschuss an Ammonium vor. Die Konzentration c_{Eluat} lag zwischen 1500 mg L^{-1} NH_4-N und 2100 mg L^{-1} NH_4-N (Mittelwert: beide 1800 mg L^{-1} NH_4-N). Das Stoffmengenverhältnis und die Eluatkonzentration waren direkt abhängig von der desorbierten Beladung.

Unterschiede der Eluatzusammensetzung aufgrund des Spülvorganges waren also nicht eindeutig feststellbar.

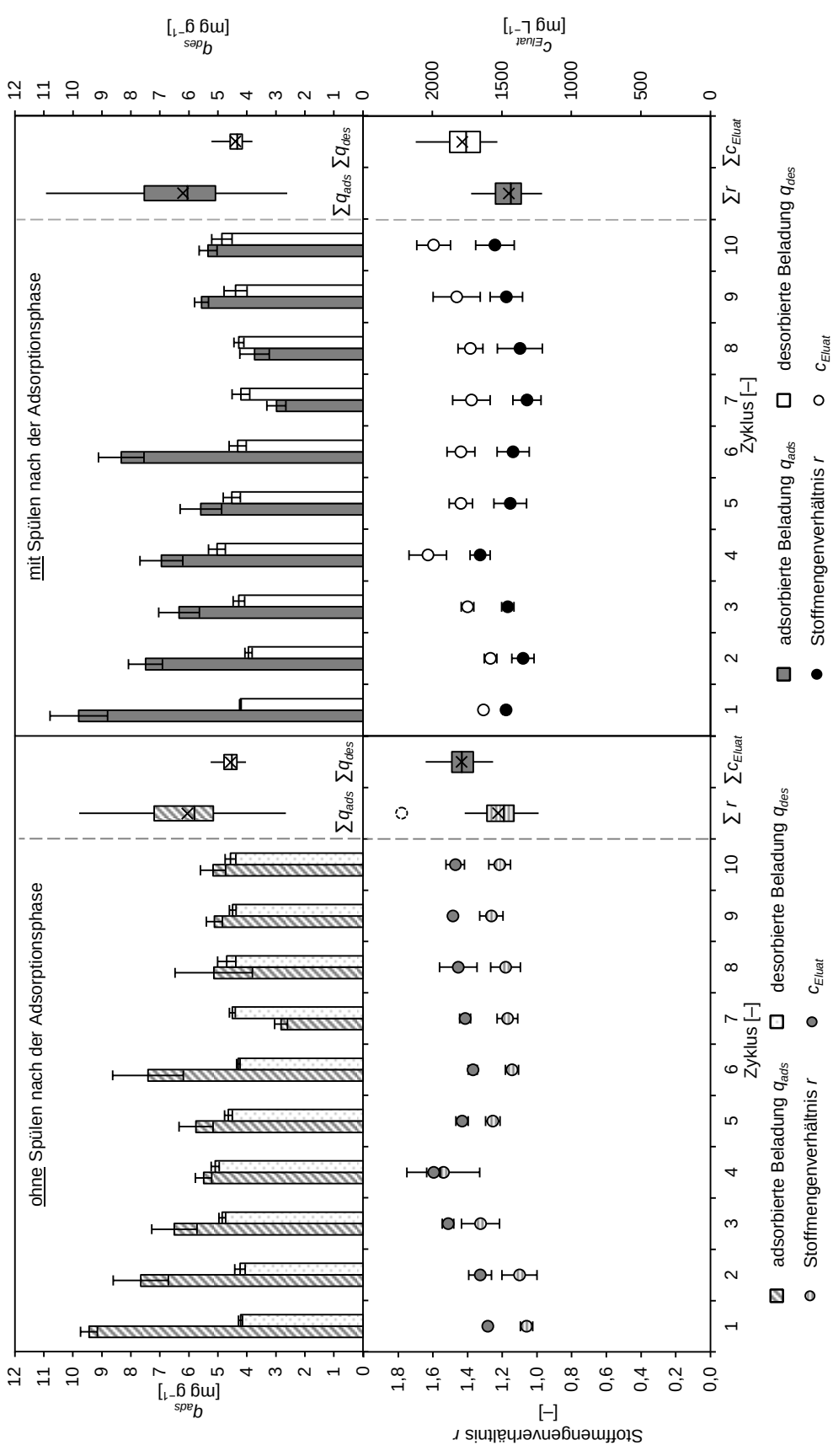


Abb. 6.15: Adsorbierte und desorbierte Beladung aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung (ohne bzw. mit Spülung nach der Sorptionsphase) über zehn Zyklen hinweg sowie das zugehörige Stoffmengenverhältnis von Ammonium und Sulfat und die Ammoniumkonzentration in der Eluatlösung nach jedem Zyklus; die Kastendiagramme fassen die Messergebnisse nach zehn Zyklen zusammen (Ausreißer sind als gestrichelte Kreise gekennzeichnet; der Aufbau eines Boxplot wird in Anhang A.8 erläutert).

Analog zu der Untersuchung mit matrixfreier Sorptivlösung wurde das gleiche Vorgehen (ohne bzw. mit Spülung des beladenen Sorbens nach der Sorptionsphase) mit SW_2 wiederholt. In Abb. 6.16 ist der Überblick über die sorbierte Beladung q_{ads} und die zurückgewonnene Beladung q_{des} in den zehn Zyklen sowie das Stoffmengenverhältnis r von Ammonium zu Sulfat und die Ammoniumkonzentration im Eluat c_{Eluat} dargestellt. Die Kastendiagramme fassen die Ergebnisse der zehn Zyklen zusammen (n = 30 Messwerte).

Im ersten Zyklus wurde eine höhere Beladung (12,3–12,7 mg g^{-1}) als im Vergleich mit matrixfreier Sorptivlösung (9,4–9,8 mg g^{-1}) erreicht. Eine mögliche Erklärung findet sich in der Beobachtung, dass das nach der Zentrifugation abgetrennte CLI bereits nach der ersten Kontaktphase sich leichter in SW_2 resuspendieren ließ als in NH_4Cl-Lösung. Dies könnte darauf hindeuten, dass SW_2 eine günstigere Viskosität als NH_4Cl-Lösung hatte und daher mehr Ammonium aus SW_2 sorbierte.

Ab dem 2. Zyklus lässt sich ein starker Rückgang der Beladung feststellen. Offenbar kann dies auf die Überführung des CLI in seine homionische Form (Beladung mit Natriumionen aus der Regeneration) zurückgeführt werden (Huang et al., 2015; Jha und Hayashi, 2009; Vassileva und Voikova, 2009; Lin et al., 2013), weshalb die Aufnahmekapazität sank. Ohne Spülung lag die Beladung zwischen 4,2–10,2 mg g^{-1} (Mittelwert: 7,4 mg g^{-1}). Wurde das Zeolith gespült, so war die Beladung im Durchschnitt höher und lag zwischen 6,7–9,7 mg g^{-1} (Mittelwert: 8,6 mg g^{-1}). Offenbar wurden also Substanzen, die die Poren im Zeolith blockierten, durch das Spülen entfernt.

Die zurückgewonnene Beladung betrug unabhängig von der Spülung 3,9–4,0 mg g^{-1} in jedem Zyklus. Die Ammoniumverluste waren im Mittel um 31 % größer, wenn das Sorbens gespült wurde. Mit der Spülung betrug der Verlust im Mittel 4,6 mg g^{-1}, wohingegen ohne Spülung der mittlere Verlust 3,5 mg g^{-1} betrug.

Unabhängig vom Spülvorgang betrug im Eluat das Stoffmengenverhältnis r = 0,8–1,3 (Mittelwert: 1,1); die Ammoniumkonzentration c_{Eluat} lag zwischen 1200 mg L^{-1} NH_4-N und 1700 mg L^{-1} NH_4-N (Mittelwert: 1500 mg L^{-1} NH_4-N).

Zwar war der Verlust von Ammonium durch die Spülung höher, aber im Eluat nach dem 3. Zyklus ohne Spülung war eine doppelt so hohe CSB_{zentr}-Konzentration (174 mg L^{-1}) im Vergleich zum gespülten Sorbens (84 mg L^{-1} CSB_{zentr}) vorhanden (nicht dargestellt). Im Eluat des 10. Zyklus betrug die CSB_{zentr}-Konzentration des ungespülten Sorbens 205 mg L^{-1}, die des gespülten Sorbens 103 mg L^{-1}. Offensichtlich wurden durch den Spülvorgang organische Stoffe zu etwa 50 % entfernt, bevor sie das Eluat verunreinigten.

Der Trockenrückstand *TR* (nicht dargestellt) des CLI der Versuchsreihe mit matrixfreier NH_4Cl-Lösung war nach zehn Zyklen um 7,9 % bzw. 13,5 % geringer (ohne bzw. mit Spülung), was auf den Verlust oder die Auflösung (z. B. durch Dealuminierung) von CLI zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz hierzu hatte der *TR* des CLI der Versuchsreihe mit SW_2 um 5,8 % bzw. 5,9 % zugenommen, was auf die Akkumulation von ungelösten organischen Stoffen zurückgeführt werden kann. Guo et al. (2013) berichteten von 3 % Verlust der CLI-Masse nach sieben Zyklen. Das in dieser Arbeit verwendete CLI hatte eine wesentlich geringere Partikelgröße (0–20 µm) als das von Guo et al. (2013) verwendete CLI (0,25–2,36 mm) und wurde offenbar schlechter zurückgehalten.

Der Glühverlust des natürlichen unbehandelten CLI stieg von ursprünglich 4 % nach zehn Zyklen mit der matrixfreien NH_4Cl-Lösung auf 5,7 % bzw. 6,1 % (ohne bzw. mit Spülung) an. Der Anstieg kann auf die Reaktion von sorbiertem Ammonium mit dem Gerüstgitter bei hohen Temperaturen zurückgeführt werden (siehe Kapitel 2.1.3, Abb. 2.5). Nach zehn Zyklen mit SW_2 betrug der Glühverlust 7,1 % bzw. 7,6 % (ohne bzw. mit Spülung). Zum Teil kann dies ebenfalls auf die Reaktion von sorbiertem Ammonium mit dem Gerüstgitter, aber auch auf den Glühverlust von akkumulierter organischer Substanz zurückgeführt werden. Der Glühverlust des gespülten CCP 20 war geringfügig größer, was auf die Messungenauigkeit zurückgeführt werden könnte.

Des Weiteren wurde die elementare Zusammensetzung des CCP 20 nach zehn Zyklen untersucht und in Abb. 6.17 dargestellt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Messwerte der Dreifachansätze wieder.

Unabhängig von der Probenmatrix (NH_4Cl bzw. SW_2) kann keine deutliche Änderung der Zusammensetzung der Sorbentien durch den Spülvorgang festgestellt werden. Die elementare Zusammensetzung des ungespülten und gespülten CCP 20 war annähernd gleich; Abweichungen sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen.

In allen Fällen trat eine deutliche Abnahme des Al-Gehaltes ein. Offenbar wurde also das Gerüstgitter durch die mehrfache alkalische Regeneration während der zehn Zyklen dealuminiert. Dieser Effekt wurde nach einer alkalischen Regeneration (siehe Kapitel 6.3.3) nicht festgestellt. Demnach bedarf es mehrerer Regenerationsphasen bis die Dealuminierung feststellbar wird.

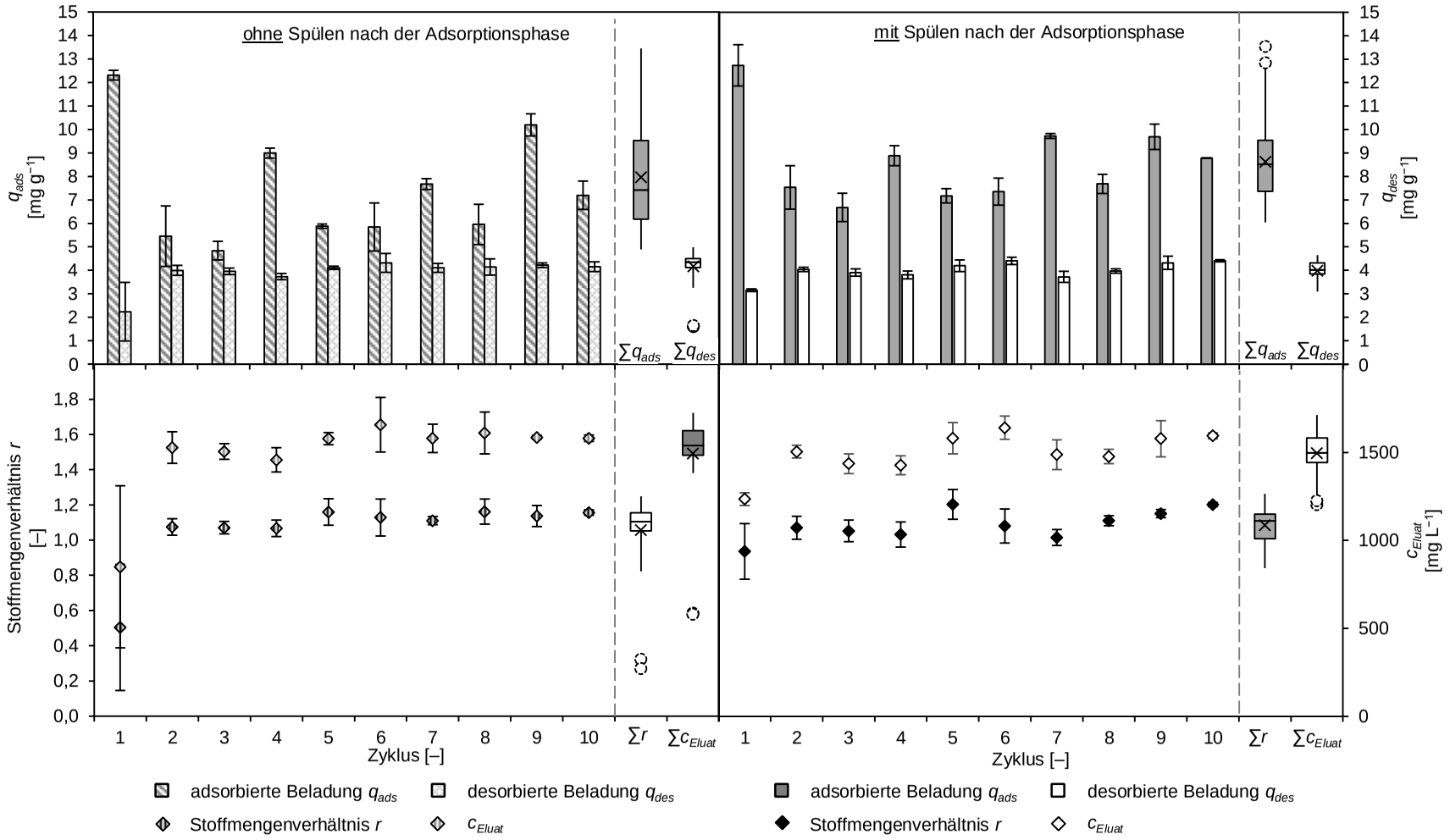


Abb. 6.16: Adsorbierte und desorbierte Beladung aus SW_2 (ohne bzw. mit Spülung nach der Sorptionsphase) über zehn Zyklen hinweg sowie das zugehörige Stoffmengenverhältnis von Ammonium und Sulfat und die Ammoniumkonzentration in der Eluatlösung nach jedem Zyklus; die Kastendiagramme fassen die Messergebnisse nach zehn Zyklen zusammen (Ausreißer sind als schraffierte Kreise kenntlich gemacht; der Aufbau eines Boxplot wird in Anhang A.8 erläutert).

Es traten deutliche Unterschiede bei den verschiedenen Sorptiven auf. So nahm der Massenanteil von Mg, K, Ca, Sr und Ba nach zehn Zyklen mit der matrixfreien NH_4Cl-Lösung stark ab. Der Massenanteil von Na hingegen nahm zu, was auf die Regeneration mit Na-haltiger Lösung zurückgeführt werden kann. Offenbar wurden bei der Sorption mit der leicht sauren NH_4Cl-Lösung (pH 5,3) diese Elemente aus dem Gerüstgitter herausgelöst oder ausgetauscht; SW_2 war leicht alkalisch (pH 8) und führte daher nicht zu diesem Effekt.

Im Gegenzug nahm bei der Sorption mit SW_2 das CCP 20 in geringen Mengen Ca und Sr auf. Der Massenanteil von K war nach zehn Zyklen mit SW_2 höher als nach zehn Zyklen mit NH_4Cl-Lösung, aber geringer als im natürlichen CCP 20. Eine Aufnahme oder Abgabe von Schwermetallen wie Cr, Ni, Pb, Cu und Zn konnte nicht festgestellt werden. Die geringen Änderungen von Cr, Ni und Cu liegen im Bereich möglicher Messungenauigkeiten.

Der Massenanteil von Li war sowohl bei der Sorption aus NH_4Cl-Lösung als auch aus SW_2 gegenüber dem natürlichen CCP 20 leicht erhöht. Da die matrixfreie NH_4Cl-Lösung kein Li enthielt, lag vermutlich eine Minderbestimmung des Li im natürlichen CCP 20 vor, weshalb die Werte erhöht erscheinen. Die Elementaranalyse in Abb. 6.17 zeigt, dass sowohl Al als auch Ca unabhängig vom Spülvorgang in deutlicher Höhe abnehmen. Der Verlust von Ca (Abnahme um 15.000 mg kg^{-1}) machte einen relativen Massenverlust von 2,1–3,8 % aus (würde das Ca als CaO oder $CaCO_3$ vorliegen). Der Verlust von Al (Abnahme um ca. 41.000 mg kg^{-1}) machte einen relativen Massenverlust von 15,5 % aus (würde das Al als Al_2O_3 vorliegen). Insgesamt belief sich hierdurch der Massenverlust auf 17,6–19,3 %.

In gleicher Höhe verlor das CCP 20 Al, wenn es mit SW_2 in Kontakt gebracht wurde. Demnach ist der Verlust an Ca darauf zurückzuführen, dass NH_4Cl-Lösung saurer als Schlammwasser war. Die Dealuminierung trat in allen Fällen auf und ist daher auf die alkalische Regeneration des beladenen CCP 20 zurückzuführen.

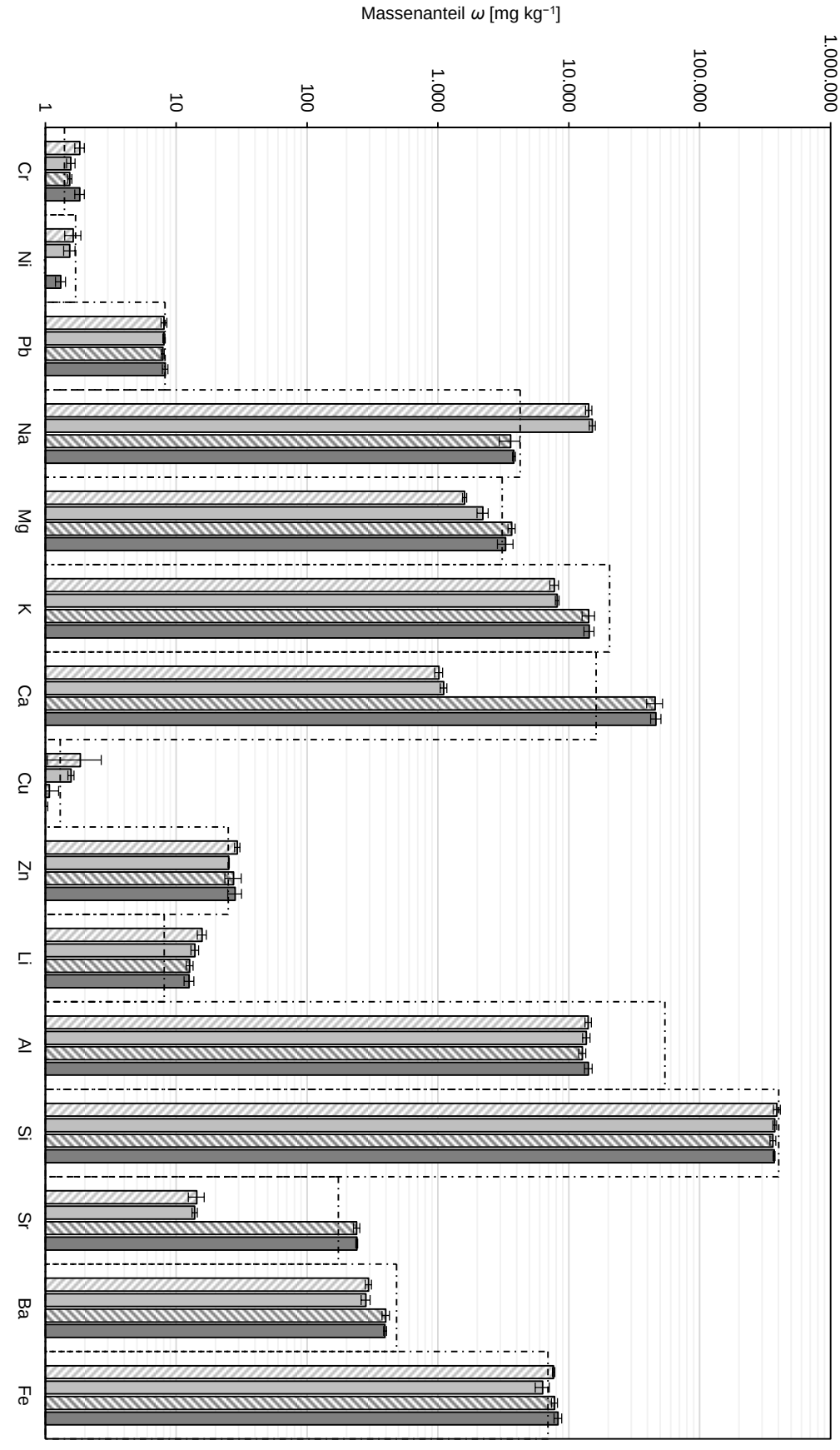


Abb. 6.17: Quantitative Elementaranalyse von geglühtem CCP 20 (550 °C, 4 h) nach zehn Zyklen mit NH_4Cl und SW_2 (beide ungespült und gespült); die gestrichelte Umrandung stellt die Zusammensetzung von natürlichem CCP 20 dar.

6.4.3 Anreicherung von Ammonium in der Regenerationslösung

Abb. 6.18 fasst die Ergebnisse der Untersuchungen von bis zu zehn Zyklen zur Anreicherung von Ammonium in wiederverwendeter Regenerationslösung (ω = 38 g kg^{-1}) zusammen. Hierbei wurde Regenerationslösung mehrmals mit beladenem Sorptiv in Kontakt gebracht und somit versucht Ammonium in der Regenerationslösung anzureichern.

Wie zu erkennen ist, wurde im ersten Zyklus mit der matrixfreien Sorptivlösung eine Beladung von 13,4 mg g^{-1} erreicht. In der frischen Regenerationslösung wurden von der sorbierten Beladung 11,2 mg g^{-1} zurückgewonnen. In den darauffolgenden Zyklen stieg die adsorbierte Beladung des CCP 20 ebenfalls (wie in Kapitel 6.4.2 berichtet) weiter an, da durch die Regeneration das Sorbens in seine homionische Form (Na-Form) überführt wurde, und erreichte nach dem 4. Zyklus die größte adsorbierte Beladung von 16,5 mg g^{-1}. In der Literatur wird berichtet, dass es durch die Verwendung einer Regenerationslösung aus NaCl und NaOH zu einer zunehmenden Aufnahmekapazität des CLI kommt (Guo et al., 2013; Ye et al., 2015; Demir et al., 2002).

Mit zunehmenden Zyklenzahlen nahm die Beladung des CCP 20 später stark ab. Nach sechs Zyklen wurden nur noch 40 % (6,8 mg g^{-1}) der größten Beladung (4. Zyklus) sorbiert. Nach zehn Zyklen konnte keine adsorbierte Beladung mehr festgestellt werden.

In einer separaten Untersuchung wurde die Regeneration ab dem 8. Zyklus mit frischer Regenerationslösung durchgeführt (Ergebnisse nicht dargestellt). Dabei wurde eine Beladung von 17,5 mg g^{-1} eluiert, wohingegen vor der Regeneration die Beladung nur 4,5 mg g^{-1} betrug. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein Teil des Ammoniums dauerhaft im Gerüstgitter verblieb und mit der Regenerationsmethode nicht eluiert wurde. Dies wurde ebenfalls von Widiastuti et al. (2011) und Huang et al. (2015) berichtet. Nach der Regeneration erreichte das CCP 20 eine Beladung von 20,8 mg g^{-1}, von der 15,4 mg g^{-1} in die Regenerationslösung eluiert wurden. Durch den Austausch der Regenerationslösung wurde gezeigt, dass das CCP 20 weiterhin zum Ionenaustausch verwendet werden kann.

Die Ammoniumkonzentration im Eluat nahm mit jedem Regenerationsvorgang zu und kann mit einer logarithmischen Regression (r^2 = 0,8619) beschrieben werden. Nach sechs Zyklen erreichte sie den höchsten Wert c_{Eluat} von 2450 mg L^{-1} NH_4-N. Offenbar bestand nach dem 6. Zyklus ein Gleichgewicht zwischen dem Ammonium im Eluat und dem sorbierten Ammonium am CLI, weshalb die Konzentration bei der darauffolgenden Regeneration nicht gesteigert werden konnte.

Nach zehn Zyklen sank die Ammoniumkonzentration im Eluat auf 2200 mg L^{-1} NH_4-N, was auf Verluste durch Strippung zurückgeführt werden kann. Zusätzlich wurden die Verluste nicht durch eluiertes Ammonium ausgeglichen, da in der Sorptionsphase vom CCP 20 keines mehr sorbiert wurde.

Das Stoffmengenverhältnis stieg mit zunehmender Zyklenzahl linear an. Die ermittelte lineare Regression (r^2 = 0,9837) ist in Abb. 6.18 angegeben. Der zu Beginn vorliegende Sulfatüberschuss wurde durch eluiertes Ammonium kompensiert, so dass nach drei Zyklen eine annähernd stöchiometrische ASL vorlag (c_{Eluat} = 1600 mg L^{-1} NH_4-N). Nach weiteren Zyklen lag Ammonium im Überschuss vor. Die Sulfatkonzentration fiel von 7200 mg L^{-1} auf 4800 mg L^{-1} ab. Möglicherweise kam es zur Fällungsreaktion des Sulfats mit Kationen (z. B. Ca, Mg, Ba, Sr), die bei der Regeneration aus dem Gerüstgitter herausgelöst wurden.

Beim ersten Zyklus mit SW_2 erreichte das CCP 20 eine Beladung von 9,8 mg g^{-1}. Hiervon wurden 9,3 mg g^{-1} zurückgewonnen. Im zweiten Zyklus stieg die adsorbierte Beladung auf 11,4 mg g^{-1} an, von der 9,7 mg g^{-1} zurückgewonnen wurden. In den darauffolgenden Zyklen sank die adsorbierte Beladung stetig. Im 10. Zyklus wurden noch 2,2 mg g^{-1} sorbiert. Die zurückgewonnene, desorbierte Beladung verringerte sich ebenfalls mit jedem Zyklus. Im 9. Zyklus konnte keine Desorption beobachtet werden, da die Ammoniumkonzentration im Eluat (vermutlich wegen Strippungseffekten) abgenommen hatte. Im 10. Zyklus wurde dann wieder eine desorbierte Beladung von 2,0 mg g^{-1} festgestellt.

Die Ammoniumkonzentration im Eluat stieg mit zunehmender Zyklenzahl an und kann mit einer logarithmischen Regression (r^2 = 0,9328) angenähert werden. Nach fünf Zyklen betrug diese 1250 mg L^{-1} NH_4-N, jedoch lag kein stöchiometrisches Verhältnis vor, da das Stoffmengenverhältnis im Eluat nach diesem Zyklus r = 0,64 betrug, d. h. es lag Sulfat im Überschuss vor. Mit einer linearen Regression (r^2 = 0,9658) kann das Stoffmengenverhältnis angenähert werden. Ein stöchiometrisches Verhältnis konnte nach acht Zyklen (Wert berechnet basierend auf linearer Regression) erreicht werden. Die Ammoniumkonzentration betrug hier 1800 mg L^{-1} NH_4-N. Zudem wurde ein deutlicher Rückgang der Sulfatkonzentration beobachtet. Zu Beginn betrug diese 7200 mg L^{-1} und ging stetig mit jedem Zyklus zurück, so dass nach zehn Zyklen noch 5200 mg L^{-1} festgestellt werden konnten. Offenbar kam es unabhängig von der Probenmatrix ebenfalls zur Fällungsreaktion des Sulfats mit Kationen (z. B. Ba, Sr), die aus dem Gerüstgitter herausgelöst wurden.

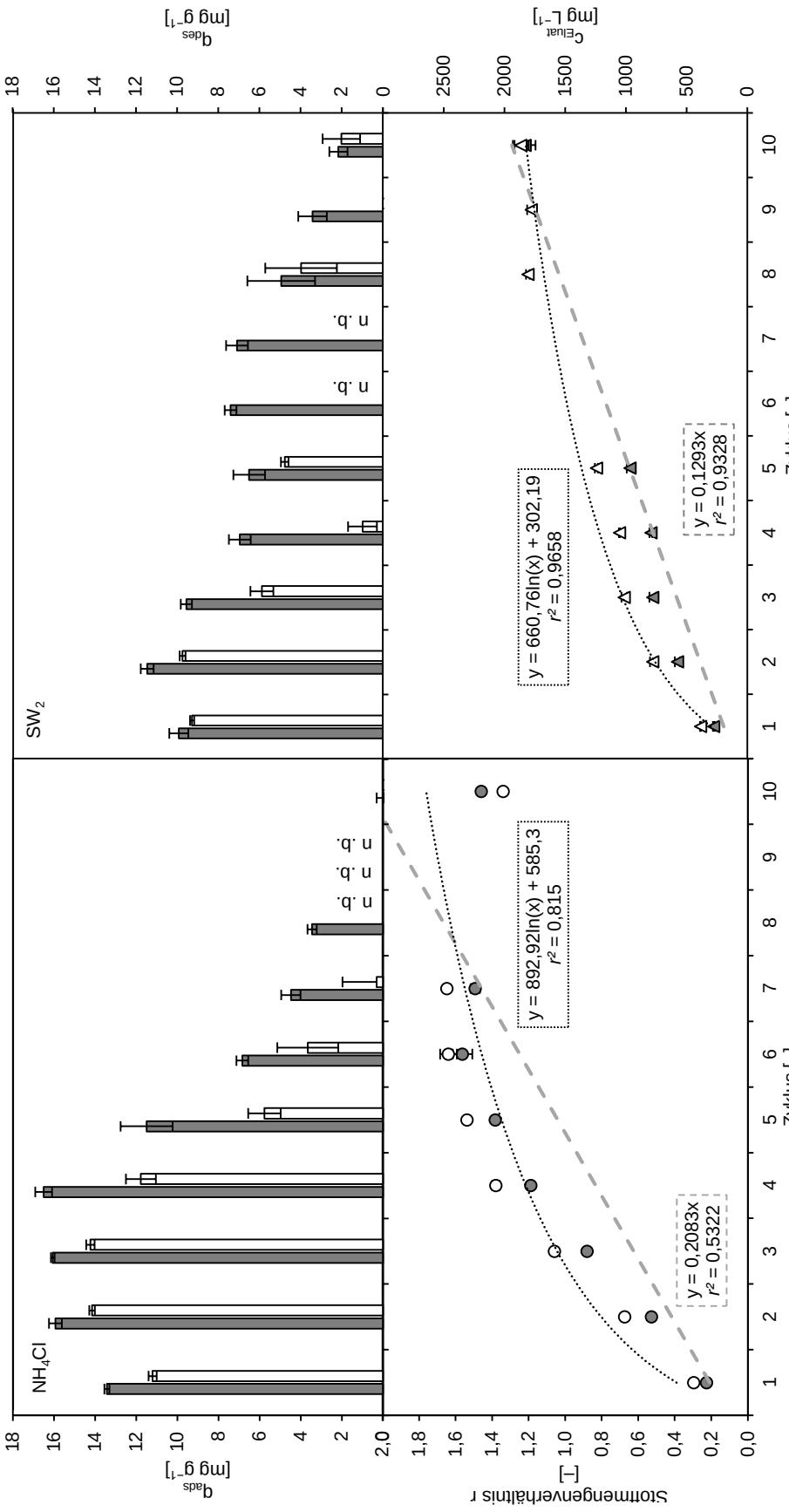


Abb. 6.18: Adsorbierte und desorbierte Beladung aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung bzw. SW_2 sowie das zugehörige Stoffmengenverhältnis von Ammonium und Sulfat und die Ammoniumkonzentration in der wiederverwendeten Eluatlösung nach jedem Zyklus.

Der Trockenrückstand *TR* nahm mit jedem Zyklus mit NH_4Cl um 1,7 % ab. Der *TR* des CLI nach dem Kontakt mit SW_2 blieb konstant (Anlage A.6). Eine vergleichbare Beobachtung wurde bereits in Kap 6.4.2 gemacht und auf die Dealuminierung und die Entnahme von Ca(-Verbindungen) aus dem Gerüstgitter bzw. Massenverluste durch unvollständigen Rückhalt des CCP 20 während der Sorptionsphase zurückgeführt.

Im Eluat der Versuchsreihe mit SW_2 wurde nach zehn Zyklen eine CSB_{zentr}-Konzentration von 200 mg L^{-1} festgestellt. Im Vergleich zum gespülten Sorbens, das mit frischer Regenerationslösung regeneriert wurde, ist dies eine doppelt so hohe Konzentration (103 mg L^{-1} CSB_{zentr} nach 10 Zyklen, Kapitel 6.4.2).

Es wurde also sowohl mit matrixfreier als auch mit SW_2 ein stetiger Rückgang der Fähigkeit des Zeoliths zur Ammoniumaufnahme festgestellt. Dies kann auf die Dealuminierung des Gerüstgitters zurückgeführt werden, die durch die mehrmalige alkalische Regeneration hervorgerufen wird. Zusätzlich können durch im Schlammwasser enthaltene Stoffe im CCP 20 Poren dauerhaft blockiert oder Sorptionsplätze belegt werden. Ein Rückgang der Aufnahmekapazität nach der Regeneration wurde bereits in der Literatur berichtet (Sarioglu (2005): 31 % Verlust der Aufnahmekapazität; Karadag et al. (2008), Milán et al. (2011): Rückgang der Laufzeit der Austauschersäulen; Alshameri et al. (2014b): Rückgang der Aufnahmekapazität). Jedoch ist unklar, ob die Regenerationslösung mehrmals oder ob für jeden Regenerationsvorgang eine neue verwendet wurde.

6.4.4 Verwendung von frischer Regenerationslösung

In Abb. 6.19 sind die Ergebnisse zur Untersuchung der Wiederbeladung von CCP 20 und Regeneration mit frischer Regenerationslösung dargestellt. Zusätzlich werden die Ergebnisse der zehn Zyklen durch Kastendiagramme (Boxplot-Diagramme; n = 30 Messwerte) zusammengefasst. Die Untersuchungsergebnisse wurden bereits teilweise in Kapitel 6.4.2 vorgestellt.

Aus der matrixfreien NH_4Cl-Lösung nahm das CCP 20 zu Beginn 9,8 mg g^{-1} auf, wobei diese Beladung in den nachfolgenden Zyklen nicht mehr erreicht wurde. Vielmehr sank die Beladung mit fortlaufender Zyklenzahl auf bis zu 3,0 mg g^{-1} im 7. Zyklus ab. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der in der Literatur berichteten Zunahme der Beladung nach der Regeneration mit NaOH und NaCl (Guo et al., 2013; Ye et al., 2015; Demir et al., 2002). Vermutlich waren durch den hohen Massenanteil (ω = 284 g kg^{-1}) in Kombination mit der kurzen Kontaktzeit (10 min) nicht genügend Na-Ionen in der Regenerationslösung verfügbar, um das CLI in seine homionische Form zu überführen.

Durch die Regeneration wurden 3,8–5,2 mg g^{-1} (Mittelwert: 4,4 mg g^{-1}) der Beladung desorbiert (q_{des}) und im Eluat vorgefunden. Das Stoffmengenverhältnis im Eluat betrug r = 1,0–1,4 (Mittelwert: 1,2), d. h. es lag ein Ammoniumüberschuss gegenüber Sulfat vor. Die Ammoniumkonzentration betrug zwischen 1500 mg L^{-1} NH_4-N und 2100 mg L^{-1} NH_4-N (Mittelwert: 1780 mg L^{-1} NH_4-N).

Im Zuge der zehn Zyklen wurden im Mittel insgesamt 62,1 mg g^{-1} aus der NH_4Cl-Lösung sorbiert und 44,1 mg g^{-1} im Eluat desorbiert (Rückgewinnung von 71 %). Demzufolge gingen 18,0 mg g^{-1} bzw. 29 % des sorbierten Ammoniums verloren. Dieses kann entweder über Strippung oder permanente Sorption im Gerüstgitter verloren gegangen sein.

Ellersdorfer (2018) berichtete, dass durch die Regeneration mit alkalischer Lösung (150 g L^{-1} NaCl, pH 10,5–11) von beladenen CLI-Austauschersäulen (Probe: NH_4Cl-Lösung) zwischen 34,3–39,5 % des eingesetzten Ammoniums (einfache Beladung bzw. mehrmalige Beladung vor der Regeneration) zurückgewonnen werden konnten. Bezogen auf das gesamte sorbierte Ammonium (2020–2776 mg) entspricht dies einer Rückgewinnung von 42,9–45,5 % (867–1262 mg).

Aus SW_2 nahm CCP 20 im ersten Beladungszyklus 12,7 mg g^{-1} auf. Dies übersteigt die erzielte Beladung aus matrixfreier Lösung. Mit zunehmender Zyklenzahl konnte eine Verringerung der Beladung festgestellt werden. Über zehn Zyklen hinweg betrachtet nahm CCP 20 6,0–13,5 mg g^{-1} (Mittelwert: 8,6 mg g^{-1}) je Zyklus auf und durch die Regeneration wurden 3,1–4,6 mg g^{-1} (Mittelwert: 4,0 mg g^{-1}) je Zyklus zurückgewonnen. Das Stoffmengenverhältnis r im Eluat lag zwischen 0,8 und 1,3 (Mittelwert: 1,1), die Ammoniumkonzentration lag bei 1200–1700 mg L^{-1} NH_4-N (Mittelwert: 1500 mg g^{-1} NH_4-N).

Über zehn Zyklen hinweg wurden insgesamt 86,2 mg g^{-1} Ammonium aus SW_2 sorbiert und 39,9 mg g^{-1} im Eluat zurückgewonnen (46 %). Der Verlust beläuft sich auf 46,3 mg g^{-1} bzw. 54 % des sorbierten Ammoniums und ist größer als bei der Verwendung matrixfreier NH_4Cl-Lösung (29 % Verlust). Bei der Sorption aus NH_4Cl-Lösung wurde in den zehn Zyklen weniger Ammonium sorbiert (62,1 mg g^{-1}), aber dennoch nahezu gleich viel (44,1 mg g^{-1}) wie aus SW_2 zurückgewonnen.

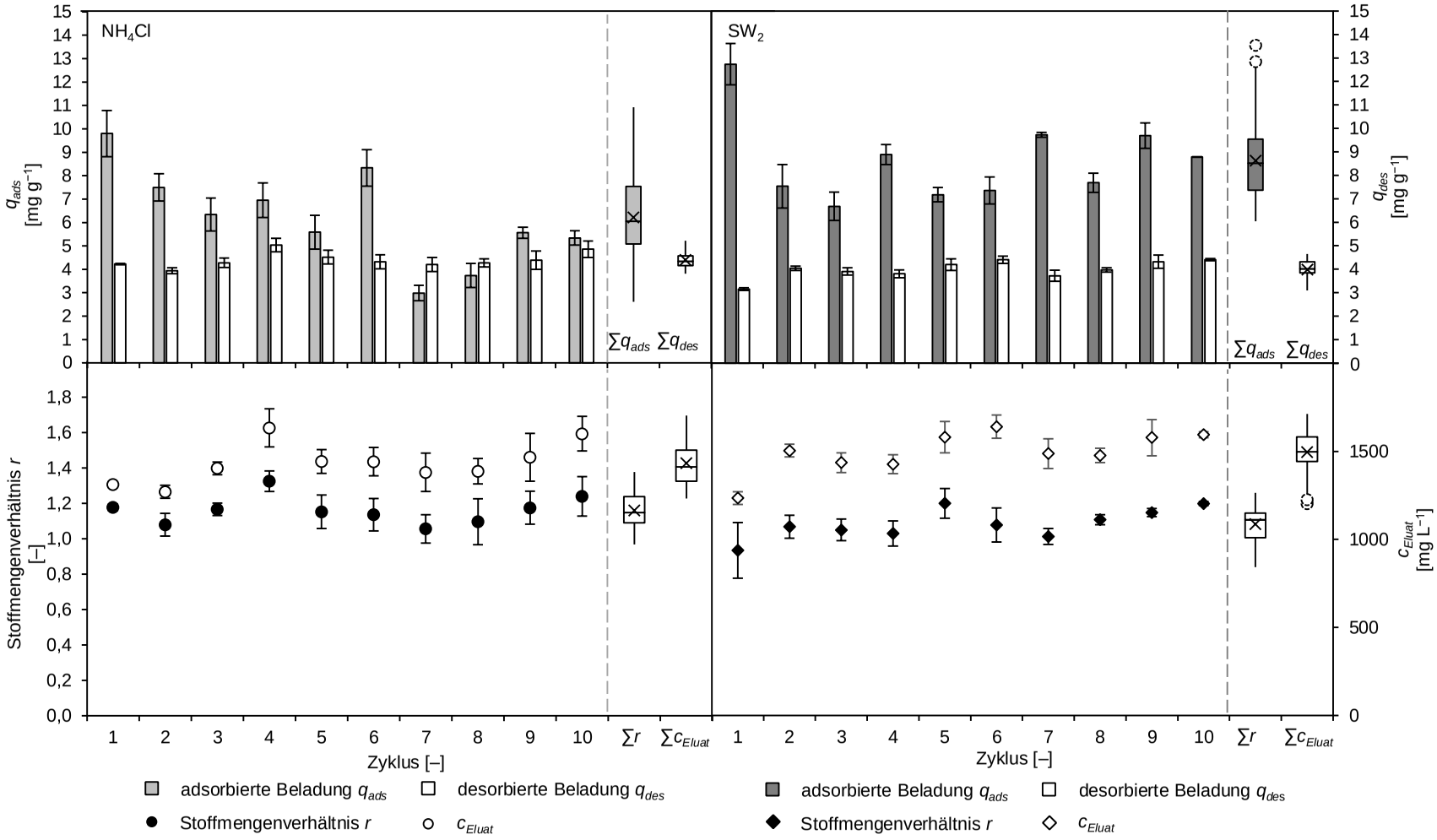


Abb. 6.19: Adsorbierte und desorbierte Beladung aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung bzw. SW_2 sowie das zugehörige Stoffmengenverhältnis von Ammonium und Sulfat und die Ammoniumkonzentration in der frischen Eluatlösung nach jedem Zyklus (der Aufbau eines Boxplot wird in Anhang A.8 erläutert).

Ellersdorfer (2018) berichtete, dass mit CLI-Austauschersäulen und alkalischer Regeneration (150 g L^{-1} NaCl, pH 10,5–11) aus Schlammwasser 37,8 % des Ammoniums (802,0 mg) zurückgewonnen werden konnten. Bezogen auf das sorbierte Ammonium (1641,1 mg) entspricht dies 48,9 %, wobei 51,1 % (839,1 mg) auf dem Zeolith verbleiben.

Trotz des Spülens nach jeder Beladungsphase kam es zu einer Verunreinigung des Eluats. Nach drei Zyklen lag im Eluat eine CSB_{zentr}-Konzentration von 85 mg L^{-1} vor, die nach zehn Zyklen auf 103 mg L^{-1} CSB_{zentr} anstieg.

Der *TR* des CLI der Versuchsreihe mit matrixfreier NH_4Cl war nach zehn Zyklen um 13,5 % geringer, was auf den Verlust bzw. die Auflösung von CLI zurückgeführt wird. Die Berechnungen basierend auf der in Kapitel 6.4.2 erläuterten Elementaranalyse ergeben einen berechneten Massenverlust von bis zu 17,6–19,3 % aufgrund der Dealuminierung sowie der Herauslösung von Ca aus dem Gerüstgitter. Guo et al. (2013) berichteten ebenfalls von ca. 3 % Verlust nach sieben Zyklen. Im Gegensatz hierzu hatte der *TR* der Versuchsreihe mit SW_2 um 5,9 % zugenommen, was der Akkumulation von ungelösten organischen Stoffen zugeschrieben werden kann.

Der Glühverlust stieg von 4 % (natürliches, unbehandeltes Zeolith) auf 6,1 % nach zehn Zyklen mit der matrixfreien NH_4Cl-Lösung an. Der Anstieg um 2,1 % kann auf die Reaktion von sorbiertem Ammonium mit dem Gerüstgitter bei hohen Temperaturen zurückgeführt werden (siehe Kapitel 2.1.3, Abb. 2.5). Nach zehn Zyklen mit SW_2 betrug der Glühverlust 7,6 %. Zum Teil kann dies ebenfalls auf die Reaktion von sorbiertem Ammonium mit dem Gerüstgitter (2,1 %), aber auch auf den Glühverlust von akkumulierter organischer Substanz (1,5 % mehr Glühverlust im Vergleich zu CCP 20, das aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung beladen wurde) zurückgeführt werden.

Durch die Verwendung von frischer Regenerationslösung in Kombination mit einem hohen Massenanteil von CLI in der Suspension (ω = 284 g kg^{-1}) konnte ein in der Zusammensetzung vergleichbares, aber weniger stark mit CSB belastetes, Eluat erzielt werden wie bei der Wiederverwendung der Regenerationslösung (Kapitel 6.4.2).

Zwar konnte ein Rückgang der Aufnahmekapazität beobachtet werden, jedoch brach diese nicht vollständig ein.

6.4.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen wurden mit einem geringen Massenanteil von beladenem Sorbens in der Regenerationslösung (ω = 38 g kg^{-1}) und mit einem hohen Massenanteil (ω = 284 g kg^{-1}) durchgeführt. Es galt zu überprüfen, ob in der Regenerationslösung

Ammonium aufkonzentriert werden kann (geringer Massenanteil) oder ob zur Regeneration jeweils frische Regenerationslösung eingesetzt werden sollte (hoher Massenanteil).

- Die Wiederbeladung und mehrfache Verwendung von CCP 20 zur Gewinnung einer stöchiometrischen ASL ist erfolgreich durchgeführt worden.
- Um möglichst wenig CSB-verursachende Verbindungen ins Eluat zu übertragen, musste das beladene CCP 20 nach der Sorptionsphase mit Wasser gespült werden.
- Eine Beeinflussung der Ammonium- und Sulfatkonzentration im Eluat durch den Spülvorgang war nicht eindeutig feststellbar. Jedoch wurde durch den Spülvorgang ein höherer Ammoniumverlust verursacht, der durch die höhere Beladung des Sorbens nach der Sorptionsphase allerdings kompensiert wurde.
- Der Spülvorgang hatte keine Auswirkung auf die elementare Zusammensetzung des CCP 20 nach zehn Zyklen mit NH_4Cl-Lösung oder SW_2.
- Durch die mehrmalige alkalische Regeneration kam es zu einer Dealuminierung des Gerüstgitters, verbunden mit einem Verlust der Aufnahmekapazität.
- Eine Veränderung der elementaren Zusammensetzung des CCP 20 nach zehn Zyklen mit NH_4Cl-Lösung oder SW_2 konnte für Na, K, Ca, Mg festgestellt werden.
- Eine deutliche Aufnahme oder Abgabe von Schwermetallen wurde nicht festgestellt. Lediglich Sr wurde bei der Sorption von Ammonium aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung abgegeben.
- Bei der Aufkonzentrierung von Ammonium in der Regenerationslösung (ω = 38 g kg^{-1}) verlor das CCP 20 bereits nach wenigen Zyklen zunehmend seine Fähigkeit zum Ionenaustausch. Die Ammoniumkonzentration nach zehn Zyklen mit NH_4Cl-Lösung betrug 2200 mg L^{-1} NH_4-N und mit SW_2 1800 mg L^{-1} NH_4-N, wobei hier ein Überschuss an Ammonium vorlag. In der stöchiometrischen ASL lag die Ammoniumkonzentration bei 1600 mg L^{-1} NH_4-N (nach drei Zyklen mit NH_4Cl) bzw. 1800 mg L^{-1} NH_4-N (nach acht Zyklen mit SW_2).
- Durch Verwendung frischer Regenerationslösung in jedem Zyklus konnte mit einem hohen Massenanteil (ω = 284 g kg^{-1}) eine stöchiometrische ASL eluiert werden. Aus CCP 20, das aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung beladen wurde, konnte eine Ammoniumkonzentration zwischen 1500 mg L^{-1} NH_4-N und 2100 mg L^{-1} NH_4-N (Mittelwert: 1780 mg L^{-1} NH_4-N) in der ASL über zehn Zyklen hinweg erreicht wer-

den. Wurde das CCP 20 mit Ammonium aus SW_2 beladen, so betrug in der eluierten ASL die Ammoniumkonzentration zwischen 1200 mg L^{-1} NH_4-N und 1700 mg L^{-1} NH_4-N (Mittelwert: 1500 mg L^{-1} NH_4-N).

- In den zehn untersuchten Zyklen kam es zu einem Verlust von 20 % bzw. 54 % des aus NH_4Cl-Lösung bzw. SW_2 am CCP 20 adsorbierten Ammoniums (vermutlich durch Strippung).
- Nach zehn Zyklen war die CSB-Konzentration beim Regenerationsverfahren mit frischer Regenerationslösung nur halb so hoch (103 mg L^{-1}) wie bei der Wiederverwendung der Regenerationslösung im Eluat (200 mg L^{-1}).
- Bei der Regeneration mit frischer Regenerationslösung und einem hohen Massenanteil (ω = 284 g kg^{-1}) konnte kein Rückgang der Aufnahmekapazität des CCP 20, das aus SW_2 mit Ammonium beladen wurde, festgestellt werden. CCP 20, das aus NH_4Cl-Lösung beladen wurde, wurde mit zunehmender Zyklenzahl weniger hoch beladen. Demzufolge ist eine Rückgewinnung von Ammonium aus Schlammwasser mit dem Verfahren prinzipiell möglich.

7 Bemessungsparameter für die Ammoniumrückgewinnung

7.1 Vorbemerkungen

Mit den Untersuchungen in dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass die Rückgewinnung von Ammonium aus der komplexen Abwassermatrix von Schlammwasser (untersuchter Konzentrationsbereich 718–967 mg L^{-1} NH_4-N; typischer Konzentrationsbereich nach Rosenwinkel et al. (2015): 400–1200 mg L^{-1} NH_4-N) durch die Sorption an CLI und anschließender Regeneration unter folgenden Randbedingungen möglich ist:

Sorption

- $q(SW_1)$ = 16,1 mg g^{-1} bei T = 34 °C bzw.
- $q(SW_2)$ = 15,3 mg g^{-1} bei T = 22 °C,
- Kontaktzeit t = 30 min bei 34 °C ist ausreichend für 81 % (SW_1) bzw. 89 % (SW_2) der möglichen Beladung nach 180 min;

Regeneration

- Kontaktzeit t = 10 min,
- Temperatur T = 22 °C,
- Massenanteil des CLI in der Suspension ω = 284 g kg^{-1},
- Zusammensetzung der Regenerationslösung: 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ und 0,75 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$.

Nach zehn Zyklen hatte das Eluat eine Konzentration c_{Eluat} von 1500 mg L^{-1} NH_4-N und ein Stoffmengenverhältnis r von 1,1. Etwa 54 % des sorbierten Ammoniums gingen verloren.

Das untersuchte CLI CCP 20 konnte innerhalb einer Kontaktzeit von 30 min bei 34 °C beladen ($q(SW_1)$ = 6,51 mg g^{-1}, $q(SW_2)$ = 6,66 mg g^{-1}) werden. Durch erneuten Kontakt des beladenen Sorbens mit unbehandeltem Schlammwasser konnte die Beladung gesteigert werden. Nach einer dritten Wiederholung wurde jedoch die Aufnahmekapazität des CLI erreicht ($q(SW_1)$ = 13,29 mg g^{-1}, $q(SW_2)$ = 9,60 mg g^{-1}). Dieses beladene CLI wurde mit frischer Regenerationslösung (Natriumhydroxid-Natriumsulfat-Lösung: n(NaOH) $n(Na_2SO_4)^{-1}$ = 3, ω = 284 g kg^{-1}) innerhalb einer Kontaktzeit von 10 min regeneriert. Der Vorgang wurde über zehn Zyklen hinweg wiederholt. Die Aufnahme

von Ammonium durch das CLI ging bereits nach der ersten Regenerationsphase zurück.

Nachfolgend wird auf die erforderlichen Bemessungsparameter für eine Rückgewinnungsanlage eingegangen.

7.2 Zusammenstellung der Eingangsdaten

Auf der Basis der Untersuchungsergebnisse sind die zur Bemessung einer Ammoniumrückgewinnungsanlage relevanten Auslegungsparameter in Tab. 7.1 und Tab. 7.2 aufgeführt. Es handelt sich um eine auf den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen basierende Hochrechnung. Aufgrund der kleinmaßstäblichen und manuellen Versuchsdurchführung ist die Hochrechnung mit Unsicherheiten gegenüber einer großtechnischen Umsetzung behaftet und dient daher nur einer Abschätzung, inwieweit eine großtechnische Umsetzung aus derzeitiger Sicht sinnvoll sein könnte.

Tab. 7.1: Auslegungsparameter für die Sorptionsstufe.

Parameter	Größe	Untersucht in
Zeolith	CCP 20	Kapitel 6.1.7
Konzentration von NH_4-N im Schlammwasser[a)]	866–917 mg L^{-1} NH_4-N	Kapitel 6.2.3
Freundlich-Isotherme	K_F und $\frac{1}{n}$	Kapitel 6.2.3
pH-Wert	Arbiträr (max. 8,0)	Kapitel 6.2.2
Temperatur	22 °C bzw. 34 °C	Kapitel 6.2.3 und Kapitel 6.2.6
Kontaktzeit[b)]	30 min	Kapitel 6.2.7

a) Konzentrationsbereich des Schlammwassers, das für die Untersuchungen der isothermen Sorption verwendet wurde.
b) jeweils mit unbehandeltem Schlammwasser, je Sorptionsstufe.

Tab. 7.2: Auslegungsparameter für die Desorptionsstufe.

Parameter	Größe	Untersucht in
Regenerationsverfahren	frische Regenerationslösung	Kapitel 6.4.4
Kontaktzeit	10 min	Anhang A.4
Temperatur	22 °C	Anhang A.5
$n(Na_2SO_4)\ n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$	0,25	Kapitel 6.3.5
$n(NaOH)\ n(Na_2SO_4)^{-1}$	3,0	Kapitel 6.3.5
Massenanteil	284 g kg^{-1}	Kapitel 6.4.4

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Wiederbeladung von CCP 20 (vgl. Kapitel 6.4) zeigen, dass nach dem ersten Zyklus eine geringere Beladung in den nachfolgenden Zyklen erreicht wird. Um den Kapazitätsverlust zu kompensieren, kann das CCP 20 teilweise nach jedem Zyklus ausgetauscht werden. Bei einem teilweisen Austausch liegt eine CLI-Mischung mit unterschiedlicher Aufnahmekapazität vor. In Abhängigkeit vom Anteil des ausgetauschten CLI kann das restliche CLI eine gewisse Anzahl an Zyklen durchlaufen und dementsprechend an Kapazität einbüßen.

Mit Hilfe der Gleichung 7.1 wird die mittlere Beladung (= Aufnahmekapazität) der CCP 20-Mischung berechnet, die in Abhängigkeit der ausgetauschten CLI-Masse nach jedem Zyklus erreicht wird.

$$q_X(z) = \left(1 - \frac{m_{CLI,neu}}{m_{CLI,ges}}\right)^{z-1} q_z + \sum_{k=1}^{z-1} \frac{m_{CLI,neu}}{m_{CLI,ges}} \left(1 - \frac{m_{CLI,neu}}{m_{CLI,ges}}\right)^{k-1} q_k \qquad (7.1)$$

Dabei sind:

z: Anzahl der durchlaufenen Zyklen [–]

$q_x(z)$: Berechnete mittlere Beladung der CLI-Mischung im Zyklus z [mg g^{-1}]

q_1: mittlere Beladung des CLI nach einer Beladungsphase [mg g^{-1}]

q_z: mittlere Beladung des CLI im Zyklus z [mg g^{-1}]

In Tab. 7.3 sind die berechneten Beladungen der CLI-Mischung mit zunehmener Zyklenzahl und bei einem konstanten Austausch der CLI-Masse nach jedem Zyklus $\frac{m_{CLI,neu}}{m_{CLI,ges}}$ von 10 % anhand Gleichung 7.1 angegeben.

Tab. 7.3: Berechnete erreichbare Beladung der CLI-Mischung in Abhängigkeit der durchlaufenen Zyklen und einem konstanten Austausch von 10 % der CLI-Masse nach jedem Zyklus.

Anzahl der durchlaufenen Zyklen	Beladung lt. Versuch Kapitel 6.4.4	Berechnete erreichbare Beladung der CLI-Mischung
z [–]	q_z [mg g^{-1}]	q_X [mg g^{-1}]
2	7,5	8,05
3	6,7	7,36
4	8,9	8,97
5	7,2	7,85
6	7,4	7,95
7	9,7	9,21
8	7,7	8,24
9	9,7	9,10
10	8,8	8,75

Die Berechnung ist in Anhang A.7.3 erläutert.

Werden z. B. 10 % des CLI nach jedem Zyklus ausgetauscht und durch frisches CLI ersetzt, so beträgt die mittlere erreichbare Beladung der CLI-Mischung nach zehn Zyklen 8,75 mg g^{-1}.

Es sollte ein Austausch bzw. Ersatz von 10 % des ursprünglich eingesetzten Materials vorgesehen werden, da möglicherweise ein Teil des CLI prozessbedingt nicht mehr zur Verfügung steht, falls es z. B. ausgetragen wird.

7.3 Bemessungsgrößen einer Zeolith-Anlage als Rührkessel

Die Rückgewinnung von Ammonium wird in zwei Komponenten aufgetrennt. Eine Sorptionsstufe zur Entnahme des Ammoniums aus Abwasser und eine Desorptionsstufe zur Regeneration des CLI und Gewinnung eines Ammoniumsulfat-Eluats. Nachfolgend werden die Bemessungsgrößen für beide Stufen dargestellt.

7.3.1 Sorptionsstufe

Der Fokus der Sorptionsstufe liegt auf dem Erreichen einer möglichst hohen Beladung des Sorbens sowie einer geringen NH_4-N-Konzentration im Ablauf der Stufe.

Hierfür wird das Schlammwasser in mehreren aufeinanderfolgenden Chargen mit dem CCP 20 in Kontakt gebracht. Die hohe Beladung ist erforderlich, um in der nachfolgenden Desorptionsstufe eine hohe Ammoniumkonzentration im Eluat erzielen zu können. Jedoch ist die Ammoniumkonzentration im Ablauf der Sorptionsstufe weiterhin hoch, so dass eine anschließende Behandlung dessen erforderlich ist. Dies kann z. B. durch eine zweite Sorptionsstufe erfolgen. Für die unterschiedlichen Zielstellungen der Sorptionsstufe (hohe Beladung des Sorbens, niedrige Ablaufkonzentration) müssen unterschiedliche Randbedingungen, z. B. Sorbensdosierung oder mehrstufiger Aufbau, erfüllt werden.

7.3.1.1 Einstufige Sorption mit dem Ziel einer geringen Ablaufkonzentration

Die Sorptionsstufe wird als volldurchmischter Rührkessel im Batchbetrieb ausgelegt, in welchen CLI pulverförmig eingerührt wird. In Tab. 7.1 sind die Randbedingungen dafür hinterlegt.

Für die einstufige Sorption wurde die erforderliche Sorbensdosierung ermittelt, bei der eine Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von 50 mg L^{-1} NH_4-N im Ablauf erreicht wird (dies entspricht etwa der Konzentration im Zulauf einer Kläranlage, siehe Anhang B.2 bzw. einer Entfernung von etwa 95 % des Ammoniums aus dem Schlammwasser). In Tab. 7.4 sind die berechnete Beladung sowie die hierfür erforderliche Dosierung zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration c_{eq} = 50 mg L^{-1} NH_4-N für die untersuchten Sorptivlösungen aufgeführt. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 2.28 unter Verwendung der ermittelten Koeffizienten der Freundlich-Isotherme (vgl. Kapitel 6.1.4 und 6.2.3).

Tab. 7.4: Berechnete Beladung des Sorbens q_{eq} sowie erforderliche Sorbensdosierung zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration c_{eq} = 50 mg L^{-1} NH_4-N.

Sorptivlösung	T	K_F	$\frac{1}{n}$	c_0	c_{eq}	$\frac{m}{V}$	q_{eq}
[–]	[K]	[L g^{-1}]	[–]	[mg L^{-1}]	[mg L^{-1}]	[g L^{-1}]	[mg g^{-1}]
NH_4Cl	283	0,581	0,483	1000	50	247,1	3,8
	295	0,438	0,536	1000	50	266,4	3,6
	307	0,331	0,594	1000	50	281,0	3,4
SW_1	283	0,998	0,337	967	50	245,9	3,7
	295	0,759	0,440	967	50	216,1	4,2
	307	0,596	0,464	967	50	250,5	3,7
SW_2	283	0,590	0,440	913	50	261,6	3,3
	295	0,811	0,385	866	50	223,1	3,7
	307	0,777	0,436	914	50	202,0	4,3

Die erforderliche Sorbensdosierung ist in allen Fällen sehr hoch. Abhängig von der Sorptivlösung ist bei einer Temperatur von 295 K bzw. 307 K die erforderliche Sorbensdosierung am geringsten und liegt zwischen 202 g L^{-1} (SW_2, T = 307 K) und 281 g L^{-1} (NH_4Cl, T = 307 K). In den Untersuchungen wurde die Durchmischung einer Sorbensdosierung von 240 g L^{-1} erfolgreich umgesetzt (vgl. Kap. 5.4.4). Hierbei wird nur eine relativ geringe Beladung des Sorbens von 3,4 mg g^{-1} (NH_4Cl, T = 307 K) bis 4,3 mg g^{-1} (SW_2, T = 307 K) erreicht.

7.3.1.2 Einstufige Sorption mit dem Ziel einer hohen Sorbensbeladung

In Tab. 7.5 ist die erforderliche Dosierung zum Erreichen einer vorgegebenen Gleichgewichtsbeladung q_{eq} von 9,50 mg g^{-1} sowie der sich hierdurch einstellenden Gleichgewichtskonzentration c_{eq} der untersuchten Sorptivlösungen aufgeführt. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 2.28 unter Verwendung der ermittelten Koeffizienten der Freundlich-Isotherme (vgl. Kapitel 6.1.4 und 6.2.3).

Tab. 7.5: Berechnete Gleichgewichtskonzentration c_{eq} sowie erforderliche Sorbensdosierung zum Erreichen einer vorgegebenen Gleichgewichtsbeladung q_{eq} = 9,50 mg g^{-1}.

Sorptivlösung	T	K_F	$\frac{1}{n}$	c_0	c_{eq}	$\frac{m}{V}$	q_{eq}
[–]	[K]	[L g^{-1}]	[–]	[mg L^{-1}]	[mg L^{-1}]	[g L^{-1}]	[mg g^{-1}]
NH_4Cl	283	0,581	0,483	1000	325	71,0	9,50
	295	0,438	0,536	1000	311	72,5	9,50
	307	0,331	0,594	1000	285	75,3	9,50
SW_1	283	0,998	0,337	967	801	17,4	9,50
	295	0,759	0,440	967	312	68,9	9,50
	307	0,596	0,464	967	390	60,7	9,50
SW_2	283	0,590	0,440	913	553	37,9	9,50
	295	0,811	0,385	866	597	28,3	9,50
	307	0,777	0,436	914	312	63,4	9,50

Mit einer geringen Sorbensdosierung zwischen 17,4 g L^{-1} und 75,3 g L^{-1} wird eine hohe Gleichgewichtsbeladung des Sorbens von 9,50 mg g^{-1} erreicht. Die berechnete Gleichgewichtskonzentration liegt in diesem Fall zwischen 285 mg L^{-1} NH_4-N und 801 mg L^{-1} NH_4-N. Auffällig ist, dass aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung bei einer vergleichsweise hohen Sorbensdosierung von 71,0–75,3 g L^{-1} dennoch eine hohe Beladung (9,50 mg g^{-1}) und eine geringe Gleichgewichtskonzentration von 285 mg L^{-1} NH_4-N bis 325 mg L^{-1} NH_4-N erreicht wird. Um dieselbe Beladung zu erreichen muss bei Schlammwasser hingegen weniger Sorbens dosiert werden (17,4–68,9 g L^{-1}) und es verbleibt eine höhere Gleichgewichtskonzentration (312–801 mg L^{-1} NH_4-N). Bei SW_1 wird bei 283 K und einer Sorbensdosierung von 17,4 g L^{-1} eine Beladung von 9,5 mg g^{-1} erreicht. Die geringste Sorbensdosierung bei SW_2 von 28,3 g L^{-1} ist bei einer Temperatur von 295 K erforderlich.

7.3.1.3 Zweistufige Sorption mit Ziel einer hohen Sorbensbeladung und geringen Ablaufkonzentration

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 6.1.4 und Kapitel 6.2.3 wird mit *Solver* von *Microsoft Excel* die Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,1}$ nach der 1. Stufe, zu deren Erreichung die geringste Sorbensdosierung erforderlich ist, numerisch mit Gleichung 2.31 berechnet. Die Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,2}$ im Ablauf wird dabei mit

50 mg L^{-1} NH_4-N angesetzt. Dies entspricht etwa der Ammoniumkonzentration im Zulauf einer Kläranlage, so dass die Rückbelastung der Kläranlage mit Ammonium aus Schlammwasser minimiert wird und die ggfs. erforderliche Speicherung des Schlammwassers zur Vermeidung von Stoßbelastungen der biologischen Stufe mit Ammonium entfällt.

In Tab. 7.6 ist für die in dieser Arbeit untersuchten Temperaturen (283–307 K) jeweils die geringste erforderliche Sorbensdosierung in der 1. und 2. Stufe für die untersuchten Sorptivlösungen NH_4Cl, SW_1 und SW_2 zusammengefasst. Zudem ist, basierend auf den Gleichgewichtskonzentrationen c_{eq} die berechnete Gleichgewichtsbeladung q_{eq} des Sorbens aus der 1. und 2. Stufe aufgeführt.

Die berechnete Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,1}$ nach der 1. Stufe liegt bei allen drei Sorptivlösungen in einem vergleichbaren Bereich von 261 mg L^{-1} NH_4-N bis 286 mg L^{-1} NH_4-N. Um diese Konzentration zu erreichen ist eine Sorbensdosierung von 73,3 g L^{-1} bis 101,4 g L^{-1} in der ersten Stufe erforderlich. Dies entspricht einer spezifischen Sorbensdosierung zwischen 0,08 g_{CLI} $g_{NH4\text{-}N}^{-1}$ und 0,1 g_{CLI} $g_{NH4\text{-}N}^{-1}$, also dem gleichen Bereich in welchem die Sorptionskinetik des Ammoniums am CCP 20 (Kapitel 6.2.5) untersucht wurde. Die höchste Beladung in der 1. Stufe wird von SW_1 bei 295 K (77,2 g L^{-1} Sorbensdosierung) und SW_2 bei 307 K (73,3 g L^{-1} Sorbensdosierung) erreicht.

Nach der 2. Stufe soll die Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,2}$ = 50 mg L^{-1} NH_4-N betragen. Zur Erreichung dieser Konzentration ist eine Sorbensdosierung von 50,3 g L^{-1} (SW_2, T = 307 K) bis 64,9 g L^{-1} (SW_2, T = 283 K) erforderlich.

Das CCP 20 aus der 1. Stufe wird, abhängig von Temperatur und Sorptivlösung, mit 6,71 mg g^{-1} bis 9,04 mg g^{-1} beladen. Hervorzuheben ist, dass die berechnete Beladung bei NH_4Cl und SW_2 bei 307 K am höchsten ist (q(NH_4Cl) = 9,04 mg g^{-1} und q(SW_2) = 8,85 mg g^{-1}), wohingegen bei SW_1 die höchste Beladung (q(SW_1) = 8,97 mg g^{-1}) bei 295 K erreicht wird (siehe Tab. 7.6). Unabhängig von der Sorptivlösung ist die Beladung annähernd gleich hoch. Aufgrund der niedrigen Konzentration im Ablauf der 1. Stufe, die der Zulaufkonzentration der 2. Stufe ($c_{eq,1}$ = 261–286 mg L^{-1} NH_4-N) entspricht, erreicht das CCP 20 in der 2. Stufe eine geringere Beladung zwischen 3,30 mg g^{-1} und 4,28 mg g^{-1}. Insgesamt ist in beiden Stufen eine Sorbensdosierung von 123,6 g L^{-1} bis 164,7 g L^{-1} erforderlich, um die gewünschte Ablaufkonzentration von 50 mg L^{-1} NH_4-N zu erreichen. Mit der 2. Stufe wird die gewünschte Ablaufkonzentration erreicht, wohingegen in der 1. Stufe die Aufnahmekapazität des CLI nahezu vollständig ausgenutzt wird. Bei einer einstufigen Sorption ist hingegen eine weitaus höhere Sorbensdosierung von 202 g L^{-1} bis 281 g L^{-1} erforderlich, um

dieselbe Ablaufkonzentration zu erreichen. Durch den zweistufigen Aufbau des Verfahrens ist demnach die erforderliche Sorbensdosierung um 36–41 % geringer als im einstufigen Verfahren. Allerdings ist der apparative Aufwand des zweistufigen Verfahrens höher, da eine zusätzliche Abtrennung des beladenen Sorbens sowie ggfs. ein zusätzlicher Speicher oder Reaktor für die zweite Stufe erforderlich sind.

Das teilweise beladene CLI aus der 2. Stufe kann für die Behandlung einer neuen Charge in der 1. Stufe eingesetzt und hierdurch nahezu vollständig beladen werden.

Tab. 7.6: Berechnete Gleichgewichtskonzentration $c_{eq,1}$ und $c_{eq,2}$, die geringste erforderliche Sorbensdosierung sowie die erreichbare Beladung des Sorbens in der 1. und 2. Stufe.

Sorptivlösung	T	c_0	$c_{eq,1}$	$c_{eq,2}$	$\frac{m_1}{V}$	$\frac{m_2}{V}$	$\frac{m_{ges}}{V}$	$q_{eq,1}$	$q_{eq,2}$
[–]	[K]	[mg L^{-1}]	[mg L^{-1}]	[mg L^{-1}]	[g L^{-1}]	[g L^{-1}]	[g L^{-1}]	[mg g^{-1}]	[mg g^{-1}]
NH_4Cl	283	1000	275	50	82,8	58,5	141,3	8,76	3,84
	295	1000	268	50	83,5	61,1	144,6	8,77	3,57
	307	1000	262	50	81,6	62,7	144,3	9,04	3,38
SW_1	283	967	286	50	101,4	63,3	164,7	6,71	3,73
	295	967	274	50	77,2	52,8	130,0	8,97	4,24
	307	967	271	50	86,8	60,4	147,2	8,02	3,66
SW_2	283	913	264	50	94,6	64,9	159,5	6,86	3,30
	295	866	261	50	87,6	57,7	145,3	6,91	3,66
	307	914	265	50	73,3	50,3	123,6	8,85	4,28

7.3.2 Desorptionsstufe

Die Regeneration des CLI kann wie der Sorptionsvorgang in einem Rührkessel erfolgen. Aufgrund des hohen pH-Wertes bei der Regeneration ist diese vorzugsweise geschlossen auszuführen um Strippungsverluste zu vermeiden. Das gasförmige Ammoniak kann aus der Gasphase abgezogen, in einer sauren Waschlösung (z. B. H_2SO_4 oder H_3PO_4) ausgefällt und ebenfalls als Düngemittel verwendet werden.

Da das der Regenerationslösung zugegebene Natriumsulfat und Natriumhydroxid die Dichte der Lösung beeinflussen, wird die Masse der Regenerationslösung berechnet. Die Masse der Regenerationslösung errechnet sich aus dem angestrebten ω von 284 g kg^{-1} (siehe Tab. 7.2) und der Masse des zu regenerierenden CLI m_{CLI}. Mittels Gleichung 7.2 kann die benötigte Masse berechnet werden.

$$m_R = \frac{m_{CLI} \cdot 1000 \frac{g}{kg}}{\omega} \tag{7.2}$$

Dabei sind:

m_R*: Masse der Regenerationslösung [kg]*

ω*:* Massenanteil des CLI in der Regenerationslösung [g kg^{-1}]

Für die Herstellung der Regenerationslösung werden Natriumsulfat und Natriumhydroxid benötigt. Nachfolgend ist die Berechnungsvorschrift für die notwendige Masse an Natriumsulfat in Gleichung 7.3 aufgeführt.

$$m_{Na_2SO_4} = \frac{n(Na_2SO_4)}{n(NH_4^+,ads)} \cdot m_{NH_4\text{-}N_{ads}} \cdot \frac{1{,}288}{M_{NH_4^+}} \cdot M_{Na_2SO_4} \tag{7.3}$$

Dabei sind:

$m_{Na_2SO_4}$: Masse des benötigten Natriumsulfats [kg]

$\frac{n(Na_2SO_4)}{n(NH_4^+ads)}$: stöchiometrisches Verhältnis von Natriumsulfat zu adsorbiertem Ammonium [mol mol^{-1}] (empfohlenes Verhältnis in dieser Arbeit: 0,25 (vgl. Tab. 7.2))

$m_{NH_4\text{-}N_{ads}}$: Masse des adsorbierten Ammonium-Stickstoffs [kg]

$M_{NH_4^+}$: Molare Masse von Ammonium [18,04 g mol^{-1}]

$M_{Na_2SO_4}$: Molare Masse von Natriumsulfat [142,04 g mol^{-1}]

1,288: Umrechnungsfaktor von NH_4-N in NH_4^+ (M_{NH4+} M_{NH4-N}^{-1} = 18,04 g mol^{-1} (14 g mol^{-1})$^{-1}$ = 1,288)

Die Berechnung der notwendigen Natriumhydroxid-Masse erfolgt nach Gleichung 7.4.

$$m_{NaOH} = \frac{n(NaOH)}{n(Na_2SO_4)} \frac{m_{Na_2SO_4}}{M_{Na_2SO_4}} \cdot M_{NaOH} \quad (7.4)$$

Dabei sind:

m_{NaOH}: Masse des benötigten NaOH [kg]

$\frac{n(NaOH)}{n(Na_2SO_4)}$: stöchiometrisches Verhältnis von NaOH zu Na_2SO_4 [mol mol^{-1}] (empfohlenes Verhältnis in dieser Arbeit: 3,0 (vgl. Tab. 7.2))

M_{NaOH}: Molare Masse von NaOH [40 g mol^{-1}]

Zur Regeneration von beladenem CCP 20 (q = 9,5 mg g^{-1}, im Rechenbeispiel: 105 kg CCP 20 beladen mit 1 kg NH_4-N) sind 2,5 kg Natriumsulfat und 2,1 kg Natriumhydroxid notwendig. Das Volumen der Regenerationslösung beträgt 370 L. Die Berechnung ist in Anhang A.7.4 detailliert aufgeführt.

Allerdings sei an dieser Stelle angemerkt, dass ca. 50 % des sorbierten Ammoniums im Zuge der Regeneration verloren gehen und ggfs. separat aufgefangen oder behandelt werden müssen.

7.3.3 Zusammenfassung

Die Sorption kann als ein- oder zweistufiges Verfahren durchgeführt werden.

Bei einer einstufigen Sorption kann entweder eine geringe Ablaufkonzentration oder eine hohe Beladung des Sorbens erreicht werden. Um eine Ablaufkonzentration von 50 mg L^{-1} NH_4-N bei der Behandlung von SW_1 bzw. SW_2 zu erreichen, ist eine Sorbensdosierung zwischen 202 g L^{-1} (SW_2, T = 307 K) und 261,6 g L^{-1} (SW_1, T = 295 K) erforderlich. Die Beladung des Sorbens ist in diesem Fall gering (q(SW_1) = 4,2 mg g^{-1}, T = 295 K; q(SW_2) = 4,3 mg g^{-1}, T = 307 K). Eine hohe Beladung (q = 9,50 mg g^{-1}) wird nur mit einer geringen Sorbensdosierung (SW_1: 17,4 g L^{-1}, T = 283 K; SW_2: 28,3 g L^{-1}, T = 295 K) erreicht.

Mit einem zweistufigen Verfahren kann sowohl eine hohe Beladung des Sorbens als auch eine geringe NH_4-N-Ablaufkonzentration erzielt werden. In der 1. Stufe wird das Sorbens hoch beladen (q(SW_1) = 8,97 mg g^{-1}, T = 295 K; q; (SW_2) = 8,85 mg g^{-1}, T = 307 K). Die hierfür erforderliche Sorbensdosierung für SW_1 bzw. SW_2 in der 1. Stufe liegt bei 77,2 g L^{-1} bzw. 73,3 g L^{-1}. In der 2. Stufe müssen 52,8 g L^{-1} (SW_1) bzw.

50,3 g L^{-1} (SW_2) Sorbens zugegeben werden, um eine Ablaufkonzentration von 50 mg L^{-1} NH_4-N zu erreichen. Hierbei wird eine Beladung von $q(SW_1)$ = 4,24 mg g^{-1} bzw. $q(SW_2)$ = 4,28 mg g^{-1} erreicht. Das teilweise beladene Sorbens aus der 2. Stufe kann in der 1. Stufe eingesetzt und so noch höher beladen werden. Mit dem zweistufigen Verfahren ist ein geringerer Sorbenseinsatz erforderlich als beim einstufigen Verfahren, um die gewünschte niedrige Konzentration zu erreichen. Jedoch ist der apparative Aufwand größer, da ein zusätzlicher Reaktor und eine zusätzliche Abtrennung des beladenen Sorbens vorgesehen werden müssen.

Für die Regeneration werden je kg adsorbiertes NH_4-N 2,5 kg Na_2SO_4 und 2,1 kg NaOH benötigt. Eine hohe Ammoniumkonzentration im Eluat wird durch einen hohen Massenanteil des beladenen Sorbens in der Regenerationslösung erreicht (ω = 284 g kg^{-1}). Das in der Desorptionsstufe gewonnene Eluat entspricht dann einer ASL. Allerdings gehen bei dem Verfahren 50 % des sorbierten Ammoniums verloren (wahrscheinlich als gasförmiger Ammoniak).

7.4 Bemessungsbeispiel

Die in Kapitel 7.3 vorgestellten Bemessungsgrundlagen einer Zeolith-Anlage zur Ammoniumrückgewinnung werden anhand einer exemplarischen Bemessung von einer Kläranlage mit einer Belastung durch 100.000 EW (Größenklasse 5: $B_{d,BSB}$ = 6000 kg d^{-1}; Annahme: $B_{d,BSB}$ = 0,5; $B_{d,CSB}$; $B_{d,TKN}$ = 1100 kg d^{-1}) bzw. der hierfür erforderlichen Schlammbehandlung und Ammoniumrückgewinnung in Relation gesetzt. Eine detaillierte Berechnung des Schlammanfalls einer Kläranlage – eine einstufige Belebtschlammanlage bemessen nach DWA-A 131 (2016) und eine Tropfkörperanlage bemessen nach ATV-DVWK-A 281 (2001) – ist in Anhang B aufgeführt.

7.4.1 Bemessung der Schlammbehandlung

In Tab. 7.7 sind die der Bemessung zugrunde gelegten einwohnerspezifischen CSB-, Feststoff-, TKN- und P-Frachten nach dem Regelwerk ATV-DVWK-A 198 (2003) aufgeführt. Es handelt sich um 85 %-Perzentilwerte, d. h. diese Werte werden an 85 % der Tage im Jahr unterschritten. Für den einwohnerspezifischen täglichen Schmutzwasseranfall bei Trockenwetter inkl. Fremdwasser werden 200 L $(EW\ d)^{-1}$ zugrunde gelegt.

Tab. 7.7: Zusammenstellung der gewählten Bemessungsparameter (85 %-Perzentilwerte) (nach ATV-DVWK-A 198, 2003).

Parameter	Kurzzeichen	Größe
Einwohnerspezifischer täglicher Schmutzwasseranfall	$w_{S,d}$	200 L (EW d)$^{-1}$
Einwohnerspezifische tägliche CSB-Fracht	$B_{d,CSB,EW}$	120 g (EW d)$^{-1}$
Einwohnerspezifische tägliche Feststoff-Fracht	$B_{d,XTS,EW}$	70 g (EW d)$^{-1}$
Einwohnerspezifische tägliche TKN-Fracht	$B_{d,TKN,EW}$	11 g (EW d)$^{-1}$
Einwohnerspezifische tägliche P-Fracht	$B_{d,P,EW}$	1,8 g (EW d)$^{-1}$

Der Verfahrensaufbau der Kläranlage kann Abb. 3.1 entnommen werden, wobei die biologische Stufe als Belebungsbecken oder auch als Tropfkörper (nicht dargestellt) ausgeführt werden kann. Die nachfolgend aufgeführten Bemessungsdaten dienen zur Ermittlung der Größe der Schlammbehandlung, so dass die ggfs. erforderlichen Speicher- und Behandlungsvolumina für Schlammstapelbehälter, statische Eindicker oder Kammerfilterpresse bzw. Zentrifuge für die Faulschlammentwässerung abgeleitet werden können. In Anhang B sind die zugrunde liegenden Berechnungen im Detail aufgeführt.

Die berechneten Schlammmengen und Schlammvolumenströme sowie deren Trockensubstanzgehalt sind in Tab. 7.8 aufgeführt.

Tab. 7.8: Berechnete Schlammvolumina, Trockensubstanzgehalt einer Beispielkläranlage (Belebtschlammverfahren und Tropfkörperverfahren, 100.000 EW, berechnet nach DWA-A 131, 2016 und ATV-DVWK-A 281, 2001).

Parameter	Kurz-zeichen	Größe	Berechnet in Gleichung
Maßgeblicher täglicher Abfluss zur Berechnung der Konzentrationen aus Frachten	$Q_{d,konz}$	20.000 $m^3\ d^{-1}$	B.2
Tägliche CSB-Fracht	$B_{d,CSB}$	12.000 kg d^{-1}	B.5
Tägliche TKN-Fracht	$B_{d,TKN}$	1100 kg d^{-1}	B.5
Täglicher Primärschlammanfall	$m_{d,PS}$	3500 kg d^{-1}	B.7
Täglicher Volumenstrom Primärschlamm	$Q_{d,PS}$	70 $m^3\ d^{-1}$–100 $m^3\ d^{-1}$	B.9
Trockensubstanzgehalt des Primärschlamms	TS_{PS}	35 kg m^{-3}–50 kg m^{-3}	Annahme
Tägliche Schlammproduktion aus der Kohlenstoffelimination	$\ddot{U}S_{d,C}$	3533 kg d^{-1}	B.25
Tägliche Schlammproduktion aus der Phosphorelimination	$\ddot{U}S_{d,P}$	743 kg d^{-1}	B.29
Täglicher Überschussschlammabzug	$Q_{d,\ddot{U}S}$	586 $m^3\ d^{-1}$	B.35
Trockensubstanzgehalt des Rücklaufschlamms	TS_{RS}	7,3 kg m^{-3}	B.33
Täglicher Überschussschlammanfall aus dem Tropfkörper	$\ddot{U}S_{d,TK}$	4200 kg d^{-1}	B.37
Täglicher Volumenstrom Überschussschlamm aus dem Tropfkörper	$Q_{d,\ddot{U}S,TK}$	471 $m^3\ d^{-1}$	B.39

Vor der anaeroben Schlammstabilisierung werden der anfallende Primärschlamm und Überschussschlamm gemischt und der Rohschlamm gemeinsam in einem statischen Voreindicker entwässert. Das Überstandswasser aus dem Eindicker wird dem Zulauf der Kläranlage zugeführt. Die Berechnung des täglichen Rohschlammanfalls erfolgt mit Gleichung 7.5.

$$m_{d,RoS} = m_{d,PS} + \ddot{U}S_{d,C} + \ddot{U}S_{d,P} \tag{7.5}$$

$$m_{d,RoS} = 3.500\,\frac{kg}{d} + 3.533\,\frac{kg}{d} + 743\,\frac{kg}{d} = 7776\,\frac{kg}{d} \quad (7.6)$$

Dabei sind:

$m_{d,RoS}$: täglich anfallender Rohschlamm [kg d^{-1}]

$m_{d,PS}$: täglich anfallender Primärschlamm [kg d^{-1}]

$ÜS_{d,C}$: tägliche Schlammproduktion aus der Kohlenstoffelimination [kg d^{-1}]

$ÜS_{d,P}$: tägliche Schlammproduktion aus der Phosphorelimination [kg d^{-1}]

Der tägliche anfallende Rohschlamm der einstufigen Belebungsanlage im Zulauf zum Voreindicker beträgt 7776 kg d^{-1}. In der Tropfkörperanlage fallen täglich 8443 kg d^{-1} Rohschlamm an.

Analog hierzu kann durch Addition der täglich anfallenden Schlammvolumina der Volumenstrom des dem Eindicker zugeführten Rohschlammes berechnet werden (Gleichung 7.7). Vereinfachend wird mit $Q_{d,PS}$ = 100 m^3 d^{-1} gerechnet.

$$Q_{d,RoS} = Q_{d,PS} + Q_{d,ÜS} \quad (7.7)$$

$$Q_{d,RoS} = 100\,\frac{m^3}{d} + 586\,\frac{m^3}{d} = 686\,\frac{m^3}{d} \quad (7.8)$$

Dabei sind:

$Q_{d,RoS}$: täglicher Volumenstrom des anfallenden Rohschlamms [m^3 d^{-1}]

$Q_{d,PS}$: täglicher Volumenstrom des anfallenden Primärschlamms [m^3 d^{-1}]

$Q_{d,ÜS}$: täglicher Überschussschlammabzug [m^3 d^{-1}]

Der Rohschlammvolumenstrom der einstufigen Belebungsanlage beträgt 686 m^3 d^{-1} und der der Tropfkörperanlage 571 m^3 d^{-1}.

In einem statischen Voreindicker können TS-Gehalte des eingedickten Schlammes $TS_{RoS,VE}$ von 40 kg m^{-3} bis 80 kg m^{-3} erreicht werden (DWA-M 381, 2007). Dementsprechend wird mit Gleichung 7.9 der Volumenstrom des eingedickten Schlammes aus dem Ablauf des Voreindickers berechnet, der in den Faulturm gelangt.

$$Q_{d,RoS,VE} = \frac{m_{d,RoS}}{TS_{RoS,VE}} \quad (7.9)$$

$$Q_{d,RoS,VE} = \frac{7776\ \frac{kg}{d}}{40\ \frac{kg}{m^3}} = 194\ \frac{m^3}{d} \quad (7.10)$$

Dabei sind:

$Q_{d,RoS,VE}$: täglicher Volumenstrom des Rohschlammes aus dem Ablauf des Voreindickers [$m^3\ d^{-1}$]

$TS_{RoS,VE}$: Trockensubstanzgehalt des voreingedickten Rohschlamms aus dem Ablauf des Voreindickers [$kg\ m^{-3}$]

In Gleichung 7.10 ist die Berechnung von $Q_{d,RoS,VE}$ am Beispiel der einstufigen Belebungsanlage und einem $TS_{RoS,VE}$ von 40 $kg\ m^{-3}$ dargestellt. Bei einer Verdoppelung des $TS_{RoS,VE}$ auf 80 $kg\ m^{-3}$ halbiert sich entsprechend $Q_{RoS,VE,d}$ auf 97 $m^3\ d^{-1}$. Im Falle der Tropfkörperanlage beträgt der $Q_{d,RoS,VE}$ zwischen 106 $m^3\ d^{-1}$ und 211 $m^3\ d^{-1}$. Dieser wird dem Faulbehälter zur anaeroben Stabilisierung zugeführt.

Der Volumenstrom des Überstandswassers kann aus der Differenz von $Q_{d,RoS}$ und $Q_{d,RoS,VE}$ berechnet werden. Entsprechend fallen bei der Belebungsanlage zwischen 492 $m^3\ d^{-1}$ und 589 $m^3\ d^{-1}$ und bei der Tropfkörperanlage 360 $m^3\ d^{-1}$ und 465 $m^3\ d^{-1}$ Überstandswasser aus dem Voreindicker an. Dieses hat nur eine geringe Ammoniumkonzentration und wird wieder der Kläranlage zugeführt.

Aufgrund der anaeroben Stabilisierung und des Abbaus organischer Verbindungen ist der Trockensubstanzgehalt des Faulschlamms TS_{FS} geringer als der des Rohschlamms. Nach DWA-M 368 (2014) wird bei Erreichen eines technischen Abbaugrades von 85 % die zugeführte Trockenmasse um 35 % verringert (Gleichung 7.11).

$$TS_{FS} = TS_{RoS,VE}\ (1 - 0{,}35) \quad (7.11)$$

Dabei ist:

TS_{FS}: Trockensubstanzgehalt des anaerob stabilisierten Faulschlamms [$kg\ m^{-3}$]

Unter der Annahme, dass die anaerobe Schlammbehandlung in kontinuierlich betriebenen ideal durchmischten Ausschwemmreaktoren erfolgt, entspricht das dem Reaktor zugeführte Volumen an Rohschlamm dem gleichzeitig entnommenen Volumen an ausgefaultem Schlamm ($Q_{d,RoS,VE} = Q_{d,FS}$). Demzufolge fallen täglich zwischen 97 $m^3\ d^{-1}$ und 194 $m^3\ d^{-1}$ (TK: 106 $m^3\ d^{-1}$–211 $m^3\ d^{-1}$) Faulschlamm mit einem TS_{FS} von 26 $kg\ m^{-3}$ bis 52 $kg\ m^{-3}$ an. Dieser wird maschinell z. B. mittels einer Zentrifuge oder einer Kammerfilterpresse weiter auf einen $TS_{FS,ZE}$ bzw. $TS_{FS,KFP}$ zwischen

220 kg m^{-3} bis 300 kg m^{-3} (DWA-M 366, 2013) entwässert. Das in der maschinellen Entwässerung des anaerob stabilisierten Faulschlammes anfallende ammoniumhaltige Schlammwasser (vgl. Kapitel 3.1) wird in der anschließenden Zeolith-Stufe behandelt und das darin enthaltene Ammonium zurückgewonnen. In Tab. 7.9 sind die aus der Bemessung berechneten Volumenströme sowie deren Trockensubstanzgehalt für die anfallenden Rohschlämme von der Belebtschlamm- und Tropfkörperanlage zusammengefasst.

Basierend auf DWA-M 271 (2017) soll der Regelbetrieb einer Kläranlage dieser Ausbaugröße mit einer Fünftagewoche mit jeweils einem achtstündigen Arbeitstag durchgeführt werden. Der Betriebsdienst am Wochenende und an Feiertagen führt keine routinemäßigen Betriebsaufgaben durch, sondern stellt den Betriebsablauf und die Betriebsüberwachung sicher. Somit muss die wöchentlich anfallende Schlammwassermenge an fünf Tagen der Woche innerhalb von 8 h behandelt werden. Für Wochenenden mit zwei aufeinanderfolgenden Feiertagen (z. B. Weihnachtsfeiertage, Osterfeiertage) muss zudem anfallender Faulschlamm für bis zu vier Tage zwischengespeichert werden können. Das hierfür erforderliche Speichervolumen entspricht dem vierfachen des zugeführten Rohschlammvolumens (388–844 m³).

Tab. 7.9: Volumenströme und deren Trockensubstanzgehalt vor- und nach der anaeroben Stabilisierung sowie anfallendes Schlammwasser aus der maschinellen Faulschlammentwässerung.

Kläranlagenverfahren	Rohschlamm		Faulschlamm	Entwässerung		Schlammwasser	
	$TS_{RoS,VE}$	$Q_{d,RoS,VE} = Q_{d,FS}$	TS_{FS}	$TS_{FS,ZE} = TS_{FS,KFP}$	$Q_{d,FS,entw}$	$Q_{d,SW}$	$Q_{d,SW,m}$
	[kg m^{-3}]	[m^3 d^{-3}]	[kg m^{-3}]	[kg m^{-3}]	[m^3 d^{-3}]	[m^3 d^{-3}]	[m^3 d^{-3}]
Belebtschlamm	80	97	52	220–300	23–17	74–80	104–112
	40	194	26	220–300	23–17	171–177	240–248
Tropfkörper	80	106	52	220–300	25–18	81–88	113–123
	40	211	26	220–300	25–18	186–193	260–270

Abhängig vom erreichten $TS_{RoS,VE}$ in der Voreindickung vor der anaeroben Faulung fallen täglich zwischen 74 m^3 d^{-1} (bei einem hohen $TS_{RoS,VE}$ von 80 kg m^{-3}) und 193 m^3 d^{-1} (bei einem geringen $TS_{RoS,VE}$ von 40 kg m^{-3}), also wöchentlich zwischen

518 m^3 und 1351 m^3 Schlammwasser an. Allerdings ist die Konzentration des Ammoniums im Schlammwasser maßgeblich von $TS_{RoS,VE}$ abhängig, da bei geringem $TS_{RoS,VE}$ der Faulschlamm stärker verdünnt ist. Die tägliche Stickstoff-Fracht, die dem Faulturm zugeführt wird, ist von $TS_{RoS,VE}$ unabhängig. Für die Auslegung der Zeolith-Stufe wird daher ein täglicher mittlerer Volumenstrom an Schlammwasser $Q_{d,SW,m}$ von 187 $m^3\ d^{-1}$ (arithmetisches Mittel von 104 $m^3\ d^{-1}$ und 270 $m^3\ d^{-1}$) zugrunde gelegt.

7.4.2 Bemessung der Zeolith-Stufe

Da aufgrund der kleinmaßstäblichen Versuche keine Rückschlüsse auf anlagenspezifische Rüst- und Wartungszeiten gezogen werden können, wird vereinfachend von einer täglichen Betriebsdauer der Zeolith-Stufe von 8 h ausgegangen. Für die Bemessung wird eine zweistufige Sorption betrachtet, da bei dieser Verfahrensweise – im Gegensatz zu einer einstufigen Sorption – mit einer geringen Sorbensdosierung eine hohe Beladung und zugleich eine geringe NH_4-N-Ablaufkonzentration erreicht wird (siehe Kapitel 7.3.1.3). Detaillierte Berechnungsergebnisse der zweistufigen Sorption hinsichtlich der betrachteten Schlammwasservolumenströme sind im Anhang B.5 zusammengefasst. In Abb. 7.1 sind schematisch der Aufbau sowie die zugehörigen Massen- und Volumenströme von Sorbens, Schlammwasser und Regeneriermittel dargestellt.

Die Ammoniumkonzentration des Schlammwassers wird basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit mit 914 mg L^{-1} NH_4-N (höchste Konzentration von SW_1) bzw. 967 mg L^{-1} NH_4-N (höchste Konzentration von SW_2) berücksichtigt. Die tägliche Ammoniumfracht aus dem Schlammwasser ($Q_{d,SW,m}$ = 187 $m^3\ d^{-1}$) beträgt demzufolge zwischen 171 kg d^{-1} und 181 kg d^{-1}.

In der 1. Stufe ist eine Dosierung von 73,3 g L^{-1} bis 77,2 g L^{-1} (13.707–14.436 kg d^{-1}; Anmerkung: Es handelt sich hierbei um die täglich in der 1. Stufe umgesetzte CLI-Masse) und in der 2. Stufe 50,3–52,8 g L^{-1} (9406–9874 kg d^{-1}; hierbei handelt es sich um die täglich in der 2. Stufe umgesetzte CLI-Masse) erforderlich, um 50 mg L^{-1} NH_4-N Restkonzentration im Ablauf zu erreichen. Hierbei erreicht das CLI in der 1. Stufe eine Beladung von 8,85–8,97 mg g^{-1} (Mittelwert: 8,41 mg g^{-1}), in der 2. Stufe wird es auf 4,24–4,28 mg g^{-1} (Mittelwert: 4,26 mg g^{-1}) beladen (siehe Kapitel 7.3.1.3). Stündlich werden 1713–1805 kg CCP 20 in der 1. Stufe und 1176–1234 kg CCP 20 in der 2. Stufe mit Ammonium (Mittelwert der Beladung q_1 = 8,41 mg g^{-1}, sorbiertes NH_4-N in der 1. Stufe: 14,4–15,2 kg; Mittelwert der Beladung q_2 = 4,26 mg g^{-1}, sorbiertes NH_4-N in der 2. Stufe: 5,1–5,3 kg) beladen.

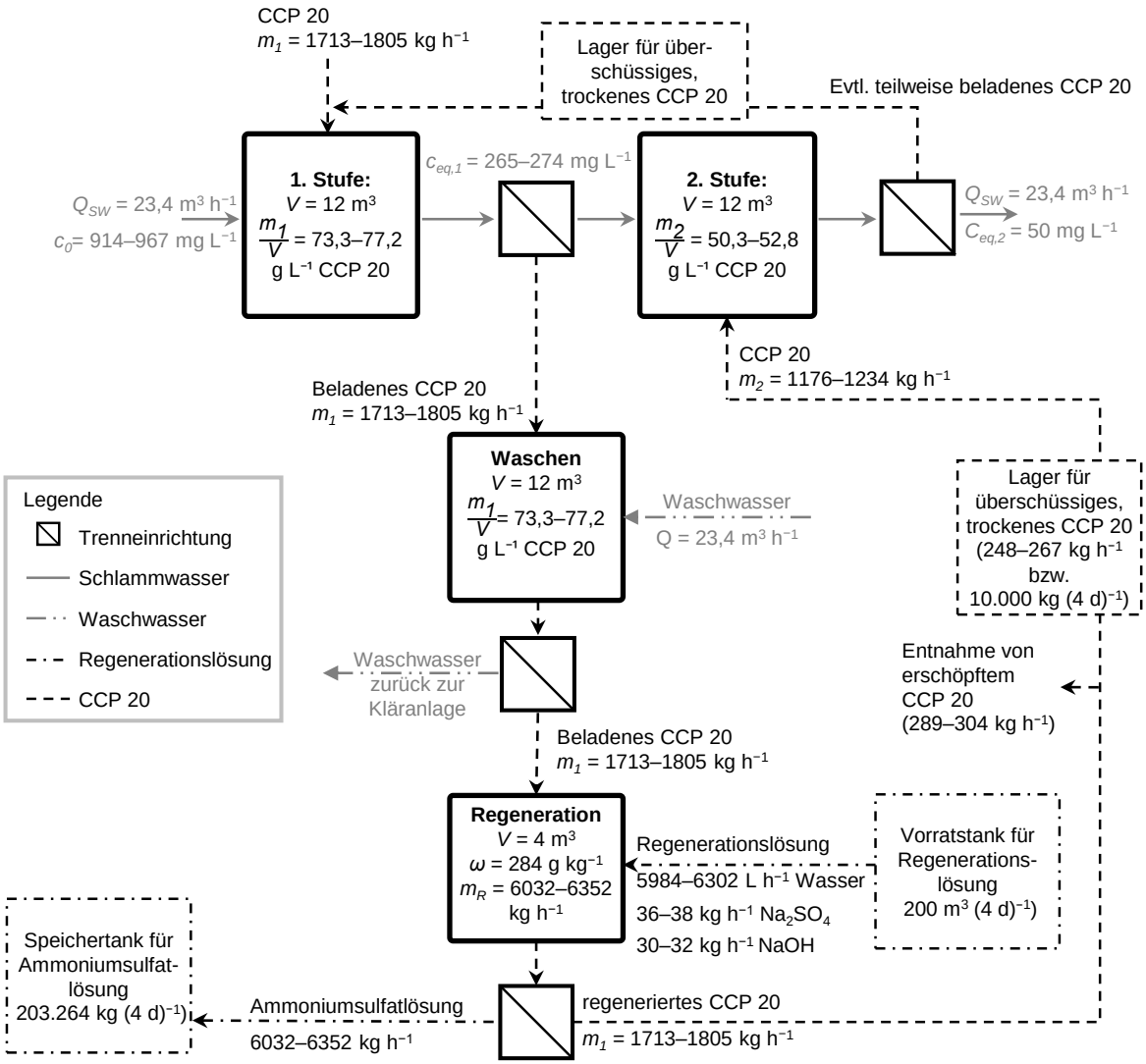


Abb. 7.1: Prozessschema mit Volumen-, und Massenströmen sowie der Konzentration des Schlammwassers vor und nach der 1. und 2. Stufe und Regeneration des beladenen CCP 20 mit den erforderlichen Massenströmen an Natriumsulfat und Natriumhydroxid einer Behandlungsstraße der geplanten Zeolith-Stufe (8 h Betrieb je Arbeitstag).

Insgesamt werden demnach täglich zwischen 23.113 kg und 24.310 kg CCP 20 in der Anlage umgesetzt, mit denen voraussichtlich 162 kg d^{-1} bis 172 kg d^{-1} Ammonium aus dem Schlammwasser entnommen werden könnten.

Bei der Untersuchung der isothermen Sorption wurden Dosierungen im gleichen Größenbereich (10 g L^{-1} bis 240 g L^{-1}, vgl. Kapitel 5.4.4) erfolgreich durchgeführt. Eine Kontaktzeit von 30 min war ausreichend, um eine hohe Beladung bei der mehrstufigen Beladung des CCP 20 zu erreichen (vgl. Kapitel 6.2.7).

Für die Entfernung des Ammoniums mit CCP 20 sind demnach Reaktoren mit einem Volumen von etwa 12 m³ erforderlich, um den anfallenden Volumenstrom von

23,4 $m^3\ h^{-1}$ behandeln zu können. Da zusätzlich Füll- und Entleerungszeiten berücksichtigt werden müssen, sollten zwei parallele Behandlungsstraßen mit je zwei in Reihe geschalteten Sorptionsstufen (1. und 2. Stufe) vorgesehen werden, so dass diese zeitlich versetzt befüllt oder entleert werden können. Im Chargenbetrieb fallen insgesamt täglich 16 Chargen mit je 1445–1519 kg beladenem CCP 20 aus beiden Stufen an.

Zusätzlich müssen die beladenen Sorbenspartikel nach jedem Sorptionsvorgang abgetrennt werden. Dies könnte etwa durch eine Durchflusszentrifuge erfolgen, die einen Volumenstrom von 24 $m^3\ h^{-1}$ behandeln und dabei bis zu 1600 kg h^{-1} beladenes CCP 20 abtrennen muss. Abhängig vom Abscheidegrad der Durchflusszentrifuge kann mit dem Zentrifugat (behandeltem Schlammwasser) zusätzlich CCP 20 zur Kläranlage zurück gelangen und anschließend dort abgetrennt werden, z. B. über die Einlagerung in Belebtschlammflocken. Allerdings wird z. B. bei der Schlammbehandlung von einem hohen Abscheidegrad von über 98 % berichtet (DWA-M 383, 2008), weshalb in diesem Bemessungsbeispiel von einem vollständigen Rückhalt des Sorbens in der Durchflusszentrifuge ausgegangen wird.

Das beladene Sorbens sollte gewaschen werden (z. B. mit Wasser), um enthaltene CSB-Verbindungen zu entfernen, damit diese nicht das Eluat verunreinigen. Hierfür muss ebenfalls eine Reinigungsstufe vorgesehen werden. In dieser wird das beladene Zeolith z. B. mit Wasser für 30 min gewaschen (vgl. Kapitel 6.4.2). Da bei einem parallelen Betrieb zweier Reaktoren alle 15 min beladenes Sorbens anfällt, wird ebenfalls von einem zweistraßigen Betrieb der Reinigungsstufe ausgegangen. Demnach sind diese bei einem gleich hohen Feststoffgehalt mit derselben Größe wie die Reaktoren (12 m^3) anzusetzen.

Insgesamt sind vier Reaktoren für die Sorption sowie zwei Reaktoren zum Waschen der beladenen Sorbenspartikel in zwei parallelen Behandlungsstraßen vorzusehen. Zum Abtrennen des Sorbens sind nach jedem Reaktor eine Zentrifuge oder ein anderer Trennapparat erforderlich – insgesamt also sechs.

Anschließend wird das gereinigte und beladene Sorbens regeneriert. In der weiteren Betrachtung wird nur die Regeneration des beladenen CLI aus der 1. Stufe berücksichtigt. Um eine möglichst hohe Ammoniumkonzentration im Eluat zu erreichen, ist ein hoher Massenanteil ω des Sorbens in der Regenerationslösung erforderlich (ω = 284 g kg^{-1}, siehe Kapitel 7.2) und es sollte nur möglichst vollständig beladenes CCP 20 regeneriert werden. Im Chargenbetrieb müssen je behandelte Charge 857–902 kg beladenes CCP 20 aus der 1. Stufe, im Durchflussbetrieb 1713–1805 kg h^{-1} beladenes CCP 20, regeneriert werden. Hierfür sind 3016–3176 kg je Charge bzw.

6032–6352 kg h^{-1} Regenerationslösung erforderlich (Berechnung analog zum Beispiel in Anhang A.7.4). Je kg adsorbiertes NH_4-N werden 2,5 kg Natriumsulfat und 2,1 kg Natriumhydroxid zur Elution des NH_4-N eingesetzt (siehe Kapitel 7.3.2). Es wird nur das beladene CCP 20 aus der 1. Stufe (sorbiertes Ammonium: 14,4–15,2 kg h^{-1}) regeneriert. Hierfür werden 36–38 kg Na_2SO_4 h^{-1}, 30–32 kg NaOH h^{-1} und 5984–6302 L h^{-1} Wasser für die Regenerationslösung (6032–6352 kg h^{-1}) eingesetzt. Ein Reaktorvolumen von etwa 4 m^3 ist zur Regeneration (halbstündliche Chargenbehandlung bzw. Aufenthaltszeit 0,5 h) ausreichend. Regeneriertes CCP 20 wird erneut der 2. oder 1. Stufe zugeführt. Um genügend Regenerationslösung für vier Betriebstage vorhalten zu können, ist ein Vorratstank mit 200 m^3 erforderlich.

Da das CCP 20 mit zunehmender Zyklenzahl an Aufnahmekapazität einbüßt, muss in jedem Zyklus ein Teil (Annahme: 10 %, 2311–2431 kg d^{-1} CLI, vgl. Kapitel 7.2) ausgetauscht werden. Nach der Entnahme des erschöpften CCP 20 (289–304 kg h^{-1}) sind 248–267 kg h^{-1} CCP 20 überschüssig und werden nicht in der 2. Stufe eingesetzt. Dieses kann z. B. erneut in der 1. Stufe eingesetzt oder gelagert werden. Zur Lagerung des überschüssigen CCP 20 aus z. B. vier Betriebstagen ist eine Kapazität für bis zu 10.000 kg erforderlich.

Die tägliche Ammoniumfracht aufgrund der Rückbelastung durch das Schlammwasser wird mittels der Ammoniumrückgewinnung, ausgehend von 171 kg d^{-1} und 181 kg d^{-1} durch die Entfernung von 162 kg d^{-1} bis 172 kg d^{-1} auf etwa 9 kg d^{-1} ($c_{eq,2}$ = 50 mg L^{-1} NH_4-N), vermindert. Dies entspricht einem Rückgang von 16 % auf 0,8 % der täglichen TKN-Fracht zur Kläranlage ($B_{d,TKN}$ = 1100 kg d^{-1}). Die hierbei anfallende Ammoniumsulfatlösung (6032–6352 kg h^{-1} bzw. 48.256–50.816 kg d^{-1}) hat eine Ammoniumkonzentration von etwa 0,3 %, sofern keine Ammoniumverluste bei der Rückgewinnung auftreten. Um die anfallende Ammoniumsulfatlösung aus bis zu vier Betriebstagen speichern zu können, ist eine Kapazität von 203.264 kg erforderlich.

7.5 Vor- und Nachteile der technischen Umsetzung

Die Integration des Verfahrens in den Abwasserreinigungsprozess hat positive und negative Auswirkungen auf den Gesamtprozess. Aufgrund der kleinmaßstäblichen Versuchsanordnung werden im Folgenden die Auswirkungen nur abgeschätzt.

Nachteile

- Zur Umsetzung des Verfahrens wird zusätzliche Anlagentechnik in Form von Rührkesseln für die Sorption und Regeneration, Pulverspeicher für CLI, eine Chemikaliendosierung sowie Mess- und Regeltechnik benötigt. Für eine hohe Betriebssicherheit sollte der Prozess in zwei parallelen Behandlungsstraßen durchgeführt

werden. In Kapitel 7.4.2 wird exemplarisch die Zeolithstufe zur Ammoniumrückgewinnung aus dem Schlammwasser einer Kläranlage mit 100.000 EW dimensioniert. Für die zweistraßige Beladung des Schlammwasservolumenstroms Q_{SW} von 23,4 $m^3\ h^{-1}$ (187 $m^3\ d^{-1}$) sind je Behandlungsstraße drei Reaktoren mit je einem Volumen von 12 m^3 erforderlich, um das Sorbens zu beladen (Kontaktzeit t = 30 min) und zu waschen, wodurch CSB-verursachende Verbindungen entfernt werden. Für die Regeneration ist ein Reaktor mit 4 m^3 notwendig. Zusätzlich sind Trennaggregate erforderlich, die das beladene Sorbens von der Sorptivlösung abtrennen. Hierfür können z. B. Zentrifugen eingesetzt werden. Zur Klärschlammentwässerung sind Zentrifugen für die Entwässerung einer Feststofffracht von 20 kg h^{-1} bis zu 4000 kg h^{-1} marktverfügbar (DWA-M 366, 2013).

- Die Verluste von Ammonium, vermutlich in Form von Ammoniak, bei der Regeneration des CLI sind hoch. Abhilfe könnte eine separate Behandlung der gasförmigen Phase schaffen, wenn diese über einen geeigneten Wäscher (z. B. mit H_2SO_4 oder H_3PO_4 zur Ausfällung des Ammoniaks als $(NH_4)_2SO_4$ oder $(NH_4)_3PO_4$) geführt wird.
- Das CLI verliert mit zunehmender Zyklenzahl an Beladungskapazität und muss ersetzt werden. Zwar ist das Material weltweit und preisgünstig verfügbar (Babel und Kurniawan, 2002), jedoch müssen in Abhängigkeit der qualitativen Anforderungen an das CLI lange Transportwege in Kauf genommen werden. Am Bemessungsbeispiel wird deutlich, dass bei einem Austausch von 10 % des eingesetzten Materials in jedem Zyklus (vgl. Kapitel 7.2) etwa 289–304 kg h^{-1} bzw. 2311–2431 kg d^{-1} CLI ausgetauscht werden.
- Eine Abtrennung der CLI-Partikel aus dem Prozess kann derzeit nur mittels Trennverfahren wie z. B. einer (Durchfluss-)Zentrifuge oder Membrananlage (Trennschärfe im µm-Bereich erforderlich) erfolgen. Hiermit verbunden ist eine hohe Abrasionsgefahr durch die feinen CLI-Partikel.
- Die gewonnene Ammoniumsulfatlösung (ASL) sollte zur Einsparung von Transportvolumen aufkonzentriert werden. Hierfür muss in zusätzliche Anlagen investiert werden. Jedoch kann hierdurch der Energievorteil des Verfahrens gegenüber anderen Verfahren wie Dampfstrippung oder Luftstrippung verloren gehen.

Neutral

- Die zur Regeneration des CCP 20 benötigten Chemikalien (Na_2SO_4 und NaOH) werden weltweit in großem Maßstab produziert, transportiert und eingesetzt. Entsprechende Erfahrungen im Umgang liegen also vor, so dass keine Nutzungseinschränkungen zu befürchten sind. Auch das Personal auf Kläranlagen ist mit dem

Umgang vertraut, da in der Abwasserreinigung oftmals verschiedene Chemikalien (z. B. Fällungs- und Flockungsmittel, Säuren und Laugen) eingesetzt werden. Allerdings ist der Umgang mit Zeolithen bisher nicht im alltäglichen Kläranlagenbetrieb umgesetzt worden, so dass entsprechende Schulungen für das Personal vorab durchgeführt werden müssen sowie geeignete Schutzausrüstung bereitgestellt werden muss. Klinoptilolith verursacht Hautreizungen, schwere Augenreizungen, ist gesundheitsschädlich beim Einatmen und kann die Atemwege reizen (Einstufung nach dem global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien: H315, H319, H332 und H335 (ECHA, 2020a)).

Für NaOH gelten H290, H302, H314, H315, H318, H319, H335 und H412 (z. B. korrosiv gegenüber Metallen, verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden (ECHA, 2020b)), für Na_2SO_4 gelten die H-Sätze H315, H317, H319 und H412 (ECHA, 2020d).

Zum Vergleich: für $FeCl_3$, das z. B. als Fällmittel eingesetzt wird, gelten H290, H302, H315, H317 und H318 ECHA (2020c).

Aus den H-Sätzen ist ersichtlich, dass von dem CLI und den Chemikalien ähnliche Gefahren ausgehen wie von etwa $FeCl_3$ und somit der Umgang mit CLI für geschultes Kläranlagenpersonal ohne Einschränkungen durchführbar sein sollte.

- Es werden einzelfallspezifische Entscheidungen getroffen werden müssen, ob die Umstellung der Schlammwasserbehandlung einen Vorteil, z. B. durch eine Entlastung der biologischen Stufe oder etwa die Verbesserung des C:N-Verhältnisses, für den jeweiligen Betreiber mit sich bringt, etwa weil auf Umbau- oder Ausbaumaßnahmen verzichtet werden kann.
- Wie in Tab. 3.1 (Kapitel 3.2) dargestellt, werden für die Entnahme je kg Ammonium mit Hilfe von einer Dampfstrippung 3,5–4,5 kg NaOH-Lösung (50 %) benötigt. Bei der Luftstrippung werden 3,72–3,90 kg Schwefelsäure (75 %) je kg NH_4-N benötigt. Damit entspricht der Chemikalienbedarf bei der Ammoniumrückgewinnung mittels Ionenaustausch an CLI in etwa der gleichen Größenordnung (2,5 kg Na_2SO_4 und 2,1 kg NaOH je kg zurückgewonnenem Ammonium).

Vorteile

- Für die Investitionen in die erforderlichen Anlagenteile (Rührkessel, Pulverspeicher, Abtrenneinrichtung von CLI, Chemikaliendosierung sowie Mess- und Regeltechnik) kann auf marktverfügbare Technologie zurückgegriffen werden.
- Die Verwendung des Eluats als Düngemittellösung im Agrarsektor, einerseits durch gezielte Ausbringung auf Ackerflächen, andererseits als flüssige Düngemittellösung in Hydroponik-Kulturen ist denkbar.

- Durch die separate Schlammwasserbehandlung wird die Stickstoff-Rückbelastung der Kläranlage vermindert (im Bemessungsbeispiel von 15 % auf 0,7 % der täglichen TKN-Fracht zur Kläranlage, vgl. Kapitel 7.4.2), wodurch die Beckengröße der biologischen Behandlungsstufe aber auch der Belüftungs- und somit auch Energieaufwand verringert werden können.
- Das Verfahren ist resistent gegenüber Giftstoffen, da keine biologischen Vorgänge in den Prozess eingebunden sind. Zwar ist im Fall der kommunalen Abwasserreinigung eine Einleitung schädigender Giftstoffe unwahrscheinlich, jedoch sind in industriellen Abwässern mitunter hohe Ammoniumkonzentrationen in Kombination mit hemmenden Stoffen zu behandeln. Daher kann das Verfahren auch zur (Vor-)Behandlung industrieller Abwässer geeignet sein.
- Im Gegensatz zu biologischen Verfahren der Schlammwasserbehandlung ohne Nährstoffrückgewinnung kann das Verfahren diskontinuierlich betrieben werden. Nach Unterbrechungen kann das Verfahren ohne eine Einfahr- und Adaptionsphase wieder gestartet werden.
- Die Anlagentechnik kann modular und skalierbar ausgeführt werden, wodurch Entwicklungskosten eingespart werden können. Das beladene CLI kann gelagert und bei Bedarf regeneriert werden. So kann z. B. die Herstellung von ASL an die Wachstumsphasen der zu düngenden Vegetation angepasst werden.
- Durch den Verkauf der ASL wird ein zusätzlicher Erlös erwirtschaftet.
- Aufgrund der Eluatzusammensetzung ist keine Ausfällung von Härtebildnern wie z. B. bei einer Strippung des Ammoniums aus Schlammwasser zu befürchten. Schwermetalle sind bei dem hohen pH-Wert im Eluat nur in sehr geringem Maße löslich (Ausnahme: Amphotere Metalle, z. B. Al).
- Durch die Verwendung eines chloridfreien Regenerationsmittels ist die Korrosionsgefahr geringer, so dass auf teure Korrosionsschutzmaßnahmen oder den Einbau korrosionsbeständiger Komponenten verzichtet werden kann.
- Pro entferntem kg Ammonium aus Schlammwasser werden 2–3 kWh (elektrische) Energie gegenüber einer Behandlung im Hauptstrom eingespart (Haberkern et al., 2008).

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Erkenntnisse dieser Arbeit

In dieser Arbeit wurden die einzelnen Verfahrensschritte zur Rückgewinnung von Ammonium aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch an CLI untersucht, das die Elution einer stöchiometrischen ASL, die etwa als flüssiges Düngemittel eingesetzt werden kann, zum Ziel hat. Aus der Literatur geht nicht klar hervor, welche Sorptionseigenschaften von CLI beim Kontakt mit einer komplexen Abwassermatrix wie z. B. Schlammwasser zu erwarten sind, da bisher der Einfluss der Matrix des Vielstoffgemisches Schlammwasser auf die Sorption nicht erforscht wurde. Ebensowenig wurde die Regeneration des beladenen Sorbens mit dem Ziel, eine stöchiometrische ASL zu eluieren, erforscht.

Die Untersuchungen umfassten zunächst eine detaillierte Ermittlung der Sorptionseigenschaften (KAK, isoelektrisches Gleichgewicht, pH-abhängige Elimination, Sorptionsisothermen und Sorptionskinetik) dreier CLI (Micro 200, EcoZeo 20 und CCP 20) aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung. Es wurden CLI aus slowakischen Lagerstätten gewählt, da in der Literatur von einer hohen Beladung von slowakischem CLI berichtet wurde (Guaya et al., 2015). Für die weiteren Untersuchungen wurde das CLI CCP 20 ausgewählt, da es im Vergleich zu den beiden anderen CLI (Micro 200 und EcoZeo 20) die höchste Beladung erzielte. Dies lässt sich auf die hohe KAK (137 meq (100 g)$^{-1}$ NH_4^+) zurückführen. Der Eliminationsgrad von Ammonium war in einem pH-Bereich von 2 bis 8 stabil, bei größeren pH-Werten nahm er stark ab (73 % bei pH 9, 30 % bei pH 10). Das isoelektrische Gleichgewicht lag im alkalischen Bereich, was auf die starke negative elektrische Ladung, die Kationen anzieht, und das Eluieren von Alkali- und Erdalkalikationen, die den pH-Wert beeinflussen können, zurückgeführt werden kann. Eine Kontaktzeit von 30 min war zum Erreichen von 77–83 % und 60 min zum Erreichen von 84–88 % der maximalen Beladung (q(180 min) = 100 %) ausreichend.

Des Weiteren wurde systematisch die Sorption von Ammonium aus Schlammwasser (SW_1: Filtrat der Kammerfilterpresse aus der KA Offenburg, vorwiegend kommunales Abwasser; SW_2: Filtrat der Kammerfilterpresse aus der KA Sindelfingen, teilweise industrielles Abwasser) untersucht und so der Einfluss der Abwassermatrix auf die Sorption über den Vergleich mit matrixfreier NH_4Cl-Lösung bestimmt.

Das isoelektrische Gleichgewicht (pH_{ISO}) von CCP 20 mit beiden Schlammwässern trat bei pH-Werten von 8 und 10 auf. Ein Unterschied zur matrixfreien Lösung war nicht erkennbar. Der Eliminationsgrad von Ammonium aus SW_1 ging von 79 % bei pH 8 auf 58 % bei pH 9 (59 % bei pH 10) zurück und fiel auf 24 % bei pH 12,2 ab. Bei gleichen

pH-Werten sank der Eliminationsgrad aus SW_2 von 81 % auf 55 % (57 % bei pH 10) und schließlich auf 19 % ab. Der Einfluss der zur pH-Einstellung eingebrachten Natriumionen stellte sich als geringer als der Einfluss des pH-Wertes heraus. In Gegenwart der Schlammwassermatrix war der Eliminationsgrad von Ammonium durch CCP 20 bei gleichen pH-Werten geringer.

Die Matrix hat einen großen Einfluss auf den Sorptionsvorgang und die daraus resultierende Lage des Gleichgewichtes. Die höchste Beladung von CCP 20 wurde bei 34 °C (307 K) mit 16,1 mg g^{-1} (SW_1) bzw. 15,3 mg g^{-1} (SW_2) bei 22 °C (295 K) erreicht, was im Vergleich zur Beladung aus matrixfreier Sorptivlösung (q_{eq} = 18,8 mg g^{-1} bei 34 °C) einen Rückgang um 13 % bzw. 18 % bedeutete. Zwar war der Sorptionsvorgang exotherm, jedoch wurde keine deutlich höhere Beladung bei niedrigen Temperaturen festgestellt. Demnach führt u. a. die veränderte Viskosität des Schlammwassers bei niedrigerer Temperatur zu einer schlechteren Zugängigkeit der Poren und der tiefer im Gerüstgitter gelegenen Sorptionsplätze. Hinzu wird die Beladung des CCP 20 durch andere im Schlammwasser enthaltene Stoffe (z. B. X_{TS}, CSB, CSB_{mf}, Kaliumionen, Natriumionen, usw.) behindert.

Die Sorptionskinetik wurde unter Variation der Sorbensgabe, der Temperatur und der Vorbeladung des Sorbens im Detail untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit zunehmender spezifischer Sorbensgabe (m_S = 0,05–0,2 g_{CLI} $mg_{NH4\text{-}N}^{-1}$) das Gleichgewicht früher erreicht wurde, wobei der Unterschied der Sorptionsgeschwindigkeit von matrixfreier Sorptivlösung zu Schlammwasser vernachlässigbar ist. Eine höhere Temperatur der Sorptivlösung begünstigte eine schnellere und höhere Beladung des CLI. Bereits nach 30 min Kontaktzeit waren bei 34 °C zwischen 81 % (SW_1), 89 % (SW_2) und 91 % (NH_4Cl) der Beladung erreicht. Nach 120 min Kontaktzeit befand sich das Sorbens im Gleichgewicht. Teilweise beladenes CCP 20 konnte weiter mit Ammonium beladen werden, wenn es erneut mit der Probe in Kontakt gebracht wurde. Hierbei ging v. a. die initiale Sorption zurück, wenn sich das Sorbens nahe der Gleichgewichtsbeladung befand. Ferner konnte durch erneuten Kontakt mit Probe eine wesentliche Steigerung der Beladung erreicht werden. Nach 30 min Kontaktzeit wurden aus matrixfreier NH_4Cl-Lösung mit zunehmender Vorbeladung (q_0 bis q_2) des CCP 20 zwischen 91 % und 98 % der maximal möglichen Beladung erreicht, aus SW_1 zwischen 80 % und 92 % und aus SW_2 zwischen 76 % und 86 % (q(180 min) = 100 %).

Die Regeneration des beladenen Sorbens wurde unter der Maßgabe durchgeführt, dass eine stöchiometrische ASL (Stoffmengenverhältnis $r = 2\, n(NH_4^+)\, n(SO_4^{2-})^{-1}$) eluiert wird. Um eine möglichst hohe Ammoniumkonzentration im Eluat zu erreichen wurde ein hoher Massenanteil (ω = 284 g kg^{-1}) von beladenem Sorbens in der Rege-

nerationslösung gewählt. Als Regenerationsmittel wurden unterschiedliche Mischungen aus Na_2SO_4 und NaOH eingesetzt. Für die Kontaktzeit wurden 10 min bei 22 °C gewählt. Es stellte sich heraus, dass eine stöchiometrische ASL mit dem spezifischen Einsatz von 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ zusammen mit 0,8–1,0 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ bei der Regeneration von getrocknetem CCP 20 und mit 0,75 n(NaOH) $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$ bei gewaschenem CCP 20 (d. h. mit Restfeuchte nach dem Zentrifugieren) gewonnen wurde. Ein Einfluss durch die Temperatur oder die Probenmatrix, aus der das Ammonium während der Sorptionsphase entnommen wurde, konnte nicht festgestellt werden.

Durch die Regeneration änderte sich die elementare Zusammensetzung des CCP 20. Vor allem der Na-Gehalt nahm durch die Sorption ab und stieg durch die Regeneration an. Weitere Elemente wurden durch den Kontakt mit Schlammwasser nicht in nachweisbaren Konzentrationen ausgetauscht. Im Regenerat waren nur geringe Konzentrationen an Schwermetallen und Alkali-/Erdalkalimetallen nachweisbar (K: 31,7–77,7 mg L^{-1}; Al: 0,029–0,105 mg L^{-1}; Si: 75,6–145 mg L^{-1}; Rb: 0,126–0,199 mg L^{-1}; Ba: 0,089–0,293 mg L^{-1}; Ni: 0,002–0,026 mg L^{-1}; Fe: 0,002–0,026 mg L^{-1}; Ti: 0,0009–19 mg L^{-1}).

Bei der mehrfachen Verwendung von CLI ist zu beachten, dass CSB-verursachende Verbindungen mit Wasser ausgespült werden können. Die NH_4-N-Konzentration im Eluat wurde hierdurch nicht wesentlich beeinflusst.

Bei der Aufkonzentration des Ammoniums in der stark alkalischen Regenerationslösung durch mehrfache Regeneration wurde festgestellt, dass die Fähigkeit des CCP 20 zum Ionenaustausch nach bereits vier Zyklen stark zurückging, wenn ein geringer Massenanteil (ω = 38 g kg^{-1}) gewählt wurde.

Über zehn Zyklen hinweg konnte CCP 20 zur Gewinnung einer ASL genutzt werden. Hierfür wurde jedesmal eine frische Regenerationslösung verwendet, um das CCP 20 zu regenerieren und dabei das Ammonium zu eluieren. Aus der matrixfreien NH_4Cl-Lösung nahm das CCP 20 zu Beginn 9,8 mg g^{-1} auf, wobei die erreichte Beladung mit fortlaufender Zyklenzahl auf bis zu 3,0 mg g^{-1} im 7. Zyklus absank (q_{ads}: 6,0–13,5 mg g^{-1} (Mittelwert: 8,6 mg g^{-1})). Im Eluat wurden 3,8–5,2 mg g^{-1} (Mittelwert: 4,4 mg g^{-1}) der Beladung desorbiert (q_{des}) und vorgefunden. Über zehn Zyklen hinweg gingen 29 % des sorbierten Ammoniums verloren. Die Ammoniumkonzentration im Eluat betrug im Mittel 1780 mg L^{-1}.

Die Beladung des CCP 20 mit Ammonium aus SW_2 ging nach dem ersten Zyklus von im Mittel 12,7 mg g^{-1} auf 6,0–13,5 mg g^{-1} (Mittelwert: 8,6 mg g^{-1}) zurück. Die eluierte

und rückgewonnene Beladung betrug 3,1–4,6 mg g^{-1} (Mittelwert: 4,0 mg g^{-1}). Der gesamte Ammoniumverlust in den zehn untersuchten Zyklen betrug folglich 54 % der adsorbierten Beladung. Die Ammoniumkonzentration im Eluat betrug im Mittel 1500 mg L^{-1} und war somit nur gering niedriger als im Fall mit matrixfreier NH_4Cl-Lösung.

Aus den Erkenntnissen der praktischen Untersuchungen wurden Auslegungsparameter für die Rückgewinnung von Ammonium aus Schlammwasser zur Gewinnung eines stöchiometrischen Ammmoniumsulfat-Eluats abgeleitet. Hierbei zeigte sich, dass je kg NH_4-N, das dem Schlammwasser entnommen wurde, 2,5 kg Na_2SO_4 und 2,1 kg NaOH zur Regeneration des CCP 20 eingesetzt werden mussten. Im Vergleich zu bisherigen großtechnischen chemisch-physikalischen Verfahren zur Ammoniumrückgewinnung, etwa mittels Dampfstrippung oder Luftstrippung, liegt der Chemikalieneinsatz somit in vergleichbarer Höhe (Haberkern et al., 2008).

8.2 Ausblick

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich verschiedene Ansatzpunkte für weitere Forschungsarbeiten.

Im Rahmen dieser Arbeit lag der Fokus auf der Verwendung von unbehandeltem Schlammwasser, das direkt aus der Kammerfilterpresse entnommen wurde. Durch die Sorption wurde ein Teil des Ammoniums entfernt, wobei dennoch deutliche Restkonzentrationen im Ablauf vorhanden waren. Weitere Untersuchungen zur mehrstufigen Entfernung und Rückgewinnung des verbliebenen Ammoniums sind nötig, um eine höhere Rückgewinnungsquote zu erzielen. Hierbei könnte die Sorption als zweistufiges Verfahren ausgeführt werden (vgl. Kapitel 7.3.1.3) um eine hohe Sorbensbeladung und geringe Ablaufkonzentration zu erreichen.

Abhängig von der Gestaltung der Prozessführung der Kläranlage wird dem anfallenden Schlammwasser der Überstand aus der Vor- und/oder der Nacheindickung beigemischt und als Rückbelastung wieder der Kläranlage zugeführt. Weiterführende Untersuchungen sollten daher klären, ob die Vermischung und ggfs. Verdünnung des Schlammwassers die Ammoniumrückgewinnung beeinflusst oder eine Teilstrombehandlung etwa des Schlammwassers aus der Faulschlammentwässerung vor einer Vermischung mit anderen Teilströmen erfolgen sollte.

Neben dem untersuchten Schlammwasser gibt es weitere komplexe Abwässer mit hohen Ammonium-Gehalten, z. B. Abwässer aus der Textil- und Lederindustrie, Abwässer aus der Massentierhaltung oder aus Biogasanlagen. Diese Abwässer unterschei-

den sich in ihrer Zusammensetzung sehr stark von Schlammwasser und müssten einzeln auf eine Rückgewinnung von Ammonium mittels CLI geprüft werden. Bei einigen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlämmen fallen ebenfalls hochkonzentrierte ammoniumhaltige Stoffströme an. So sind beispielsweise im Ablauf der Phosphorrückgewinnung nach dem Stuttgarter Verfahren noch hohe Restkonzentrationen von Ammonium enthalten (Mohn et al., 2017).

Die Abtrennung des CLI aus dem Schlammwasser erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mittels Faltenfilter oder Zentrifugen. Da die verwendeten Sorbenspartikel sehr klein sind (≤ 20 µm) und somit langsam sedimentieren, muss bei der Gestaltung einer Anlage eine verfahrenstechnische Lösung gefunden werden, die diese Eigenschaften berücksichtigt. Denkbar wäre die Abtrennung über Durchflusszentrifugen oder (Membran-)Filtermedien.

Alternativ könnte Klinoptilolith durch spezielle Behandlungsmethoden magnetisiert und mittels Magnetfeldern abgetrennt werden. Ein derartiger Ansatz zur Rückgewinnung von Phosphor aus unterschiedlichen Abwässern mittels magnetisierbarer künstlich hergestellter Kompositpartikel wurde bereits von Drenkova-Tuhtan et al. (2017) untersucht. Jedoch muss hierbei ein hoher Rückhalt der Partikel sichergestellt werden, damit beladene Sorbenspartikel nicht aus dem Prozess verloren gehen und in nachfolgenden Behandlungsschritten entfernt werden müssen.

Um die bei der Regeneration auftretenden Verluste durch Ammoniak-Strippung zu verringern, wären Untersuchungen zu anderen Durchmischungsverfahren oder zur Gewinnung des gasförmigen Ammoniaks notwendig. Zudem wären weitere Untersuchungen der möglicherweise auftretenden Fällungsprozesse von Ca^{2+} und SO_4^{2-} bei der Regeneration erforderlich, um ein gleichbleibendes stöchiometrisches Eluat zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das CCP 20 über zehn Zyklen erfolgreich zur Sorption von Ammonium aus Schlammwasser und anschließender Regeneration mit frischer Regenerationslösung eingesetzt, ohne dass deutliche Kapazitätsverluste auftraten. Hier bietet sich die Untersuchung höherer Zyklenzahlen an, da so besser abgeschätzt werden kann, in welchem Verhältnis das CCP 20 ersetzt werden muss.

Die anfallende stöchiometrische Ammoniumsulfatlösung (c_{Eluat} = 1500 mg L^{-1} NH_4-N) könnte als Düngemittel eingesetzt werden, sofern die enthaltenen CSB-verursachenden Verbindungen (103 mg L^{-1} CSB_{zentr}) als unbedenklich eingestuft oder entfernt werden können. In Abhängigkeit von der weiteren Anwendung muss der pH-Wert angepasst werden. Hierfür bieten sich z. B. die Säuren HNO_3 bzw. H_3PO_4 oder H_2SO_4 an,

da hierdurch weitere Nährstoffe (NO_3^- bzw. PO_4^{3-}) in die Lösung eingebracht oder die Sulfatkonzentration im Falle eines Ammoniumüberschusses angepasst werden kann. Wenngleich im Eluat nicht die Ammonium-Konzentration von (marktverfügbaren) Flüssig-Düngemitteln (Mindestanforderung nach DüMV (2012): 5 % Stickstoff, 6 % Schwefel) erreicht wird, so ist dennoch die Verwendung der ASL denkbar, z. B. im regionalen Raum zur Vermeidung langer Transportwege um die Rückgewinnungsanlage. Alternativ könnte der Wassergehalt der ASL mittels marktverfügbarer Techniken (z. B. Gefriertechnik, Strippung, Vakuumverdampfung, Membranverfahren) verringert werden, so dass der Transport unter Umweltgesichtspunkten sinnvoll wäre.

Bisher liegen keine Untersuchungen zur Nutzung von verwendetem CLI als direkt auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebrachtes Düngemittel vor. Unbehandelte Zeolithe sind nach DüMV (2012) als Bodenhilfsstoff zugelassen. Hier besteht noch großer Forschungsbedarf zur Klärung der Frage, welchen Einfluss die Ausbringung von beladenem oder teilweise beladenem Sorbens hätte und wie gut pflanzenverfügbar das sorbierte Ammonium ist. Denkbar wäre, dass etwa durch saures Regenwasser z. B. Aluminium aus dem Gerüstgitter ausgewaschen wird.

Die Frage, ob ein Übertrag von chemischen Verbindungen aus dem Schlammwasser in das Eluat stattfindet, bleibt offen. In dieser Arbeit wurde das Eluat auf Schwermetalle und den Summenparameter CSB hin untersucht. Der ermittelte CSB ist ein Hinweis auf enthaltene organische Verbindungen. Dementsprechend ist die Aufbereitung der Regenerationslösung mit geeigneten Verfahren ein potentielles Forschungsfeld.

9 Literaturverzeichnis

AbwV (2018): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. Fassung vom 22.08.2018. In: *Bundesgesetzblatt* (31), S. 1327–1347.

Aharoni, C.; Ungarish, M. (1977): Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models. In: *J Chem Soc, Faraday Trans 1,* 73 (0), S. 456. DOI: 10.1039/f19777300456.

Alkan, M.; Demirbaş, Ö.; Doğan, M. (2007): Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. In: *Microporous Mesoporous Mater,* 101 (3), S. 388–396. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.12.007.

Almutairi, A.; Weatherley, L. R. (2015): Intensification of ammonia removal from waste water in biologically active zeolitic ion exchange columns. In: *J Environ Manage,* 160, S. 128–138. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.05.033.

Alshameri, A.; Ibrahim, A.; Assabri, A. M.; Lei, X.; Wang, H.; Yan, C. (2014a): The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite. Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. In: *Powder Technol,* 258, S. 20–31. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.02.063.

Alshameri, A.; Yan, C.; Al-Ani, Y.; Dawood, A. S.; Ibrahim, A.; Zhou, C.; Wang, H. (2014b): An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite. Kinetics, isotherms, and thermodynamics. In: *J Taiwan Inst Chem Eng,* 45 (2), S. 554–564. DOI: 10.1016/j.jtice.2013.05.008.

Ames, L. L. (1960): The cation sieve properties of clinoptilolite. In: *Am Mineral* (45), S. 689–700.

Appl, M. (2000): Ammonia. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ammonia. Unter Mitarbeit von Max Appl: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Arivoli, S.; Hema, M.; Karuppaiah, M.; Saravanan, S. (2008): Adsorption of Chromium Ion by Acid Activated Low Cost Carbon-Kinetic, Mechanistic, Thermodynamic and Equilibrium Studies. In: *E J Chem,* 5 (4), S. 820–831. DOI: 10.1155/2008/783036.

ATV-DVWK-A 198 (2003): Vereinheitlichung und Herleitung von Bemessungswerten für Abwasseranlagen. In: *ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef*.

ATV-DVWK-A 281 (2001): Bemessung von Tropfkörpern und Rotationstauchkörpern. In: *Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik, Hennef*.

Babel, S.; Kurniawan, T. A. (2002): Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. In: *J Hazard Mater,* 2003 (B97), S. 219–243.

Baerlocher, C.; McCusker, L.; Olson, D. H. (2007): Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier.

Bechmann, W.; Bald, I. (2018): Einstieg in die Physikalische Chemie für Naturwissenschaftler. 6. Aufl. 2018. Berlin, Heidelberg. Springer Berlin Heidelberg (Studienbücher Chemie).

Bish, D. L.; Boak, J. M. (2001): Clinoptilolite-Heulandite Nomenclature. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry,* 45 (1), S. 207–216. DOI: 10.2138/rmg.2001.45.5.

Bolan, N. S.; Mowatt, C.; Adriano, D. C.; Blennerhassett, J. D. (2003): Removal of Ammonium Ions from Fellmongery Effluent by Zeolite. In: *Commun Soil Sci Plant Anal,* 34 (13-14), S. 1861–1872. DOI: 10.1081/CSS-120023222.

Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers, L. S. (1947): The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics 1. In: *J Am Chem Soc,* 69 (11), S. 2836–2848. DOI: 10.1021/ja01203a066.

Breck, D. W. (1974): Zeolite molecular sieves. New York. Wiley (structure, chemistry, and use).

Chen, X. (2015): Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. In: *Information,* 6 (1), S. 14–22. DOI: 10.3390/info6010014.

Cornel, P.; Meda, A.; Bieker, S. (2010): Wastewater as a Source of Energy, Nutrients, and Service Water. In: Peter A. Wilderer (Hg.)*:* Treatise on Water Science Online, Bd. 4. Burlington: Elsevier Science, S. 337–375.

Cyrus, J. S.; Reddy, G. B. (2011): Sorption and desorption of ammonium by zeolite: Batch and column studies. In: *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ En,* 46 (4), S. 408–414. DOI: 10.1080/02773813.2010.542398.

Dada, A. O.; Olalekan, A. P.; Olatunya, A. M.; Dada, O. (2012): Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. In: *IOSRJAC,* 3 (1), S. 38–45. DOI: 10.9790/5736-0313845.

Davis, M. E. (1991): Zeolites and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts. In: *Ind Eng Chem Res* (30), S. 1675–1683.

Dawson, C. J.; Hilton, J. (2011): Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. In: *Food Policy,* 36, S14-S22. DOI: 10.1016/j.foodpol.2010.11.012.

Delkash, M.; Bakhshayesh, B. E.; Kazemian, H. (2015): Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. In: *Microporous Mesoporous Mater,* 214, S. 224–241. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.04.039.

Demir, A.; Günay, A.; Debik, E. (2002): Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. In: *Water SA* (28), S. 329–336.

DIN 38409-7 (2005), Deutsches Institut für Normung e.V.: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7). Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN ISO 17294-1 (2007), Deutsches Institut für Normung e.V.: Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), Teil 1: Allgemeine Fassung (ISO 17295-1:2004). Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN ISO 10304-1 (2009), Deutsches Institut für Normung e.V.: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie, Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 38409 Teil 1 (1987), Deutsches Institut für Normung e.V.: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrattrockenrückstandes und des Glührückstandes (H 1). Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 38406-5 (1983), Deutsches Institut für Normung e.V.: Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

Drenkova-Tuhtan, A.; Schneider, M.; Franzreb, M.; Meyer, C.; Gellermann, C.; Sextl, G. et al. (2017): Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe3O4/SiO2 particles with magnetic harvesting. In: *Water Res,* 109, S. 77–87. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.039.

Du, Q.; Liu, S.; Cao, Z.; Wang, Y. (2005): Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. In: *Sep Purif Technol,* 44 (3), S. 229–234. DOI: 10.1016/j.seppur.2004.04.011.

DüMV (2012): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln. Fassung vom 02.10.2019. In: *Bundesgesetzblatt* (31), S. 1414–1415.

DWA-A 131 (2016): Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. In: *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef*.

DWA-M 271 (2017): Personalbedarf für den Betrieb kommunaler Kläranlagen. In: *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef*.

DWA-M 366 (2013): Maschinelle Schlammentwässerung. In: *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef*.

DWA-M 368 (2014): Biologische Stabilisierung von Klärschlamm. In: *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef*.

DWA-M 381 (2007): Eindickung von Klärschlamm. In: *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef*.

DWA-M 383 (2008): Kennwerte der Klärschlammentwässerung. In: *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Bad Hennef*.

ECHA (2020a): Summary of classification and labelling. Clinoptilolite; EC / List no.: 687-562-6; CAS no.: 12173-10-3, European Chemicals Agency. Online verfügbar unter https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/218616, zuletzt geprüft am 12.02.2020.

ECHA (2020b): Summary of classification and labelling. Sodium hydroxide; EC / List no.: 215-185-5; CAS no.: 1310-73-2, European Chemicals Agency. Online verfügbar unter https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/134413, zuletzt geprüft am 12.02.2020.

ECHA (2020c): Summary of Classification and Labelling. Iron Trichloride; EC / List no.: 231-729-4; CAS no.: 7705-08-0, European Chemicals Agency. Online verfügbar unter https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/124780, zuletzt geprüft am 14.02.2020.

ECHA (2020d): Summary of classification and labelling. Sodium sulphate; EC / List no.: 231-820-9; CAS no.: 7757-82-6, European Chemicals Agency. Online verfügbar unter https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/116245, zuletzt geprüft am 12.02.2020.

Ekama, G. A. (2010): Biological Nutrient Removal. In: Peter A. Wilderer (Hg.)*:* Treatise on Water Science Online, Bd. 4. Burlington: Elsevier Science, 409-526.

Ellersdorfer, M. (2018): The ion-exchanger-loop-stripping process: Ammonium recovery from sludge liquor using NaCl-treated clinoptilolite and simultaneous air stripping. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research,* 77 (3-4), S. 695–705. DOI: 10.2166/wst.2017.561.

Erdoğan, B. C.; Ülkü, S. (2011): Ammonium sorption by Gördes clinoptilolite rich mineral specimen. In: *Appl Clay Sci,* 54 (3-4), S. 217–225. DOI: 10.1016/j.clay.2011.09.005.

Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. (2008): How a century of ammonia synthesis changed the world. In: *Nat Geosci,* 1 (10), S. 636–639. DOI: 10.1038/ngeo325.

FAO (2017): The future of food and agriculture – Trends and challenges. Rom.

Farkas, A.; Rozic, M.; Barbaric-Mikocevic, Z. (2005): Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. In: *J Hazard Mater,* 117 (1), S. 25–33. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.035.

Fiol, N.; Villaescusa, I. (2009): Determination of sorbent point zero charge. Usefulness in sorption studies. In: *Environ Chem Lett,* 7 (1), S. 79–84. DOI: 10.1007/s10311-008-0139-0.

Flanigen, E. M.; Mumpton, F. A. (1981): Commercial properties of natural zeolites. In: Frederick A. Mumpton (Hg.)*:* Mineralogy and geology of natural zeolites. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America (Reviews in Mineralogy, 4), S. 165–175.

Freundlich, H. (1907): Über die Adsorption in Lösungen. In: *Z Phys Chem,* 57 (4), S. 385–470.

Ganrot, Z.; Slivka, A.; Dave, G. (2008): Nutrient Recovery from Human Urine Using Pretreated Zeolite and Struvite Precipitation in Combination with Freezing-Thawing and Plant Availability Tests on Common Wheat. In: *Clean (Weinh),* 36 (1), S. 45–52. DOI: 10.1002/clen.200700074.

Guaya, D.; Hermassi, M.; Valderrama, C.; Farran, A.; Cortina, J. L. (2016): Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as N-P-K fertilizer. In: *J Environ Chem Eng,* 4 (3), S. 3519–3526. DOI: 10.1016/j.jece.2016.07.031.

Guaya, D.; Valderrama, C.; Farran, A.; Armijos, C.; Cortina, J. L. (2015): Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. In: *Chem Eng J,* 271, S. 204–213. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.003.

Gunay, A. (2007): Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadic) clinoptilolite. In: *J Hazard Mater,* 148 (3), S. 708–713. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.041.

Guo, X.; Le Zeng, L.; Li, X.; Park, H.-S. (2008): Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment. In: *J Hazard Mater,* 151 (1), S. 125–133. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.066.

Guo, X.; Zeng, L.; Jin, X. (2013): Advanced regeneration and fixed-bed study of ammonium and potassium removal from anaerobic digested wastewater by natural zeolite. In: *J Environ Sci,* 25 (5), S. 954–961. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60115-6.

Haberkern, B.; Maier, W.; Schneider, U. (2008): Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, zuletzt geprüft am 06.01.2017.

Hedström, A. (2001): Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: A Literature Review. In: *J Environ Eng,* 127 (8), S. 673–681. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:8(673).

Ho, Y.-S. (2006): Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. In: *Water Res,* 40 (1), S. 119–125. DOI: 10.1016/j.watres.2005.10.040.

Ho, Y.-S.; McKay, G. (1998): A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. In: *Process Saf Environ Prot,* 76 (4), S. 332–340. DOI: 10.1205/095758298529696.

Ho, Y.-S.; Ng, J. C. Y.; McKay, G. (2000): Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. In: *Sep Purif Rev,* 29 (2), S. 189–232.

Ho, Y.-S.; Porter, J. F.; McKay, G. (2002): Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. In: *Water Air Soil Pollut,* 141.

Huang, H.; Xiao, X.; Yan, B.; Yang, L. (2010): Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. In: *J Hazard Mater,* 175 (1-3), S. 247–252. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.156.

Huang, H.; Yang, L.; Xue, Q.; Liu, J.; Hou, L.; Ding, L. (2015): Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration. In: *J Environ Manage,* 160, S. 333–341. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.06.039.

Huang, Z. T.; Petrovic, A. M. (1994): Clinoptilolite Zeolite Influence on Nitrate Leaching and Nitrogen Use Efficiency in Simulated Sand Based Golf Greens. In: *Journal of Environmental Quality,* 23, S. 1190–1194. DOI: 10.2134/jeq1994.00472425002300060009x.

Janus, H. M.; van der Roest, H. F. (1997): Don't reject the idea of treating reject water. In: *Water Sci Technol,* 35 (10), S. 27–34. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00220-5.

Jardin, N.; Arnold, E.; Beier, M.; Grömping, M.; Kolisch, G.; Kühn, V. et al. (o. D.): Rückbelastung aus der Schlammbehandlung - Verfahren zur Schlammwasserbehandlung.

Jha, V. K.; Hayashi, S. (2009): Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity. In: *J Hazard Mater,* 169 (1-3), S. 29–35. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.052.

Ji, Z. Y.; Yuan, J. S.; Li, X. G. (2007): Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. In: *J Hazard Mater,* 141 (3), S. 483–488. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.010.

Jung, J.-Y.; Chung, Y.-C.; Shin, H.-S.; Son, D.-H. (2004): Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process. In: *Water Res,* 38 (2), S. 347–354. DOI: 10.1016/j.watres.2003.09.025.

Kampschreur, M. J.; Temmink, H.; Kleerebezem, R.; Jetten, M. S. M.; van Loosdrecht, M. C. M. (2009): Nitrous oxide emission during wastewater treatment. In: *Water Research,* 43 (17), S. 4093–4103. DOI: 10.1016/j.watres.2009.03.001.

Karadag, D.; Koc, Y.; Turan, M.; Armagan, B. (2006): Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. In: *J Hazard Mater,* 136 (3), S. 604–609. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.042.

Karadag, D.; Koc, Y.; Turan, M.; Ozturk, M. (2007): A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. In: *J Hazard Mater,* 144 (1-2), S. 432–437. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.055.

Karadag, D.; Tok, S.; Akgul, E.; Turan, M.; Ozturk, M.; Demir, A. (2008): Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gördes clinoptilolite. In: *J Hazard Mater,* 153 (1-2), S. 60–66. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.019.

Kinniburgh, D. G. (1986): General purpose adsorption isotherms. In: *Environ Sci Technol,* 20 (9), S. 895–904. DOI: 10.1021/es00151a008.

Kithome, M.; Paul, J. W.; Lavkulich, L. M.; Bomke, A. A. (1998): Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite. In: *Soil Sci Soc Am J,* 62 (3), S. 622. DOI: 10.2136/sssaj1998.03615995006200030011x.

Koon, J. H.; Kaufman, W. J. (1975): Ammonia Removal from Municipal Wastewaters by Ion Exchange. In: *J Water Pollut Control Fed,* 1975 (47), S. 448–465.

Kräuter, A. (2001): Sorption organischer Wasserschadstoffe an abgestorbene pflanzliche Biomasse.

Langmuir, I. (1918): The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. In: *J Am Chem Soc,* 40 (9), S. 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.

Leyva-Ramos, R.; Aguilar-Armenta, G.; Gonzalez-Gutierrez, L. V.; Guerrero-Coronado, R. M.; Mendoza-Barron, J. (2004): Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico. In: *J Chem Technol Biotechnol,* 79 (6), S. 651–657. DOI: 10.1002/jctb.1035.

Li, M.; Zhu, X.; Zhu, F.; Ren, G.; Cao, G.; Song, L. (2011): Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water. In: *Desalination,* 271 (1-3), S. 295–300. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.047.

Liberti, L.; Petruzzelli, D.; Florio, L. de (2001): Rem nut ion exchange plus struvite precipitation process. In: *Environ Technol,* 22 (11), S. 1313–1324. DOI: 10.1080/09593330409355443.

Lin, L.; Lei, Z.; Wang, L.; Liu, X.; Zhang, Y.; Wan, C. et al. (2013): Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. In: *Sep Purif Technol,* 103, S. 15–20. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.10.005.

Loewenstein, W.; Lowenstein, M. (1954): The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. In: *Am Mineral,* 39, S. 92–96.

Maier, J.; Mueller-Saemann, K.; Hölscher, T.; Bischoff, W.-A.; Schwarz, A. (2011): Platzierung von Harnstoff-Ammoniumsulfat-Lösung bei Mais und Kartoffel am Oberrhein. Neue Wege der Stickstoffdüngung bei Mais und Kartoffel - mehr Effizienz für Landwirtschaft und Umwelt mit dem CULTAN-Verfahren. Endbericht zum Projekt Nr. 2008-2, zuletzt geprüft am 26.01.2018.

Malekian, R.; Abedi-Koupai, J.; Eslamian, S. S.; Mousavi, S. F.; Abbaspour, K. C.; Afyuni, M. (2011): Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. In: *Appl Clay Sci,* 51 (3), S. 323–329. DOI: 10.1016/j.clay.2010.12.020.

Malovanyy, A.; Sakalova, H.; Yatchyshyn, Y.; Plaza, E.; Malovanyy, M. (2013): Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process. In: *Desalination,* 329, S. 93–102. DOI: 10.1016/j.desal.2013.09.009.

Margeta, K.; Zabukovec, N.; Siljeg, M.; Farkas, A. (2013): Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. In: Walid Elshorbagy (Hg.)*:* Water Treatment: InTech, 81-112.

Markou, G.; Vandamme, D.; Muylaert, K. (2014): Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of Arthrospira platensis. In: *Bioresour Technol,* 155, S. 373–378. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.122.

Martins, T. H.; Souza, T. S.; Foresti, E. (2017): Ammonium removal from landfill leachate by Clinoptilolite adsorption followed by bioregeneration. In: *J Environ Chem Eng,* 5 (1), S. 63–68. DOI: 10.1016/j.jece.2016.11.024.

Mazloomi, F.; Jalali, M. (2016): Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. In: *J Environ Chem Eng,* 4 (1), S. 240–249. DOI: 10.1016/j.jece.2015.11.001.

McKay, G.; Otterburn, M. S.; Sweeney, A. G. (1980): The removal of colour from effluent using various adsorbents, III. Silica: Rate Processes. In: *Water Res* (14), S. 15–20.

Miladinovic, N.; Weatherley, L. R. (2008): Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. In: *Chem Eng J,* 135 (1-2), S. 15–24. DOI: 10.1016/j.cej.2007.02.030.

Milán, Z.; Montalvo, S.; Las Pozas, C.; Monroy, O.; Sánchez, E.; Borja, R. (2011): The effects of hydraulic loading and NaCl concentrations on the regeneration of exhausted homoionic natural zeolite. In: *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ En,* 46 (6), S. 596–600. DOI: 10.1080/10934529.2011.562840.

Millar, G. J.; Winnett, A.; Thompson, T.; Couperthwaite, S. J. (2016): Equilibrium studies of ammonium exchange with Australian natural zeolites. In: *J Water Process Eng,* 9, S. 47–57. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.11.008.

Milonjic, S. (2007): A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. In: *J Serb Chem Soc,* 72 (12), S. 1363–1367. DOI: 10.2298/JSC0712363M.

Misaelides, P. (2011): Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. In: *Microporous Mesoporous Mater,* 144 (1-3), S. 15–18. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.03.024.

Mohn, R. E.; Schönberger, H.; Meyer, C.; Preyl, V. (2017): Pilotanlage (AZV Raum Offenburg) zur großtechnischen Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm. Endbericht. Online verfügbar unter https://www.azv-offenburg.de/images/azv/infomaterial/Abschlussbericht_2017_Offenburg_MAP_Pilotprojekt.pdf, zuletzt geprüft am 14.01.2020.

Montegut, G.; Michelin, L.; Brendle, J.; Lebeau, B.; Patarin, J. (2016): Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. In: *J Environ Manage,* 167, S. 147–155. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.11.027.

Moussavi, G.; Talebi, S.; Farrokhi, M.; Sabouti, R. M. (2011): The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. In: *Chem Eng J,* 171 (3), S. 1159–1169. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.016.

Nielsen, P. H. (1996): Adsorption of Ammonium to Activated Sludge. In: *Water Res,* 30 (3), S. 762–764. DOI: 10.1007/s003390050330.

Papaioannou, D. S.; Kyriakis, S. C.; Papasteriadis, A.; Roumbies, N.; Yannakopoulos, A.; Alexopoulos, C. (2002): A field study on the effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on health status and performance of sows/gilts and their litters. In: *Res Vet Sci,* 72 (1), S. 51–59. DOI: 10.1053/rvsc.2001.0521.

Pinnekamp, J.; Baumann, P.; Cornel, P.; Everding, W.; Göttlicher-Schmidle, U.; Heinzmann, B. et al. (2013): Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm – Teil 1. In: *KA (Korrespondenz Abwasser, Abfall),* 60 (10), S. 837–844.

Polat, E.; Karaca, M.; Demir, H.; Onus, A. N. (2004): Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. In: *J Fruit Ornam Plant Res,* 12.

Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, Q.; Zhang, W. (2009): Critical review in adsorption kinetic models. In: *J Zhejiang Univ Sci A,* 10 (5), S. 716–724. DOI: 10.1631/jzus.A0820524.

Rahmani, A. R.; Mahvi, A. H.; Mesdaghinia, A. R.; Nasseri, S. (2004): Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite. International Journal of Environmental Science & Technology. In: *Int J Environ Sci Technol,* 1 (2), S. 125–133. DOI: 10.1007/BF03325825.

Rahmani, A. R.; Samadi, M. T.; Ehsani, H. R. (2009): Investigation of clinoptilolithe natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueos solutions. In: *Iranian J Environ Health Sci Eng,* 6 (6), S. 167–172.

Reháková, M.; Čuvanová, S.; Dzivák, M.; Rimár, J.; Gaval'ová, Z. (2004): Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. In: *Curr Opin Solid State Mater Sci,* 8 (6), S. 397–404. DOI: 10.1016/j.cossms.2005.04.004.

Riegel, M. (2009): Untersuchungen zur Elimination von natürlichen Uranspezies aus Wässern mit Hilfe schwach basischer Anionenaustauscher.

Rosenwinkel, K.-H.; Kroiss, H.; Dichtl, N.; Seyfried, C.-F.; Weiland, P. (2015): Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung. 3., neu bearb. Aufl. Berlin. Springer Vieweg.

Saltali, K.; Sari, A.; Aydin, M. (2007): Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality. In: *J Hazard Mater,* 141 (1), S. 258–263. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.124.

Salvestrini, S.; Leone, V.; Iovino, P.; Canzano, S.; Capasso, S. (2014): Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. In: *J Chem Thermodyn,* 68, S. 310–316. DOI: 10.1016/j.jct.2013.09.013.

Sarioglu, M. (2005): Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. In: *Sep Purif Technol,* 41 (1), S. 1–11. DOI: 10.1016/j.seppur.2004.03.008.

Smith, D. P.; Smith, N. T. (2015): Anaerobic-ion exchange (AN-IX) process for local-scale nitrogen recovery from wastewater. In: *Bioresour Technol,* 196, S. 324–331. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.080.

Sprynskyy, M.; Lebedynets, M.; Terzyk, A. P.; Kowalczyk, P.; Namieśnik, J.; Buszewski, B. (2005): Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. In: *J Colloid Interface Sci,* 284 (2), S. 408–415. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.10.058.

Svardal, K.; Baumgartner, T.; Parravicini, V.; Krampe, J. (2018): Vergleich verschiedener Trübwasserbehandlungsverfahren für ein- und zweistufige Belebungsanlagen. In: J. Pinnekamp (Hg.)*:* Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Bd. 247. 1. Aufl. 247 Bände. Aachen: Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e. V. (247), 31/1-31/14.

Tansel, B.; Sager, J.; Rector, T.; Garland, J.; Strayer, R. F.; Levine, L. et al. (2006): Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. In: *Sep Purif Technol,* 51 (1), S. 40–47. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.12.020.

Temel, F. A.; Kuleyin, A. (2016): Ammonium removal from landfill leachate using natural zeolite. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. In: *Desalination Water Treat,* 57 (50), S. 23873–23892. DOI: 10.1080/19443994.2015.1136964.

Temkin, M. I.; Pyzhev, V. (1940): Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. In: *ACTA PHYSICOCHIM URS,* 12, S. 217–222.

Thornton, A.; Pearce, P.; Parsons, S. A. (2007): Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. In: *Water Res,* 41 (2), S. 433–439. DOI: 10.1016/j.watres.2006.10.021.

Tosun, I. (2012): Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: Determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by

the double exponential model and conventional kinetic models. In: *Int J Environ Res Public Health,* 9 (3), S. 970–984. DOI: 10.3390/ijerph9030970.

Turan, M. (2015): Application of Nanoporous Zeolites for the Removal of Ammonium from Wastewaters: A Review. In: H. Ünlü, N. J. M. Horing und J. Dabowski (Hg.)*:* Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices. Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications. 1st ed. 2016. Cham: Springer International Publishing (NanoScience and Technology), S. 477–504.

Turan, M.; Celik, M. S. (2003): Regenerability of Turkish clinoptilolite for use in ammonia removal from drinking water. In: *J Water Supply: Res Technol - Aqua*, S. 59–66.

United Nations (2017): World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables. Working Paper No. ESA/P/WP/248,

van Koningsveld (o. D.): Schemes for Building Zeolite Framework Models. Online verfügbar unter http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/HEU.pdf, zuletzt geprüft am 14.01.2017.

Vassileva, P.; Voikova, D. (2009): Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. In: *J Hazard Mater,* 170 (2-3), S. 948–953. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.062.

Villanueva, M. E.; Salinas, A.; Copello, G. J.; Díaz, L. E. (2014): Point of zero charge as a factor to control biofilm formation of Pseudomonas aeruginosa in sol-gel derivatized aluminum alloy plates. In: *Surface and Coatings Technology,* 254, S. 145–150. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.074.

Volkov, A. G.; Paula, S.; Deamer, D. W. (1997): Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. In: *Bioelectrochem Bioenerg,* 42 (2), S. 153–160. DOI: 10.1016/S0302-4598(96)05097-0.

Wang, S.; Peng, Y. (2010): Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. In: *Chem Eng J,* 156 (1), S. 11–24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029.

Wang, Y.; Liu, S.; Xu, Z.; Han, T.; Chuan, S.; Zhu, T. (2006): Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. In: *J Hazard Mater,* 136 (3), S. 735–740. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.002.

Weatherley, L. R.; Miladinovic, N. D. (2004): Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. In: *Water Res,* 38 (20), S. 4305–4312. DOI: 10.1016/j.watres.2004.08.026.

Weber, W. J.; Morris, J. C. (1963): Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. In: *J Sanit Eng Div,* 89 (2), 31-30.

Wen, D.; Ho, Y.-S.; Tang, X. (2006): Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. In: *J Hazard Mater,* 133 (1-3), S. 252–256. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.020.

Widiastuti, N.; Wu, H.; Ang, H. M.; Zhang, D. (2011): Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. In: *Desalination,* 277 (1-3), S. 15–23. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.030.

Widiastuti, N.; Wu, H.; Ang, M.; Zhang, D. (2008): The potential application of natural zeolite for greywater treatment. In: *Desalination,* 218 (1-3), S. 271–280. DOI: 10.1016/j.desal.2007.02.022.

Worch, E. (2012): Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes, and Modeling. 1. Aufl. s.l. Walter de Gruyter GmbH Co.KG.

Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S. (2009): Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. In: *Chem Eng J,* 153 (1-3), S. 1–8. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.042.

Ye, Z.; Wang, J.; Sun, L.; Zhang, D.; Zhang, H. (2015): Removal of ammonium from municipal landfill leachate using natural zeolites. In: *Environ Technol,* 36 (23), S. 2919–2923. DOI: 10.1080/09593330.2014.941943.

Yilmaz, B.; Müller, U. (2009): Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. In: *Top Catal,* 52 (6-7), S. 888–895. DOI: 10.1007/s11244-009-9226-0.

Zhang, H.; Li, A.; Zhang, W.; Shuang, C. (2016): Combination of Na-modified zeolite and anion exchange resin for advanced treatment of a high ammonia-nitrogen content municipal effluent. In: *J Colloid Interface Sci,* 468, S. 128–135. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.10.006.

Zhang, Y.; Bi, E. (2012): Effect of dissolved organic matter on ammonium sorption kinetics and equilibrium to Chinese clinoptilolite. In: *Environ Technol,* 33 (19-21), S. 2395–2403. DOI: 10.1080/09593330.2012.670268.

Anhang

A Weitere Ergebnisse und Berechnungen

A.1 Ionenradien und Größen der Hydrathülle verschiedener Kationen und Anionen

In Tab. A.1 sind die Ionenradien und Radien der umgebenden Hydrathülle ausgewählter Kationen und Anionen angegeben.

Tab. A.1: Ionenradien und Radien der umgebenden Hydrathülle von verschiedenen Kationen und Anionen (Volkov et al., 1997).

Kation	Radius des Ions	Radius der Hydrathülle	Anion	Radius des Ions	Radius der Hydrathülle
	[pm]	[pm]		[pm]	[pm]
H_3O^+	115	280	OH^-	133	300
Na^+	117	358	Cl^-	164	332
NH_4^+	148	331			
K^+	149	331			
Mg^{2+}	72	428			
Ca^{2+}	100	412			
Al^{3+}	53	480			

A.2 Nullladungspunkt von CCP 20 ermittelt in NaCl, KNO_3 und $NaNO_3$-Lösungen

Zur Bestimmung des vom pH-Wert abhängigen Nullladungspunktes wurden Elektrolytlösungen mit je 0,01 M NaCl, KNO_3 und $NaNO_3$ mittels NaOH oder HCl auf die pH-Werte 2, 4, 6, 8, 10 und 12 eingestellt. Je 150 mg CLI wurden dann für 24–65 h mit jeweils 50 mL einer dieser Lösungen unter Rühren (250 Umdrehungen min^{-1}) in Kontakt gebracht, anschließend membranfiltriert und der pH-Wert gemessen. In Abb. A.1 sind die Messpunkte aufgetragen. Wird keine Änderung des pH-Wertes der Elektrolytlösung infolge des Kontaktes mit dem CLI festgestellt, so entspricht dies dem pH-Wert-abhängigen Nullladungspunkt; die Oberfläche des CLI hat die gleiche Ladung wie die Elektrolytlösung.

Für CCP 20 liegt der Nullladungspunkt bei dem pH-Wert von 7,5 vor.

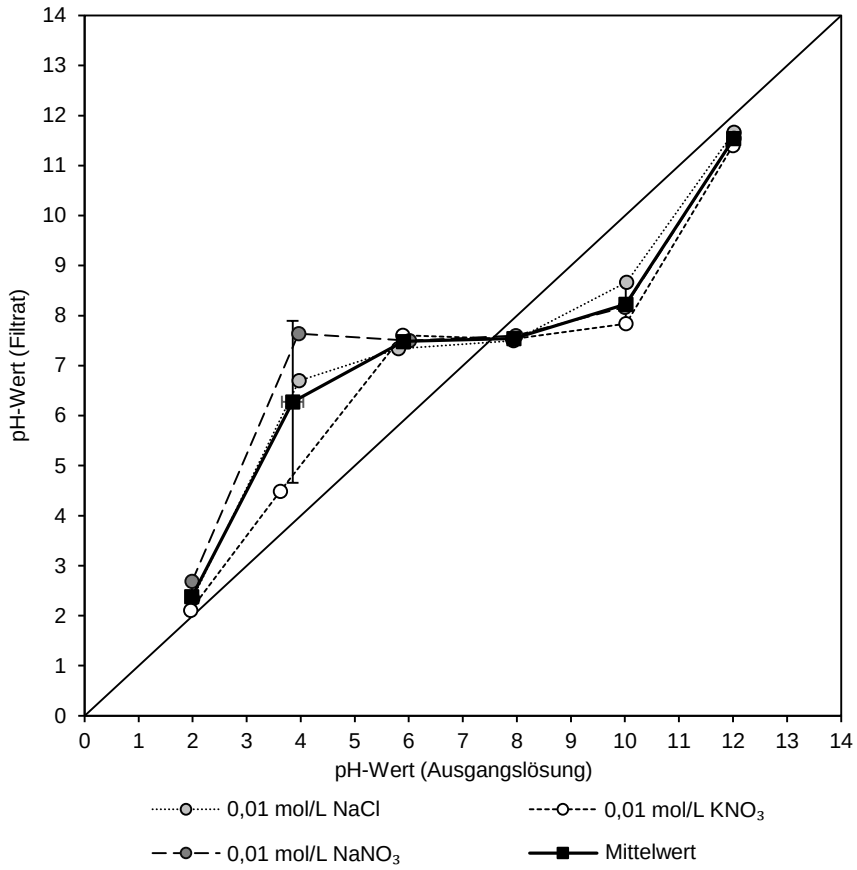


Abb. A.1: Gemessene pH-Werte zur Bestimmung des Nullladungspunktes von CCP 20.

A.3 Titrationskurve bei der pH-Wert-abhängigen Sorption

Bei der anaeroben Faulschlammstabilisierung werden große Mengen Methan und CO_2 gebildet, was zu hohen Konzentrationen an Hydrogencarbonat im Schlammwasser führt. Durch die Absenkung des pH-Wertes wird das Hydrogencarbonat wieder in CO_2 umgewandelt, das anschließend ausgast.

Die Basenkapazität, d. h. die Stoffmenge an OH^-, die aufgewendet werden muss um den pH-Wert 8,2 einzustellen, entspricht der Menge an freiem CO_2. Die Säurekapazität, d. h. die Stoffmenge an H_3O^+, die aufgewendet werden muss um den pH-Wert 4,3 einzustellen, entspricht der Menge an freiem HCO_3^-. Zusätzlich werden weitere Verbindungen wie z. B. Ammonium, Borate, Phosphate, Sulfat, Nitrat etc. miterfasst, weshalb das Titrationsverfahren nur eingeschränkt auf Schlammwasser angewendet werden kann (DIN 38409-7).

Die zur Einstellung des pH-Wertes der Sorptivlösungen SW_1, SW_2 und NH_4Cl notwendigen Stoffmengen an OH^- bzw. H_3O^+ sind in Abb. A.2 dargestellt.

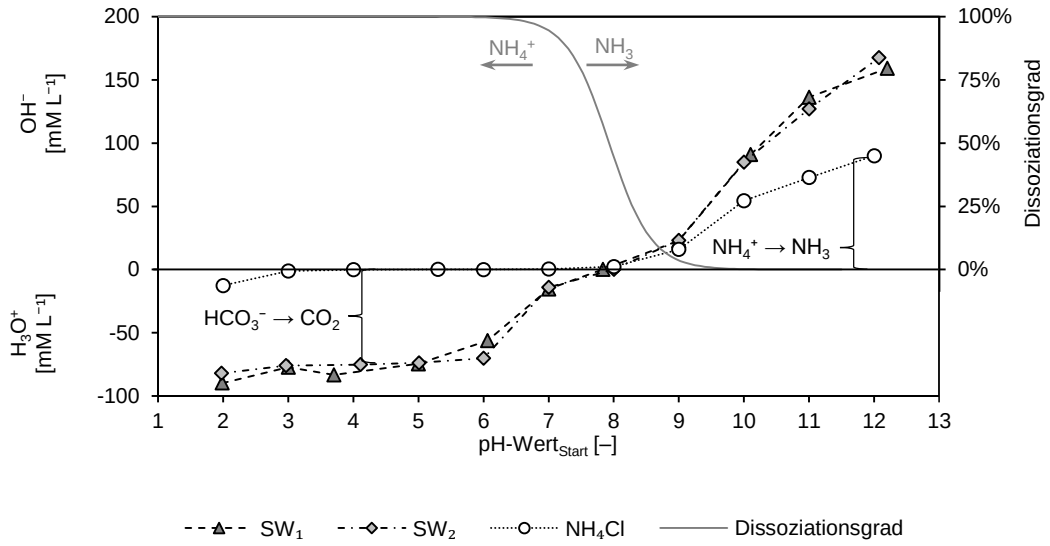


Abb. A.2: Zugegebene Stoffmenge an OH^- bzw. H_3O^+ zur Einstellung des pH-Wertes von SW_1, SW_2 und NH_4Cl sowie der Dissoziationsgrad von Ammonium in Abhängigkeit des pH-Wertes.

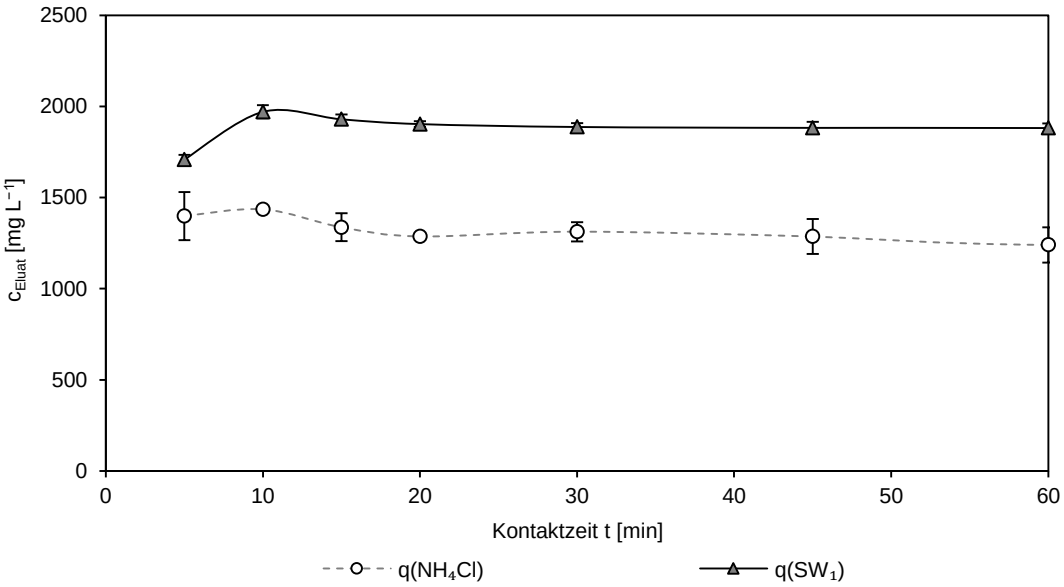
Für die Absenkung des pH-Wertes von NH_4Cl (arbiträrer pH-Wert 5,3) wurde nur eine geringe Menge (pH 4: 0,09 mmol L^{-1}; pH 3: 1,2 mmol L^{-1}; pH 2: 12,7 mmol L^{-1}) an H_3O^+ benötigt, da kein Hydrogencarbonat vorhanden war. Zur Anhebung des pH-Wertes wurde aufgrund der Umwandlung von NH_4^+ in NH_3 eine größere Menge an OH^- benötigt (pH 7: 0,3 mmol L^{-1}; pH 8: 15,8 mmol L^{-1}; pH 12: 90 mmol L^{-1}). Da keine weiteren Substanzen in der matrixfreien Lösung vorhanden waren, kann hier von einem stöchiometrischen Umsatz des OH^- zur Umwandlung von NH_4^+ in NH_3 bei der Einstellung des pH-Wertes ausgegangen werden.

Bei der Veränderung des pH-Wertes der Schlammwässer SW_1 und SW_2 wurde nahezu die gleiche Stoffmenge an H_3O^+ bzw. OH^- benötigt. Offenbar liegt hier eine große Menge an Hydrogencarbonat vor. Beispielsweise wurde zur Einstellung von pH 5 für SW_1 74,5 mmol L^{-1} und für SW_2 73,8 mmol L^{-1} H_3O^+ benötigt. Um pH 10 einzustellen, wurden 90,9 mmol L^{-1} bzw. 85 mmol L^{-1} OH^- benötigt. Aufgrund der hohen Konzentration an störenden Ionen ist keine exakte Bestimmung der Säure-/Basenkapazität und der Hydrogencarbonatkonzentration möglich. Basierend auf den Daten lässt sie sich mit ca. 75–80 mmol L^{-1} abschätzen. Dem Hydrogencarbonat steht eine ausreichend große Stoffmenge an Ammoniumkationen (55–69 mmol L^{-1}) als Gegenion gegenüber.

A.4 Einfluss der Kontaktzeit auf die Regeneration

Im Folgenden wird überprüft, inwiefern die Kontaktzeit die Ammoniumkonzentration im Eluat beeinflusst. Diese ist hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit von großer Bedeutung, da während der Regenerationsphase keine Sorption stattfinden kann. Entweder kann

das zu behandelnde Schlammwasser während der Stillstandszeit der Sorptionsstufe über geeignet große Zwischenspeicher aufgenommen werden oder eine zweite Adsorptionsstufe die Behandlung fortführen. Daher sollte die Regenerationsphase nicht länger als die Sorptionsphase dauern (bei einer zweistraßigen Ausführung). Um ggfs. ausreichend Zeit für Spülvorgänge o. ä. zu haben, wurde für die Regenerationsphase maximal 60 min veranschlagt (Sorptionsphase maximal 3·30 min (vgl. Kapitel 6.2.7). In Abb. A.3 ist die Ammoniumkonzentration im Eluat mit zunehmender Kontaktzeit dargestellt.



(ω = 284 g kg^{-1}; T = 22 °C; pH$_R$ 12,6–12,9; Zusammensetzung der Regenerationslösung: 2,2 n(NaOH) n(Na$_2$SO$_4$)$^{-1}$, $c_{n,S}$ = 0,25 n(Na$_2$SO$_4$) n(NH$_{4ads}$)$^{-1}$)

Abb. A.3: Konzentration im Eluat c_{Eluat} in Abhängigkeit von der Kontaktzeit nach der alkalischen Regeneration von beladenem CCP 20.

Die Desorption des Ammoniums ging, wie zu erkennen ist, sehr schnell vonstatten. Nach bereits 5 min lag eine hohe Konzentration im Eluat vor. Die Ammoniumkonzentration im Eluat des mit matrixfreiem NH$_4$Cl beladenem Sorbens betrug nach 5 min 1400 mg L^{-1} und erreichte das Maximum von 1440 mg L^{-1} nach 10 min. Mit zunehmender Kontaktzeit fiel die Konzentration auf bis zu 1220 mg L $^{-1}$ nach 60 min ab. Im Falle des mit SW$_1$ beladenen Sorbens betrug die Ammoniumkonzentration im Eluat 1700 mg L^{-1} nach 5 min und erreichte ebenfalls nach 10 min das Maximum von 1970 mg L^{-1}. Mit zunehmender Kontaktzeit fiel die Konzentration auf 1810 mg L^{-1} nach 60 min ab. Vermutlich ist die sinkende Konzentration auf die Strippung von Ammoniak in die Gasphase zurückzuführen. Die maximale Konzentration wurde nach 10 min Kontaktzeit erreicht.

In Säulenversuchen erreichten Guo et al. (2013) die maximale Konzentration bei einem Durchfluss von 3 BV h^{-1} nach 1,2–1,4 BV, d. h. nach 24 min bis 28 min Kontaktzeit.

A.5 Einfluss der Temperatur auf die Regeneration

In Abhängigkeit von der Temperatur verändert sich die Geschwindigkeit der Teilchenbewegung (Brownsches Molekulargesetz). Um genaue Aussagen über den Temperatureinfluss machen zu können, wurden Sorbentien, die aus unterschiedlichen Matrices beladen wurden, mit derselben Regenerationslösung (3 $n(NaOH)$ $n(Na_2SO_4)^{-1}$, 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_4^+{}_{ads})^{-1}$) für 10 min bei unterschiedlichen Temperaturen (10 °C, 22 °C, 34 °C) in Kontakt gebracht und anschließend die Ammoniumkonzentration im Eluat bestimmt.

Die gemessenen Ammoniumkonzentrationen fallen in Abhängigkeit von der Beladung unterschiedlich aus. Daher wurde der relative Konzentrationsunterschied angegeben, d. h. das Konzentrationsverhältnis bezogen auf die Konzentration bei einer Temperatur von 22 °C nach Gleichung A.1.

$$\Delta c = \frac{c_T}{c_{22°C}} - 1\ [\%] \tag{A.1}$$

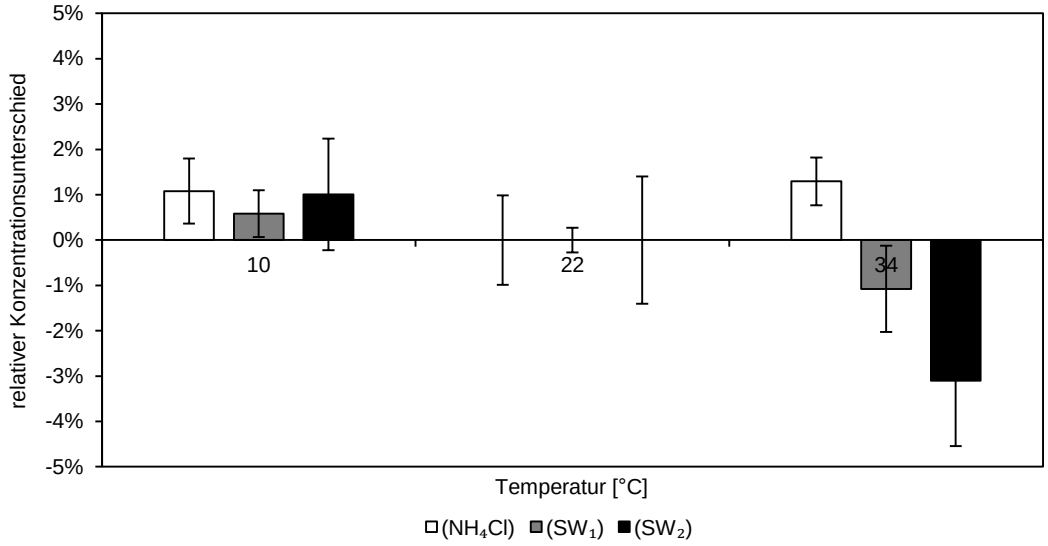
Dabei sind:

Δc: relativer Konzentrationsunterschied [%]

c_T: Konzentration bei Temperatur T [mg L^{-1}]

$c_{22°C}$: Konzentration bei Temperatur 22 °C [mg L^{-1}]

In Abb. A.4 ist der relative Konzentrationsunterschied im Eluat nach der Regeneration der drei untersuchten Sorbentien dargestellt.



(ω = 284 g kg^{-1}; T = 22°C; pH_R 12,6–12,9; Zusammensetzung der Regenerationslösung: 2,2 n(NaOH) $n(Na_2SO_4)^{-1}$, 0,25 $n(Na_2SO_4)$ $n(NH_{4ads})^{-1}$)

Abb. A.4: Relativer Konzentrationsunterschied in Abhängigkeit von der Kontaktzeit nach der alkalischen Regeneration von beladenem CCP 20.

Es kann nur ein sehr geringer Einfluss der Temperatur auf die alkalische Regeneration festgestellt werden. Bei 10 °C war die relative Konzentration geringfügig (1 %) höher als bei 34 °C (−3 %). Jedoch war der Unterschied kleiner als der Messfehler der Ammoniumbestimmung (Kapitel C.3). Daher wird ein Einfluss der Temperatur auf die Regeneration ausgeschlossen.

A.6 Trockenrückstand und Glühverlust des Sorbens

In Tab. A.2 sind die Änderungen des *TR* und der *GV* des Sorbens nach jedem Zyklus (vgl. Kapitel 6.4.3) aufgeführt. Die Änderung des *TR* wurde aus der Differenz von ursprünglich eingewogener Sorbensmasse *m* und der Auswaage des *TR* nach den jeweiligen Zyklen gebildet.

Tab. A.2: Änderung des TR und GV bei der Sorption von Ammonium aus NH_4Cl-Lösung bzw. SW_2 nach den untersuchten Zyklen

Zyklus	NH_4Cl-Lösung		SW_2	
	TR-Änderung [%]	GV [%]	TR-Änderung [%]	GV [%]
Start	–	4,0	–	4,0
1	−0,8	4,7	5,0	8,0
2	−3,1	4,8	6,5	5,1
3	−5,3	4,8	5,2	5,2
4	−7,6	5,0	6,4	5,2
5	−10,5	4,7	2,4	4,1
6	−10,7	5,9	n. b.	n. b.
7	−9,4	4,6	n. b.	n. b.
8	−10,9	5,8	n. b.	n. b.
9	−15,0	7,5	n. b.	n. b.
10	−17,0	6,5	7,2	6,3

A.7 Berechnungen

A.7.1 Massenanteil bei der alkalischen Regeneration

Für die Berechnungen wurde eine Dichte der Regenerationslösung von ρ_R = 1,008 ± 0,0007 g mL^{-1} ermittelt.

Der Massenanteil des binären Systems aus CLI und Regenerationslösung berechnet sich nach Gleichung A.2.

$$\omega = \frac{m_{CLI}}{m_{CLI} + m_R} \tag{A.2}$$

$$\omega = \frac{m_{CLI}}{m_{CLI} + V\,\rho} \tag{A.3}$$

Der Massenanteil der Untersuchungen in den Kapiteln 6.4.2 und 6.4.4 beträgt:

$$\omega = \frac{2\ \text{g}}{2\ \text{g} + 5\ \text{mL}\ 1{,}008\ \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 0{,}284\ \text{g g}^{-1} = 284\ \text{g kg}^{-1} \tag{A.4}$$

Der Massenanteil der Untersuchungen in Kapitel 6.4.3 beträgt:

$$\omega = \frac{2\ \text{g}}{2\ \text{g} + 50\ \text{mL}\ 1{,}008\ \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 0{,}038\ \text{g g}^{-1} = 38\ \text{g kg}^{-1} \tag{A.5}$$

A.7.2 Dissoziationsgrad des Ammonium-Ammoniak-Systems

Für die Berechnung des Dissoziationsgrades α wurden nachfolgende Formeln angewandt.

$$\alpha = \frac{K_S}{[H_3O^+] + K_S} \tag{A.6}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{S1}[H_3O^+] + K_{S1}K_{S2}} \tag{A.7}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{S1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{S1}[H_3O^+] + K_{S1}K_{S2}} \tag{A.8}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{S1}K_{S2}}{[H_3O^+]^2 + K_{S1}[H_3O^+] + K_{S1}K_{S2}} \tag{A.9}$$

In Tab. A.3 sind die verwendeten Säurekonstanten aufgeführt.

Tab. A.3: Verwendete Säurekonstanten

	pK_{S1}	pK_{S2}	K_{S1}	K_{S2}
NH_4^+	9,24	–	$5{,}75 \cdot 10^{-10}$	–
H_2CO_3	6,52	10,4	$3{,}02 \cdot 10^{-7}$	$3{,}98 \cdot 10^{-11}$

A.7.3 Berechnungen der mittleren Beladung einer CLI-Mischung

Die berechnete Zusammensetzung einer CLI-Mischung nach Gleichung 7.1 bei einem Austausch von 10 % der CLI-Masse nach jedem Zyklus ist in Tab. A.4 aufgeführt.

Tab. A.4: Berechnete Zusammensetzung einer CLI-Mischung nach unterschiedlicher Zyklenzahl bei einem Austausch von 10 % der Masse des eingesetzten CLI

	Anteil des CLI									
z	$q_{z=1}$	$q_{z=2}$	$q_{z=3}$	$q_{z=4}$	$q_{z=5}$	$q_{z=6}$	$q_{z=7}$	$q_{z=8}$	$q_{z=9}$	$q_{z=10}$
1	1,000									
2	0,1000	0,9000								
3	0,1000	0,0900	0,8100							
4	0,1000	0,0900	0,0810	0,7290						
5	0,1000	0,0900	0,0810	0,0729	0,6561					
6	0,1000	0,0900	0,0810	0,0729	0,0656	0,5905				
7	0,1000	0,0900	0,0810	0,0729	0,0656	0,0590	0,5314			
8	0,1000	0,0900	0,0810	0,0729	0,0656	0,0590	0,0531	0,4783		
9	0,1000	0,0900	0,0810	0,0729	0,0656	0,0590	0,0531	0,0478	0,4305	
10	0,1000	0,0900	0,0810	0,0729	0,0656	0,0590	0,0531	0,0478	0,0430	0,3874

Ein Beispiel: Nach dem ersten Zyklus werden 10 % der CLI-Mischung ausgetauscht, so dass 90 % des CLI einen zweiten Zyklus durchlaufen. Dabei nimmt dieses die Beladung $q_{z=2}$ auf. Das ausgetauschte CLI nimmt die Beladung $q_{z=1}$ auf. Die Aufnahmekapazität der CLI-Mischung umfasst q_X (2) = 0,1 $q_{z=1}$ + 0,9 $q_{z=2}$.

Nach dem zweiten Zyklus werden erneut 10 % der CLI-Mischung ausgetauscht. Es werden jeweils 10 % des CLI entnommen, das einen bzw. zwei Zyklen durchlaufen hat. Die Aufnahmekapazität der CLI-Mischung beträgt q_X (3) = 0,1 $q_{z=1}$ + 0,09 $q_{z=2}$ + 0,81 $q_{z=3}$.

Nach zehn Zyklen setzt sich die CLI-Mischung wie folgt zusammen:

q_X (10) = 0,1 $q_{z=1}$ + 0,09 $q_{z=2}$ + 0,081 $q_{z=3}$ + 0,0729 $q_{z=4}$ + 0,0656 $q_{z=5}$ + 0,059 $q_{z=6}$ + 0,0531 $q_{z=7}$ + 0,0478 $q_{z=8}$ + 0,043 $q_{z=9}$ + 0,3874 $q_{z=10}$

= 0,1 · mg g^{-1} + 0,09 · 7,5 mg g^{-1} + 0,081 · 6,7 mg g^{-1} + 0,0729 · 8,9 mg g^{-1} + 0,0656 · 7,2 mg g^{-1} + 0,059 · 7,4 mg g^{-1} + 0,0531 · 9,7 mg g^{-1} + 0,0478 · 7,7 mg g^{-1} + 0,043 · 9,7 mg g^{-1} + 0,3874 · 8,8 mg g^{-1} = 8,75 mg g^{-1}

A.7.4 Spezifischer Materialeinsatz in der Desorptionsstufe

Die benötigte Masse an Regenerationslösung wird mit Gleichung 7.2 berechnet.

$$m_R = \frac{m_{CLI} \cdot 1000 \frac{g}{kg}}{\omega} \tag{7.2}$$

$$m_R = \frac{105\ kg \cdot 1000\ \frac{g}{kg}}{284\ \frac{g}{kg}} = 370\ kg \tag{A.10}$$

Mit Gleichung 7.3 wird die benötigte Masse Natriumsulfat für die Herstellung der Regenerationslösung ermittelt. Das stöchiometrische Verhältnis von Natriumsulfat zu adsorbiertem Ammonium wird mit 0,25 angesetzt (vgl. Tab. 7.2).

$$m_{Na_2SO_4} = \frac{n_{Na_2SO_4}}{n_{NH_4^+ads}} \cdot m_{NH_4N_{ads}} \cdot \frac{1{,}288}{M_{NH_4^+}} \cdot M_{Na_2SO_4} \tag{7.3}$$

$$m_{Na_2SO_4} = 0{,}25 \cdot 1\ kg \cdot \frac{1{,}288}{18{,}4\ \frac{g}{M}} \cdot 142{,}04 \frac{g}{M} \approx 2{,}5\ kg \tag{A.11}$$

Die Berechnung der notwendigen Masse Natriumhydroxid erfolgt nach Gleichung 7.4 Das stöchiometrische Verhältnis von Natriumhydroxid zu Natriumsulfat wird mit 3,0 angesetzt (vgl. Tab. 7.2).

$$m_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{Na_2SO_4}} \cdot \frac{m_{Na_2SO_4}}{M_{Na_2SO_4}} \cdot M_{NaOH} \tag{7.4}$$

$$m_{NaOH} = 3{,}0 \cdot \frac{2{,}5\ kg}{142{,}04\ \frac{g}{M}} \cdot 40\ \frac{g}{M} = 2{,}1\ kg \tag{A.12}$$

Zur Regeneration des beladenen CCP 20 (q = 9,5 mg g^{-1}, 105 kg beladen mit 1 kg NH_4-N) sind 2,5 kg Natriumsulfat und 2,1 kg Natriumhydroxid notwendig. Die Masse der Regenerationslösung beträgt 370 kg.

A.8 Aufbau eines Boxplot-Diagramms

In Abb. A.5 ist der Aufbau eines Boxplot-Diagramms beispielhaft dargestellt. Das Diagramm besteht aus einer Box mit aufgesetzten Linien. Das obere Ende der Linie repräsentiert das Maximum, das untere Ende das Minimum der zugrundeliegenden Werte. Die obere Kante des Rechtecks repräsentiert das 75-Perzentil und die untere Kante das 25-Perzentil. Das Rechteck wird durch eine Linie geteilt, die den Median wiedergibt. Im Rechteck ist der Mittelwert (arithmetisches Mittel) abgebildet.

Durch gestrichelte Kreise werden Ausreißer dargestellt, d. h. diese Werte sind um mehr als das 1,5-fache des Interquartilsabstandes (Abstand zwischen 25-Perzentil

und 75-Perzentil) kleiner oder größer als die 25- bzw. 75-Perzentile. Ein Beispiel: Der 1,5-fache untere Interquartilsabstand (zwischen Median und 25-Perzentil) sei „2“, der obere Interquartilsabstand (zwischen Median und 75-Perzentil) sei „3“, das 25-Perzentil „3“, das 75-Perzentil „8“. Daraus folgt, dass alle Werte kleiner als „0“ oder größer als „12,5“ als Ausreißer betrachtet werden.

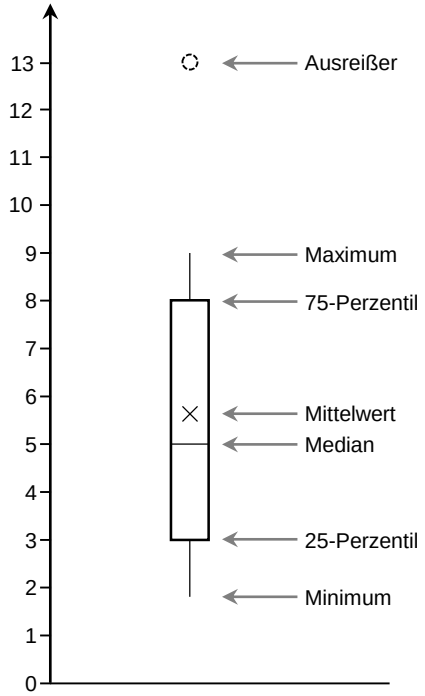


Abb. A.5: Aufbau eines Boxplot-Diagramms (nicht maßstabsgetreu).

B Berechnung des Schlammanfalls in einer Kläranlage

B.1 Vorbemerkungen

Die in Kapitel 7.4 aufgeführten Berechnungen werden nachfolgend erläutert.

Der Volumenstrom des täglichen Zuflusses zur Kläranlage wird nach Gleichung B.1 berechnet.

$$Q_{d,konz} = \frac{w_{S,d} \cdot EW}{1000 \ \frac{L}{m^3}} \tag{B.1}$$

$$Q_{d,konz} = \frac{200 \ \frac{L}{EW \ d} \cdot 100.000 \ EW}{1000 \ \frac{L}{m^3}} = 20.000 \ \frac{m^3}{d} \tag{B.2}$$

Dabei sind:

$Q_{d,konz}$: maßgebender täglicher Abfluss zur Berechnung der Konzentrationen aus Frachten [$m^3\ d^{-1}$]

$w_{S,d}$: Einwohnerspezifischer täglicher Schmutzwasseranfall [L (EW d)$^{-1}$]

Die Berechnung der frachtbasierenden Konzentrationen im Zulauf zur Kläranlage erfolgt nach Gleichung B.3 bzw. Gleichung B.4.

$$c_{XXX} = \frac{B_{d,XXX,EW} \cdot 1000 \frac{mg}{L}}{Q_{d,konz}} \tag{B.3}$$

Dabei sind:

c_{XXX}: Konzentration des Parameters XXX in der homogenisierten Probe [mg L^{-1}]

$B_{d,XXX,EW}$: einwohnerspez. tägliche Fracht des Parameters XXX [g (EW d)$^{-1}$]

$$X_{XXX} = \frac{B_{d,XXX,EW} \cdot 1000 \frac{mg}{L}}{w_{S,d}} \tag{B.4}$$

Dabei ist:

X_{XXX}: Konzentration des Filterrückstandes (partikulärer Anteil) des Parameters XXX [mg L^{-1}]

Die berechneten Konzentrationen im Zulauf der Kläranlage sind in Tab. B.1 zusammengestellt.

Durch Multiplikation der einwohnerspez. täglichen Fracht eines Parameters mit dem Einwohnerwert kann die tägliche Fracht zur Kläranlage mittels Gleichung B.5 berechnet werden.

$$B_{d,XXX} = B_{d,XXX,EW} \cdot EW \tag{B.5}$$

B.2 Primärschlammanfall

Die Entnahmeleistung der Vorklärung wird nach DWA-A 131 (2016) berechnet. In Tab. B.1 sind die berechneten Konzentrationen sowie die zugrunde gelegte Entnahmeleistung zusammengefasst.

Tab. B.1: Berechnete Konzentrationen von CSB, Feststoffen, TKN und P im Zulauf der Kläranlage und im Zulauf der biologischen Stufe.

Kurzzeichen	Zulaufkonzentration [mg L^{-1}]	Entnahmeleistung der Vorklärung nach DWA-A 131 (2016) [%]	Kurzzeichen	Zulaufkonzentration zur biologischen Stufe [mg L^{-1}]
c_{CSB}	600	30	$c_{CSB,ZB}$	420
X_{TS}	350	50	$X_{TS,ZB}$	175
c_{TKN}	55	10	$c_{TKN,ZB}$	50 + 9[a]
c_P	9	10	$c_{P,ZB}$	8,1

[a]) Stickstoff-Rückbelastung aus der Schlammbehandlung sofern keine separate Schlammwasserbehandlung erfolgt

Die täglich anfallende Masse des Primärschlammes wird nach Gleichung B.6 berechnet.

$$m_{d,PS} = \frac{(X_{TS} - X_{TS,ZB})\ Q_{d,konz}}{1000\ \frac{L}{m^3}} \tag{B.6}$$

$$m_{d,PS} = \frac{\left(350\ \frac{mg}{L} - 175\ \frac{mg}{L}\right) 20.000\ \frac{m^3}{d}}{1000\ \frac{L}{m^3}} = 3500\ \frac{kg}{d} \tag{B.7}$$

Der Trockensubstanzgehalt TS_{PS} des Primärschlammes beträgt zwischen 35 kg m^{-3} und 50 kg m^{-3}. Der Volumenstrom des anfallenden Primärschlamms $Q_{d,PS}$ wird nach Gleichung B.8 berechnet.

$$Q_{d,PS} = \frac{m_{PS,d}}{TS_{PS}} \quad \text{(B.8)}$$

$$Q_{d,PS} = \frac{3500\ \frac{\text{kg}}{\text{d}}}{35\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 100\ \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \quad \text{(B.9)}$$

Dabei ist:

TS_{PS}: Trockensubstanzgehalt des Primärschlamms [kg m^{-3}]

Im Falle eines höheren TS_{PS} von 50 kg m^{-3} sinkt der Volumenstrom $Q_{d,PS}$ auf 70 m^3 d^{-1} ab.

B.3 Überschussschlammanfall in einer einstufigen Belebungsanlage

Zusätzlich zum Primärschlamm fällt in der biologischen Stufe Überschussschlamm an. Zur Berechnung der anfallenden Überschussschlammmenge ist nachfolgend die biologische Stufe dimensioniert. Das erforderliche Schlammalter berechnet sich nach der Gleichung B.10.

$$t_{TS,bem} = PF \cdot \frac{1}{\mu_{A,max}} \cdot 1{,}6 \cdot 1{,}103^{15-T_{Bem}} \cdot \frac{1}{1 - (V_D/V_{BB})} \quad \text{(B.10)}$$

$$t_{TS,bem} = 1{,}5 \cdot \frac{1}{0{,}47\ \frac{1}{\text{d}}} \cdot 1{,}6 \cdot 1{,}103^{15-12} \cdot \frac{1}{1 - 0{,}55} = 15{,}2\ \text{d} \quad \text{(B.11)}$$

Dabei sind:

$t_{TS,bem}$: Schlammalter, das der Bemessung zugrunde gelegt wird [d]

PF: Prozessfaktor für Nitrifikation (empfohlener Wert für Kläranlagen mit >100.000 EW: 1,5) [–]

$\mu_{A,max}$: maximale Wachstumsrate der Nitrifikanten [0,47 d^{-1}]

V_D/V_{BB}: Volumenanteil der Denitrifikation an der gesamten biologischen Stufe (hier gewählt: 0,55)

T_{Bem}: Bemessungstemperatur (hier: 12 °C) [°C]

Zur Berechnung des produzierten Überschussschlammes wird die Konzentration des abbaubaren CSB im Zulauf zur biologischen Stufe bestimmt. Hierfür wird zunächst die Konzentration des gelösten, inerten CSB nach Gleichung B.12 berechnet.

$$c_{CSB,gel,inert,ZB} = f_S \cdot c_{CSB,ZB} \quad \text{(B.12)}$$

$$c_{CSB,gel,inert,ZB} = 0{,}05 \cdot 420 \frac{mg}{L} = 21 \frac{mg}{L} \quad \text{(B.13)}$$

Dabei ist:

$c_{CSB,gel,inert,ZB}$: Konzentration des gelösten, inerten CSB im Zulauf zur Biologie [mg L^{-1}]

f_S: Anteil des inerten gelösten CSB am gesamten CSB (empfohlener Wert für kommunales Abwasser: 0,05) [–]

Die Konzentration des partikulären CSB im Zulauf zur Biologie kann durch Gleichung B.14 abgeschätzt werden.

$$X_{CSB,ZB} = X_{TS,ZB} \cdot 1{,}6 \, (1 - f_B) \quad \text{(B.14)}$$

$$X_{CSB,ZB} = 175 \frac{mg}{L} \cdot 1{,}6 \, (1 - 0{,}3) = 196 \frac{mg}{L} \quad \text{(B.15)}$$

Dabei ist:

$X_{CSB,ZB}$: Konzentration des partikulären CSB im Zulauf zur Biologie [mg L^{-1}]

f_B: Faktor des Glührückstandes der partikulären Substanz (empfohlener Wert für kommunales Abwasser: 0,3) [–]

Die Konzentration des inerten partikulären CSB wird mit Gleichung B.16 ermittelt.

$$X_{CSB,inert,ZB} = f_A \cdot X_{CSB,ZB} \quad \text{(B.16)}$$

$$X_{CSB,inert,ZB} = 0{,}3 \cdot 196 \frac{mg}{L} = 58{,}8 \frac{mg}{L} \quad \text{(B.17)}$$

Dabei sind:

$X_{CSB,inert,ZB}$: Konzentration des inerten partikulären CSB im Zulauf zur Biologie [mg L^{-1}]

f_A: inerter Anteil am partikulären CSB (empfohlener Wert für kommunales Abwasser: 0,3) [–]

Die Konzentration des abbaubaren CSB wird durch Gleichung B.18 ermittelt.

$$c_{CSB,abb,ZB} = c_{CSB,ZB} - c_{CSB,gel,inert,ZB} - X_{CSB,inert,ZB} \quad \text{(B.18)}$$

$$c_{CSB,abb,ZB} = 420\ \frac{mg}{L} - 21\ \frac{mg}{L} - 59\ \frac{mg}{L} = 340\ \frac{mg}{L} \quad \text{(B.19)}$$

Die Bildung und der endogene Zerfall des Schlammes wird mit Gleichung B.20 berücksichtigt.

$$X_{CSB,BM} = C_{CSB,abb,ZB} \cdot Y\ \frac{1}{1 + b_Z \cdot t_{TS} \cdot F_T} \quad \text{(B.20)}$$

$$X_{CSB,BM} = 340\ \frac{mg}{L} \cdot 0{,}67\ \frac{1}{1 + 0{,}17 \cdot 15{,}2 \cdot 1{,}072^{12\text{-}15}} = 73{,}6\ \frac{mg}{L} \quad \text{(B.21)}$$

Dabei sind:

Y: Ertragskoeffizient für abbaubaren CSB im Zulauf
(0,67 g gebildete Biomasse je g abgebauten CSB) [–]

b_Z: Zerfallskoeffizient (0,17 d^{-1} bei 15 °C) [d^{-1}]

t_{TS}: Schlammalter [d]

F_T: Temperaturfaktor für endogene Veratmung ($F_T = 1{,}072^{T-15} = 1{,}072^{12-15}$) [–]

Die Konzentration der verbleibenden inerten Biomasse wird mit Gleichung B.22 bestimmt.

$$X_{CSB,inert,BM} = 0{,}2 \cdot X_{CSB,BM} \cdot t_{TS} \cdot b \cdot F_T \quad \text{(B.22)}$$

$$X_{CSB,inert,BM} = 0{,}2 \cdot 340\ \frac{mg}{L} \cdot 15{,}2 \cdot 0{,}17 \cdot 1{,}072^{12-15} = 30{,}9\ \frac{mg}{L} \quad \text{(B.23)}$$

Dabei ist:

$X_{CSB,inert,BM}$: Konzentration des inerten CSB der Biomasse [mg L^{-1}]

Der anfallende Überschussschlamm aus der biogenen Umsetzung von Kohlenstoffverbindungen wird mit Gleichung B.24 berechnet. Nach DWA-A 131 (2016) wird der nicht am Umsetzungsprozess beteiligte partikuläre, inerte CSB mit 1,33 g CSB je g oTS abgeschätzt. Die gebildete Biomasse wird mit 1,42 g CSB je g oTS und einem organischen Anteil von 92 % berücksichtigt.

$$\ddot{U}S_{d,C} = Q_{d,konz} \cdot \frac{\left(\frac{X_{CSB,inert,ZB}}{1{,}33} + \frac{X_{CSB,BM} + X_{CSB,inert,BM}}{0{,}92 \cdot 1{,}42} + f_B \cdot X_{TS,ZB}\right)}{1000} \quad \text{(B.24)}$$

$$\ddot{U}S_{d,C} = 20.000\ \frac{m^3}{d} \cdot \frac{\left(\frac{58,8}{1,33} + \frac{73,6+30,9}{0,92 \cdot 1,42} + 0,3 \cdot 175\right)\frac{mg}{L}}{1000\ \frac{g}{kg}} = 3533\ \frac{kg}{d} \quad \text{(B.25)}$$

Zudem fällt bei der simultanen Phosphorelimination mit Eisen- oder Aluminiumsalzen Fällschlamm an, der gemeinsam mit dem Überschussschlamm entnommen wird. Die zu fällende Phosphatkonzentration wird mit Gleichung B.26 berechnet.

$$X_{P,Fäll} = c_{P,ZB} - c_{P,AN} - X_{P,BM} - X_{P,Bio} \quad \text{(B.26)}$$

$$X_{P,Fäll} = 8,1\ \frac{mg}{L} - 0,6\ \frac{mg}{L} - 0,005 \cdot 420\ \frac{mg}{L} - 0\ \frac{mg}{L} = 5,4\ \frac{mg}{L} \quad \text{(B.27)}$$

Dabei sind:

$X_{P,Fäll}$: Konzentration des gefällten Phosphors [mg L^{-1}]

$c_{P,AN}$: Phosphorkonzentration im Ablauf der Nachklärung (Empfehlung: 0,6 · $c_{P,AN,ÜW}$) [mg L^{-1}]

$c_{P,AN,ÜW}$: Überwachungswert für Phosphor im Ablauf der Nachklärung (1 mg L^{-1} für Kläranlagen der GK 5 nach AbwV (2018) [mg L^{-1}].

$X_{P,BM}$: in Biomasse eingebauter Phosphor (Empfehlung: 0,005 · $c_{CSB,ZB}$) [mg L^{-1}]

$X_{P,Bio}$: in der biologischen Phosphorelimination gebundener Phosphor [mg L^{-1}]

Der aus der Phosphorelimination anfallende Überschussschlamm berechnet sich nach Gleichung B.28. Für die weitere Betrachtung wurde die Fällung mit Eisensalzen berücksichtigt, da hierbei die größte Schlammmasse anfällt.

$$\ddot{U}S_{d,P} = Q_{d,konz} \cdot \frac{\left(3 \cdot X_{P,BioP} + 6,8 \cdot X_{P,Fäll,Fe} + 5,3\ X_{P,Fäll,Al}\right)}{1000} \quad \text{(B.28)}$$

$$\ddot{U}S_{d,P} = 20.000\ \frac{m^3}{d} \cdot \frac{\left(6,8 \cdot 5,4\ \frac{mg}{L}\right)}{1000\ \frac{g}{kg}} = 743\ \frac{kg}{d} \quad \text{(B.29)}$$

Dabei sind:

$X_{P,Fäll,Fe}$: durch die Fällung von Phosphor mit Eisensalzen anfallender Feststoff [mg L^{-1}]

$X_{P,Fäll,Al}$: durch die Fällung von Phosphor mit Aluminiumsalzen anfallender Feststoff [mg L^{-1}]

Der Überschussschlamm wird aus dem eingedickten Rücklaufschlamm entnommen. Hierbei wird der Feststoffgehalt des Bodenschlamms im Nachklärbecken mit der empirischen Gleichung B.30 berechnet.

$$TS_{BS} = \frac{1000}{ISV} \sqrt[3]{t_E} \tag{B.30}$$

$$TS_{BS} = \frac{1000}{120} \sqrt[3]{2} = 10{,}5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \tag{B.31}$$

Dabei sind:

TS_{BS}: Trockensubstanzgehalt im Bodenschlamm des Nachklärbeckens [kg m^{-3}]

ISV: Schlammindex (hier gewähl: 120 L kg^{-1}) [L kg^{-1}]

t_E: erforderliche Eindickzeit des Schlamms in der Nachklärung (hier gewählt: 2 h) [h]

Da es aufgrund von Kurzschlussströmungen durch z. B. Schildräumer im Nachklärbecken zur Verdünnung kommen kann, wird diese im Trockensubstanzgehalt des Rücklaufschlammes mit einem Faktor zwischen 0,7 und 0,8 für Schildräumer (0,5 bis 0,7 für Saugräumer) in Gleichung B.32 berücksichtigt.

$$TS_{RS} = TS_{BS} \cdot (0{,}7 \; bis \; 0{,}8) \tag{B.32}$$

$$TS_{RS} = 10{,}5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0{,}7 = 7{,}3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \tag{B.33}$$

Dabei ist:

TS_{RS}: Trockensubstanzgehalt des Rücklaufschlamms [kg m^{-3}]

Der Volumenstrom des täglich anfallenden Überschussschlammes wird nach Gleichung B.34 berechnet.

$$Q_{d,\ddot{U}S} = \frac{\ddot{U}S_{d,C} + \ddot{U}S_{d,P}}{TS_{RS}} \tag{B.34}$$

$$Q_{d,\ddot{U}S} = \frac{3533 \; \frac{\text{kg}}{\text{d}} + 743 \; \frac{\text{kg}}{\text{d}}}{7{,}3 \; \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 586 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \tag{B.35}$$

B.4 Überschussschlammanfall einer Tropfkörperanlage

Zur Bemessung von Tropfkörperanlagen wird nach ATV-DVWK-A 281 (2001) der Parameter Biologischer Sauerstoffbedarf innerhalb von 5 Tagen (BSB_5) verwendet. Ver-

einfachend kann angenommen werden, dass in kommunalem Abwasser die einwohnerspezifische tägliche BSB_5-Fracht in etwa der Hälfte der CSB-Fracht entspricht (ATV-DVWK-A 281 (2001)).

Aus Kapitel 7.4 ist bekannt, dass einer Kläranlage mit einer Anschlussgröße von 100.000 EW eine tägliche BSB_5-Fracht von etwa 6000 kg d^{-1} zugeführt wird. Der Volumenstrom des täglichen Zuflusses zur Kläranlage beträgt 20.000 m^3 (Gleichung B.1). Demnach liegt nach Gleichung B.3 eine BSB_5-Konzentration von 300 mg L^{-1} im Zulauf vor. Im Ablauf der Kläranlage darf eine Konzentration von 20 mg L^{-1} BSB_5 nicht überschritten werden (AbwV, 2018). Somit ist die Elimination von 280 mg L^{-1} BSB_5 bzw. 5600 kg BSB_5 d^{-1} erforderlich.

Im Falle fehlender Messdaten wird die Annahme von 0,75 kg ÜS je eliminiertes kg BSB_5 empfohlen (ATV-DVWK-A 281 (2001)). Dementsprechend wird mit Gleichung B.36 der tägliche Überschussschlammanfall aus dem Tropfkörper berechnet.

$$\ddot{U}S_{d,TK} = 0{,}75 \; \frac{kg_{\ddot{U}S}}{kg_{BSB5,eli}} \cdot (c_{BSB5,TK} - c_{BSB,AN,\ddot{U}W}) \; Q_{d,konz} \tag{B.36}$$

$$\ddot{U}S_{d,TK} = 0{,}75 \; \frac{kg_{\ddot{U}S}}{kg_{BSB5,eli}} \cdot (300 \; \frac{mg}{L} - 20 \; \frac{mg}{L}) \; 20.000 \; \frac{m^3}{d} = 4200 \; \frac{kg}{d} \tag{B.37}$$

Dabei sind:

$c_{BSB5,TK}$: Konzentration des BSB_5 in der homogenisierten Probe im Zulauf zum Tropfkörper [mg L^{-1}]

$c_{BSB,AN,\ddot{U}W}$: Überwachungswert der Konzentration des BSB_5 in der homogenisierten Probe im Ablauf des Nachklärbeckens [mg L^{-1}]

Unter Annahme vergleichbarer Schlammeigenschaften wird derselbe TS_{BS} im Bodenschlamm des Nachklärbeckens, wie er bereits in Anhang B.3 (Gleichung B.30) berechnet wurde, vorausgesetzt (TS_{BS} = 10,5 kg m^{-3}). Beim Tropfkörperverfahren erfolgt keine Rückführung des Überschussschlammes, weshalb der *TS*-Gehalt des entnommenen Überschussschlammes gleich dem TS_{BS} gesetzt wird.

Des Weiteren wird derselbe Fällschlammanfall aus der P-Elimination, wie er bereits in Gleichung B.29 berechnet wurde ($\ddot{U}S_{d,P}$ = 743 kg d^{-1}), angesetzt.

Der tägliche Überschussschlammanfall aus dem Tropfkörper wird mit Gleichung B.38 berechnet.

$$Q_{d,ÜS,TK} = \frac{ÜS_{d,TK} + ÜS_{d,P}}{TS_{BS}} \quad \text{(B.38)}$$

$$Q_{d,ÜS,TK} = \frac{4200\ \frac{kg}{d} + 743\ \frac{kg}{d}}{10{,}5\ \frac{kg}{m^3}} = 471\ \frac{m^3}{d} \quad \text{(B.39)}$$

Dabei ist:

$Q_{d,ÜS,TK}$: täglich anfallender Überschussschlamm aus dem Tropfkörper [$m^3\ d^{-1}$]

B.5 Detaillierte Ergebnisse zum Bemessungsbeispiel der Zeolith-Stufe

Die Berechnung der erforderlichen Masse an CCP 20 erfolgt über die Multiplikation des täglich zu behandelnden Schlammwasservolumens mit der Dosierung in der 1. bzw. 2. Stufe. Zur Berechnung des Massenstromes $\dot{m}$ wird die erforderliche Masse an CCP 20 auf die täglichen Betriebsstunden (hier: 8 Betriebsstunden je Tag) aufgeteilt.

Die Masse des entnommenen Ammoniums wird über die Multiplikation der eingesetzten Sorbensmasse mit deren Beladung q_1 bzw. q_2 berechnet.

In Tab. B.3 und Tab. B.2 sind die berechnete erforderliche Dosierung, Sorbensmasse sowie die Masse des entnommenen Ammoniums für die unterschiedlichen anfallenden Schlammwasservolumenströme zusammengestellt.

Tab. B.2: Berechnete erforderliche Sorbensmasse und Massenstrom bei einem achtstündigen Betrieb der 1. Stufe in Abhängigkeit vom Schlammwasservolumenstrom.

Schlammwasser-volumenstrom		Dosierung in der 1. Stufe		Erforderliche Masse an CCP 20				Entnommene Masse an Ammonium[a)] in der 1. Stufe			
$Q_{SW,d,m}$		$\frac{m_1}{v}$	$\frac{m_1}{v}$	m_1	m_1	$\dot{m}_1$	$\dot{m}_1$	$m_{NH4\text{-}Nads}$	$m_{NH4\text{-}Nads}$	$\dot{m}_{NH4\text{-}Nads}$	$\dot{m}_{NH4\text{-}Nads}$
[m³ d⁻¹]	[m³ h⁻¹]	[kg m⁻³]	[kg m⁻³]	[kg]	[kg]	[kg h⁻¹]	[kg h⁻¹]	[kg]	[kg]	[kg h⁻¹]	[kg h⁻¹]
187	23,4	73,3	77,2	13.707	14.436	1713	1805	120	131	15,0	16,4

[a)] unter Berücksichtigung einer mittleren Beladung von q_1 = 8,41 mg g⁻¹.

Tab. B.3: Berechnete erforderliche Sorbensmasse und Massenstrom bei einem achtstündigen Betrieb der 2. Stufe in Abhängigkeit vom Schlammwasservolumenstrom.

Schlammwasser-volumenstrom		Dosierung in der 2. Stufe		Erforderliche Masse an CCP 20				Entnommene Masse an Ammonium[a)] in der 2. Stufe			
$Q_{SW,d,m}$		$\frac{\dot{m}_2}{v}$	$\frac{\dot{m}_2}{v}$	m_2	m_2	$\dot{m}_2$	$\dot{m}_2$	$m_{NH4\text{-}Nads}$	$m_{NH4\text{-}Nads}$	$\dot{m}_{NH4\text{-}Nads}$	$\dot{m}_{NH4\text{-}Nads}$
[m³ d⁻¹]	[m³ h⁻¹]	[kg m⁻³]	[kg m⁻³]	[kg]	[kg]	[kg h⁻¹]	[kg h⁻¹]	[kg]	[kg]	[kg h⁻¹]	[kg h⁻¹]
187	23,4	50,3	52,8	9706	9874	1176	1234	40,0	41,6	5,0	5,2

[a)] unter Berücksichtigung einer mittleren Beladung von q_2 = 4,26 mg g⁻¹.

C Qualitätssicherung

C.1 Verwendete Chemikalien

Tab. C.1 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sowie deren Reinheit.

Tab. C.1: Verwendete Chemikalien und deren Reinheit.

Name	Formel	Reinheit
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	p. a.
Ammoniumsulfat	$(NH4)_2SO_4$	p. a.
Bariumchlorid-Dihydrat	$BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$	p. a.
Dinatriumpentacyanonitrosylferrat	$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 5\ H_2O$	p. a.
Ethanol	C_2H_6O (kurz: EtOH)	99,5 %, p. a.
Flusssäure	HF	p. a.
Kaliumhydroxid	KOH	p. a.
Natriumchlorid	NaCl	p. a.
Natriumdichlorisocyanurat	$C_3N_3Cl_2O_3Na$	p. a.
Natriumhydroxid	NaOH	p. a.
Natriumsalicylat	$C_7H_5O_3Na$	p. a.
Natriumsulfat	Na_2SO_4	p. a.
Salpetersäure	HNO_3	p. a.
Salzsäure	HCl	32 %, p. a.
Trinatriumcitrat	$C_6H_5O_7Na_3$	p. a.
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	p. a.

C.2 Vergleich der Ammoniumbestimmungsmethoden

Ein Vergleich der genormten Ammoniumbestimmungsmethoden Dampfdestillation mit anschließender Titration sowie photometrische Bestimmung mittels Farbreaktion

wurde durchgeführt. Die photometrische Bestimmung ist für die Bestimmung niedriger Ammoniumkonzentrationen, die Dampfdestillation mit anschließender Titration für hohe Konzentrationen geeignet.

Um eine Fehlbestimmung bei der photometrischen Messmethode durch Verdünnungsfehler aufzuzeigen, wurde eine Gegenüberstellung der Messergebnisse in Abb. C.1 dargestellt. Werden bei der Analyse einer Probe durch beide Verfahren dieselben Ammoniumkonzentrationen festgestellt, so liegt der daraus resultierende Datenpunkt auf der Winkelhalbierenden der Ordinate und Abszisse. Werte, die oberhalb liegen, zeigen eine Überbestimmung bei der photometrischen Messmethode, unterhalb liegende zeigen eine Überbestimmung bei der Dampfdestillationsmethode an. Es wurde die Ammoniumkonzentration in 51 Proben mit beiden Methoden bestimmt.

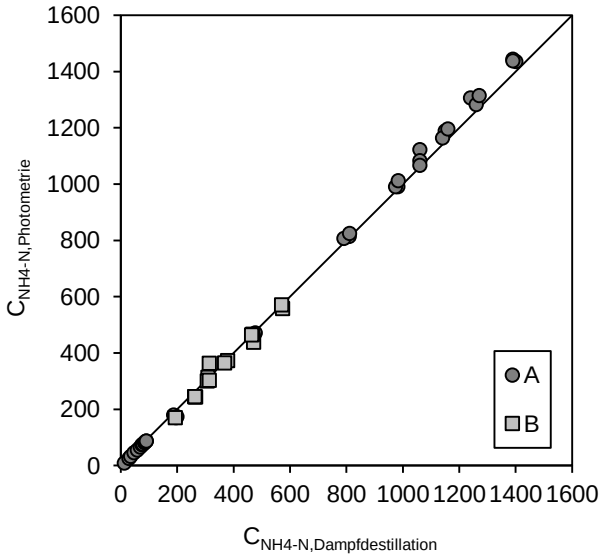


Abb. C.1: Analysenergebnisse der Bestimmung von Ammonium durch Dampfdestillation (x-Achse) und Photometrie (y-Achse) von n = 51 Proben; photometrische Bestimmung wurde von zwei Personen (A & B) unabhängig durchgeführt.

Wie aus Abb. C.1 ersichtlich ist, liegen die Messwerte auf der Winkelhalbierenden. Eine geringe Überbestimmung bei Anwendung der photometrischen Messmethode konnte bei Proben mit einer Ammoniumkonzentration von mehr als 1000 mg L^{-1} festgestellt werden.

C.3 Interne Qualitätskontrolle

Die Ammonium- und Sulfatbestimmungen wurden von mehreren Personen durchgeführt, weshalb individuelle Fehler nicht ausgeschlossen werden können. Um den Nachweis guter Laborpraxis und akkurat durchgeführter Bestimmungen erbringen zu können, wurde zusätzlich bei jeder durchgeführten Ammonium- und Sulfatbestimmung ein interner Standard bekannter Konzentration sowie eine Blindprobe mitbestimmt. In

Tab. C.2 sind die arithmetischen Mittelwerte, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient aller untersuchten internen Standards (IQS) aufgeführt. Die Ergebnisse der Blindproben sind nicht aufgeführt, da diese durchgeführt wurden, um eine Kontamination der verwendeten Geräte ausschließen zu können.

Tab. C.2: Statistische Parameter der Standards und Blindwerte.

Statistischer Parameter	Einheit	IQS 50	IQS 300	IQS 600	Sulfat 9600
Soll-Konzentration	[mg L^{-1}]	50	300	600	9600
Mittelwert	[mg L^{-1}]	50	301	608	9530
Standardabweichung	[mg L^{-1}]	1,9	10,5	24,5	317
Varianz	[%]	4	3	4	3
Anzahl	[–]	9	59	89	12

Verzeichnis der in der Schriftenreihe „Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft“ seit 2008 erschienenen Veröffentlichungen

Band 192	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Zukunftsfähige Wasserversorgung – Von der lokalen zur globalen Herausforderung 22. Trinkwasserkolloquium am 14.02.2008 (2008) 116 S., 29 Abb., 4 Tab. (34,80 €)
Band 193	Hassan H. Shawly	Urban Water – Integrated Resource Planning to Meet Future Demand in Jeddah – Saudi Arabia (2008) 182 S., 38 Abb., 30 Tab. (34,80 €)
Band 194	Holger Kauffmann	Arsenelimination aus Grundwasser (2008) 151 S., 55 Abb., 22 Tab. (34,80 €)
Band 195	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Betrieb und Sanierung von Entwässerungssystemen 83. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 09.10.2008 (2008) 160 S., 45 Abb. 7 Tab. (34,80 €)
Band 196	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Von der Ressource bis zum Lebensmittel höchster Qualität 23. Trinkwasserkolloquium am 12.02.2009 (2009) 151 S., 59 Abb., 17 Tab. (34,80 €)
Band 197	Khaja Zillur Rahman	Treatment of arsenic containing artificial wastewater in different laboratory-scale constructed wetlands (2009) 184 S., 36 Abb., 10 Tab. (34,80 €)
Band 198	Juliane Gasse	Quantifizierung der Emissionen aus Abwasseranlagen und deren Auswirkungen auf die hygienische Qualität von Fließgewässern (2009) 220 S., 66 Abb., 77 Tab. (34,80 €)
Band 199	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Abwasserbewirtschaftung im Spannungsfeld politischer, klimatischer und technischer Entwicklungen 84. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 08.10.2009 (2009) 213 S., 56 Abb., 24 Tab. (34,80 €)
Band 200	Darla Nickel	Erfassung und Bewertung des Einflusses von gebietsstrukturellen Eigenschaften auf Trinkwasserpreise (2009) 174 S., 27 Abb., 43 Tab. (34,80 €)

Band 201	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Grundwasser und Grundwasserleiter – Nutzungskonflikte und Lösungsansätze 24. Trinkwasserkolloquium am 25.02.2010 (2010) 168 S., 81 Abb., 12 Tab. (34,80 €)
Band 202	Alexander Weidelener	Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) (2010) 165 S., 69 Abb., 15 Tab. (34,80 €)
Band 203	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung 1. Stuttgarter Runde am 15.04.2010 (2010) 70 S., 26 Abb., 16 Tab. (24,80 €)
Band 204	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Regenwasserbehandlung in Abwasseranlagen – Prozesse und Lösungsansätze 85. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 14.10.2010 (2010) 213 S., 73 Abb., 11 Tab. (34,80 €)
Band 205	Fabio Chui Pressinotti	Anpassung der Tropfkörpertechnologie an heiße Klimazonen (2010) 196 S., 82 Abb., 22 Tab. (34,80 €)
Band 206	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Herausforderungen und Lösungen für die Wasserversorgung - Wettbewerb, Versorgungssicherheit, Innovation, Effizienzsteigerung 25. Trinkwasserkolloquium am 24.02.2011 (2011) 160 S., 47 Abb., 1 Tab. (34,80 €)
Band 207	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung 2. Stuttgarter Runde am 14.04.2011 (2011) 80 S., 27 Abb., 1 Tab. (24,80 €)
Band 208	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Neue Verfahren und Betriebsstrategien in der Abwasserbehandlung 86. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 13.10.2011 (2011) 172 S., 71 Abb., 25 Tab. (34,80 €)
Band 209	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Wasserversorgung und Energie – Nutzungskonflikte; Management und Technik zur Optimierung der Energieeffizienz 26. Trinkwasserkolloquium am 16.02.2012 (2012) 156 S., 81 Abb., 15 Tab. (34,80 €)

Band 210	Geremew Sahilu Gebrie	Integrated Decision Support Tools for Rural Water Supply based on Ethiopian Case-Studies (2012) 310 S., 101 Abb., 110 Tab. (34,80 €)
Band 211	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Mikroschadstoffe und Nährstoffrückgewinnung – Praxiserfahrungen und Umsetzungspotenzial in der Abwasserreinigung 87. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 11.10.2012 (2012) 102 S., 44 Abb., 19 Tab. (34,80 €)
Band 212	Christian Johannes Locher	Anaerobe Behandlung von Abwasserkonzentraten aus der Halbstofferzeugung von Papierfabriken (2012), 206 S., 67 Abb., 40 Tab. (34,80 €)
Band 213	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Trinkwasserqualität und Gewässerschutz – Trinkwasserverordnung, Gewässerschutzkonzepte, Spurenstoffe 27. Trinkwasserkolloquium am 21.02.2013 (2013) 134 S., 77 Abb., 10 Tab. (34,80 €)
Band 214	Olaf Jerzy Kujawski	Entwicklung eines anlagenweiten Steuerungs- und Regelungskonzeptes für Biogasanlagen (2013) 238 S., 78 Abb., 35 Tab. (34,80 €)
Band 215	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung 3. Stuttgarter Runde am 18.04.2013 (2013) 84 S., 109 Abb., 2 Tab. (24,80 €)
Band 216	Iosif Mariakakis	A two stage process for hydrogen and methane production by the fermentation of molasses (2013) 202S., 33 Abb., 34 Tab. (34,80 €)
Band 217	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Management des urbanen Wasserhaushalts – mehr als nur Kanalnetzplanung 88. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 10.10.2013 (2013) 178 S., 74 Abb., 18 Tab. (34,80 €)
Band 218	Özgül Demet Antakyali	An Evaluation of Integrated Wastewater and Solid Waste Management in Large Tourist Resorts (2013) 185 S., 71 Abb., 59 Tab. (34,80 €)
Band 219	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Zukünftige Herausforderungen für die Wasserversorgung – Vom Klimawandel über die Demografie bis hin zur Organisation 28. Trinkwasserkolloquium am 13.02.2014 (2014) 150 S., 45 Abb., 7 Tab. (34,80 €)

Band 220	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung / Grundlagen, Konzepte und Innovation 4. Stuttgarter Runde am 10.04.2014 (2014) 108 S., 90 Abb. (24,80 €)
Band 221	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Energiepotenziale kommunaler Kläranlagen erkennen, nutzen und kritisch bewerten 89. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 09.10.2014 (2014) 146 S. 58 Abb., 11 Tab. (34,80 €)
Band 222	Kristy Peña Muñoz	Integrated sludge management concepts for green energy production in wastewater treatment plants in Heujotzingo City, Mexico (2014) 268 S., 34 Abb., 79 Tab. (34,80 €)
Band 223	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Zukunftsfähigkeit und Sicherheit der Wasserversorgung – Ressourcen / Tarife / Neue Technologien 29. Trinkwasserkolloquium am 26.02.2015 (2015) 132 S., 76 Abb., 32 Tab. (34,80 €)
Band 224	Timo Pittmann	Herstellung von Biokunststoffen aus Stoffströmen einer kommunalen Kläranlage (2015) 244 S., 54 Abb., 53 Tab. (34,80 €)
Band 225	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Wasser Schutz Mensch 5. Aqua Urbanica und 90. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 07. und 08.10.2015 (2015) 338 S., 147 Abb., 28 Tab. (34,80 €)
Band 226	Sebastian Tews	Aerob-biologische und oxidative Verfahren zur Behandlung von Membrankonzentraten aus der Holzstoff- und Altpapieraufbereitung (2015) 245 S., 62 Abb., 31 Tab. (34,80 €)
Band 227	Peace Korshiwor Amoatey	Leakage Management in the Urban Water Supply System of Ghana: Estimation and Detection Modeling (2015) 245 S.,67 Abb., 62 Tab. (34,80 €)
Band 228	Sebastian Platz	Charakterisierung, Abtrennung und Nachweis von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung (2015) 256 S., 74 Abb., 51 Tab. (34,80 €)
Band 229	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	3 Jahrzehnte Trinkwasserkolloquium 3 Jahrzehnte Entwicklung in Wasserversorgung und Gewässerschutz 30. Trinkwasserkolloquium am 18.02.2016 (2016) 160 S., 78 Abb., 3 Tab. (34,80 €)

Band 230	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Stickstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen im Spannungsfeld von Gewässerschutz, Energieeffizienzsteigerung und Industrieeinleitungen 91. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 13.10.2016 (2016) 132 S., 38 Abb., 15 Tab. (34,80 €)
Band 231	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Stand des Umwelt- und Arbeitsschutzes bei der Verchromung von Metall und Kunststoff Kolloquium zum integrierten industriellen Umwelt- und Arbeitsschutz am 30.11.2016 (2016) 126 S., 54 Abb., 9 Tab. (34,80 €)
Band 232	Mehari Goitom Haile	Accounting for Uncertainties in the Modelling of Emissions from Combined Sewer Overflow Structures (2016) 197 S., 93 Abb., 22 Tab. (34,80 €)
Band 233	Eduard Rott	Untersuchungen zur Elimination von Phosphor aus phosphonathaltigen Industrieabwässern (2016) 258 S., 57 Abb., 26 Tab. (34,80 €)
Band 234	Kenan Güney	Investigating Water Reusability in Cotton Processing Textile Dye-house by Applying Membrane Filtration (2017) 219 S., 64 Abb., 57 Tab. (34,80 €)
Band 235	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Risiken in der Wasserversorgung Vorsorge/Management/Minimierung/Kommunikation 31. Trinkwasserkolloquium am 06.04.2017 (2017) 132 S., 79 Abb., 6 Tab. (34,80 €)
Band 236	Pengfei Wang	Phosphorus recovery from wastewater via struvite crystallization in a fluidized bed reactor: Influence of operating parameters and reactor design on efficiency and product quality (2017) 202 S., 72 Abb., 20 Tab. (34,80 €)
Band 237	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Chemikalienmanagement und Umweltschutz in der textilen Kette Kolloquium zur nachhaltigen Textilproduktion am 21.09.2017 (2017) 174 S.,48 Abb., 9 Tab. (34,80 €)
Band 238	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Spurenstoffe im Regen- und Mischwasserabfluss Abwasserkolloquium 2017 am 26.10.2017 (2017) 130 S., 48 Abb., 13 Tab. (34,80 €)

Band 239	Marie Alexandra Launay	Organic micropollutants in urban wastewater systems during dry and wet weather – Occurence, spatio-temporal distribution and emissions to surface waters (2018) 240 S., 65 Abb., 38 Tab. (34,80 €)
Band 240	Asya Drenkova-Tuhtan	Phosphorus Elimination and Recovery from Wastewater with Reusable Nanocomposite Magnetic Particles (2018) 259 S., 78 Abb., 25 Tab. (34,80 €)
Band 241	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Integrated Best Available Wastewater Management in the Textile Industry Colloquium on Textile Wastewater Management 2018-09-19 (2018) 182 S., 99 Abb., 14 Tab. (34,80 €)
Band 242	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Spurenstoffe und antibiotikaresistente Bakterien – Schnittstelle Abwasserent- und Wasserversorgung Abwasserkolloquium 2018 am 08.11.2018 (2018) 118 S., 26 Abb., 8 Tab. (34,80 €)
Band 243	Karen Mouarkech	Combined energy and phosphorus recovery from black water, co-substrates and urine (2019) 296 S., 69 Abb., 107 Tab. (34,80 €)
Band 244	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Minimisation of Wastewater Emission from Textile Finishing Industries Colloquium on Textile Wastewater Management 2019-09-19 (2019) 148 S., 60 Abb., 20 Tab. (34,80 €)
Band 245	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Ansprüche an die Siedlungswasserwirtschaft – Kernaufgaben versus weitergehende Anforderungen Abwasserkolloquium 2019 am 10.10.2019 (2019) 143 S., 43 Abb., 2 Tab. (34,80 €)
Band 246	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Sichere Trinkwasserversorgung trotz Klimawandel - wie resilient sind unsere Systeme und wo besteht Handlungsbedarf? 32. Trinkwasserkolloquium am 20.02.2020 (2020) 107 S., 52 Abb. http://dx.doi.org/10.18419/opus-10799
Band 247	Michael Seeger	Entwicklung und Validierung eines CSB-basierten und temperatursensitiven Bemessungsansatzes für Tropfkörper – Untersuchungen an technischen und halbtechnischen Tropfkörpern in warmen Klimazonen (2020) 308 S., 63 Abb., 46 Tab. http://dx.doi.org/10.18419/opus-10942

Band 248 Stephan Wasielewski

Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch an Klinoptilolith
(2021) 273 S., 40 Abb., 52 Tab.



Forschungs- und Entwicklungsinstitut für
Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft
sowie Abfallwirtschaft e.V. (FEI)