



**Abschlussbericht**  
**April 2007**

**Thema:**  
**Innovative Rückgewinnung von Stickstoff aus industriellen**  
**Grund- und Abwässern mittels einer neu entwickelten**  
**kontinuierlich betriebenen Ionentauscher-/**  
**Regenerationseinheit zur Verwertung des Stickstoffs**  
**z.B. als Düngemittel**

Az. 23090 - 23

Projektleiter: Dr. Ing. Plaß

Wissenschaftliche Beratung: Prof. Dr. Sekoulov

# Inhaltsangabe

<b>1 PROBLEMSTELLUNG</b> .....	<b>4</b>
<b>2 ZIELSETZUNG</b> .....	<b>7</b>
2.1 INNOVATIVES VERFAHRENSKONZEPT EINER ANLAGE ZUR BEHANDLUNG VON AMMONIUM BELASTETEN GRUND- UND ABWÄSSERN MIT RÜCKGEWINNUNG VON AMMONIUM.....	7
2.2 INNOVATIVER ANSATZ.....	8
<b>3 ARBEITSPROGRAMM</b> .....	<b>13</b>
<b>4 MATERIAL UND METHODEN</b> .....	<b>14</b>
4.1 BESCHREIBUNG DER IONENTAUSSCHER UND IHRER EIGENSCHAFTEN .....	14
4.1.1 Zeolithe .....	14
4.1.2 Grundlagen Ionenaustausch.....	16
4.1.3 Technische Anwendung von Ionentauschern zur N-Elimination.....	22
4.1.4 von uns untersuchte Ionentauscher .....	24
4.2 BESCHREIBUNG DER VERSUCHSANLAGEN.....	26
4.2.1 Versuchsanlage zur Differenzierung zwischen Festbett und expandiertem Bett .....	26
4.2.2 Versuchsanlage zur Dimensionierung des Zeolithbedarfs beim Scale-Up und zur Ermittlung der idealen Zeolithkorngröße .....	27
4.2.3 Aufbau zur Durchführung thermischer Langzeit-Regenerations-Vorversuche.....	29
4.2.4 Vorversuchsaufbau zur Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit bei der Ionentauscherbeladung .....	30
4.2.5 Versuchsaufbau zur Ermittlung der Bettexpansion und zur Durchführung von Dauerversuchen.....	31
4.2.6 Aufbau zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit bei der Zeolith-Beladung und zur Untersuchung der Regeneration mit Warmwasser .....	32
4.2.7 Aufbau zur Durchführung von Beladungs- und Regenerations-versuchen mit Natriumsalzen .....	34
4.2.8 Versuchsaufbau zur thermischen Regeneration mit Luft.....	36
4.2.9 Versuchsaufbau zur thermischen Regeneration mit Dampf.....	38
4.2.10 Versuchsaufbau zur Absorption von ausgestripptem Ammoniak/Ammonium in Schwefelsäure zur Düngemittelherstellung .....	41
4.2.11 Versuche zur Zeolithregeneration mit Natriumchlorid und pH-Verschiebung incl. Ammoniakstrippung.....	42
4.2.12 Pilotanlage zur Ermittlung verfahrenstechnischer Prozessparameter und zur Ermittlung der optimalen Prozessführung .....	45
4.3 BESCHREIBUNG DER ANGEWANDTEN ANALYSEMETHODEN .....	49
4.3.1 Hoch/Lange Küvettentests für die Ammonium-, Natrium-, Calcium-, Sulfat- und Phosphat-Analytik	49
<b>5 VORUNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>51</b>
5.1 VERGLEICH VON FESTBETT UND EXPANDIERTEM BETT BEZÜGLICH DER KINETIK DER AMMONIUMAUFNAHME .....	51
5.2 BATCHVERSUCHE ZUR ABSCHÄTZUNG DES ZEOLITHBEDARFS .....	52
5.3 SÄULENVERSUCHE ZUR ERMITTLUNG DES ZEOLITHBEDARFS BEIM SCALE-UP .....	55
5.4 BETTEXPANSIONSVERSUCHE IM GROßEN VERSUCHSREAKTOR .....	57
<b>6 VERSUCHE ZUR AMMONIUMAUFNAHME VON ZEOLITH</b> .....	<b>58</b>
6.1 VERGLEICH DER BELADUNGSKAPAZITÄT VON ZEOLITH IN DER $\text{Na}^+$ - UND DER $\text{H}^+$ -FORM.....	58
6.2 ERMITTLUNG DER MAXIMALEN BELADUNGSKAPAZITÄT VON NATÜRLICHEM ZEOLITH .....	60
6.3 VERGLEICH DER BELADUNGSKINETIK UND DER ADSORPTIONS-GESCHWINDIGKEIT AN ZEOLITH.....	63
6.4 AUSWERTUNG DES BELADUNGSVERHALTENS VON ZEOLITH.....	67
6.5 VERGLEICH DER ADSORPTION VON AMMONIUM AN ZEOLITH AUS HAMBURGER GRUNDWASSERQUELLEN	69
<b>7 REGENERATION VON MIT AMMONIUM BELADENEM ZEOLITH</b> .....	<b>72</b>
7.1 REGENERATION MIT NATRIUMCHLORID .....	72
7.1.1 Vorversuche zur Regeneration mit unterschiedlichen Natriumchlorid-Gehalten.....	72
7.1.2 Zeitliche Synchronisation von Ammoniumaufnahme und Regeneration.....	75
7.1.3 Mehrfache Ammoniumaufnahme-Regenerationszyklen im „Gleichgewichtszustand“ .....	76
7.1.4 Untersuchung einer kaskadenartigen Regeneration mit Natriumchlorid.....	79
7.2 REGENERATION MITTELS pH-VERSCHIEBUNG.....	85
7.3 REGENERATION MIT TEMPERATUR .....	88
7.3.1 Vorversuche zur thermischen Regeneration des Zeoliths .....	88

7.3.2	<i>Regeneration mit Warmwasser</i> .....	89
7.3.3	<i>Untersuchungen zur Regeneration mit Heißluft</i> .....	93
7.3.4	<i>Untersuchungen zur Regeneration mit Heißdampf</i> .....	98
7.3.5	<i>Untersuchungen zur Regeneration mit überkritischem Kohlendioxid</i> .....	101
<b>8</b>	<b>RÜCKLÖSUNG VON AMMONIAKGAS IN PHOSPHORSÄURE ZUR DÜNGEMITTELHERSTELLUNG</b> .....	<b>103</b>
8.1	VORVERSUCHE ZUR ERMITTLUNG EINES ALTERNATIVEN ÜBERWACHUNGSVERFAHREN.....	103
8.2	UNTERSUCHUNGEN ZUR ABSORPTION VON AMMONIAK IM SCHWEFELSÄUREWÄSCHER .....	109
<b>9</b>	<b>BESCHREIBUNG DES PROJEKTVERLAUFES</b> .....	<b>111</b>
<b>10</b>	<b>RECHENBEISPIEL</b> .....	<b>113</b>
<b>11</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION</b> .....	<b>117</b>
11.1	ERKENNTNISSE ZUM VERFAHRENSKONZEPT .....	117
11.1.1	<i>Expandiertes Bett:</i> .....	117
11.1.2	<i>Luftheber:</i> .....	119
11.1.3	<i>Nachschärfmechanismus</i> .....	119
11.2	AMMONIUMAUFNAHME DURCH ZEOLITHE .....	120
11.3	REGENERATION VON MIT AMMONIUM BELADENEN ZEOLITH .....	122
11.3.1	<i>Thermische Extraktion (Regeneration)</i> .....	122
11.3.2	<i>Regeneration durch NaCl:</i> .....	125
11.3.3	<i>Regeneration durch pH-Wert-Änderung:</i> .....	126
<b>12</b>	<b>AUSBLICK</b> .....	<b>127</b>
12.1	WEITERE UMSETZUNG DES VERFAHRENSKONZEPT .....	127
12.2	NEUE ANSÄTZE ZUR REGENERATION .....	128
<b>13</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>130</b>

---

Dr. Ing. R. Plaß

Projektleiter

---

Dipl. Ing. W.-A. Storm

# 1 Problemstellung

Um die Qualität unserer Wasserressourcen zu schonen und auch für die nächste Generation zu erhalten, sieht die EU-Wasserkommission auch bei Indirekteinleitung ab 2007 eine geänderte Regelung zur Bewertung von Abwasser-Einleitungen vor. War es bisher ausreichend, die gesetzlichen Mindestanforderungen des eigenen Abwassers bis zum Erreichen des Vorfluters einzuhalten, wird dieses Vorgehen in Zukunft nicht mehr in Einklang mit den Ideen einer ganzheitlichen und nachhaltigen Abwasserwirtschaft zu bringen sein. Die Verbesserung der Wasserqualität im Vorfluter, und damit letztendlich auch die der natürlichen Oberflächengewässer, ist Ziel der EU. Die Lösungen werden im Rahmen der Einzugsgebiete gesucht, für die auch die Erstellung von Wasserwirtschaftsplänen erwartet wird.

Die Ursachen für eine Belastung von Wasser mit Stickstoff in seinen verschiedenen Formen sind sehr vielfältig. Dabei sind einige Stickstoffformen wie z.B. Ammoniak oder Nitrit toxisch, andere wie z.B. Ammonium oder Nitrat als Eutrophierungsstoffe unerwünscht. Die Wirkung des Stickstoffs in Gewässern hängt dabei im Wesentlichen mit dem pH-Wert zusammen, das schon bei geringen z.B. Ammoniak-Konzentrationen für aquatische Organismen schädlich ist. Hinzu kommt noch die gute Verfügbarkeit als Pflanzennährstoff (speziell für Algen), was zu Algenblüten und mit zeitlicher Verzögerung, zu einem Sauerstoff zehrende Abbau der gebildeten Biomasse im Gewässern („Umkippen des Gewässers durch Sekundärverschmutzung“) führt, was gleichfalls unerwünscht ist. Die Einleitung von Ammoniumfrachten in Gewässer ist daher möglichst weitgehend zu vermeiden und sowohl Fracht als auch Konzentration von Ammoniumionen sowie Gesamt-Stickstoff sind für Gewässer begrenzt (§ 7a, Wasserhaushaltsgesetz).

Der Ammoniumabbau erfolgt im Allgemeinen in biologisch arbeitenden Kläranlagen. Dabei wird in einem ersten Schritt Ammoniumstickstoff zu Nitrit und Nitrat oxidiert (Nitrifizierung) und in einem zweiten Schritt Nitrat zu elementarem Stickstoff reduziert und dadurch dem Wasser entzogen. Die Ressource Stickstoff wird bei diesem Verfahren jedoch nicht recycelt, sondern mit aufwendiger Technik und unter Verbrauch von Energie (vor allem für die Belüftung) aus dem Abwasser entfernt. Stickstoff muss daher an anderer Stelle wieder gewonnen werden, um den Nährstoffbedarf z. B. der Landwirtschaft decken zu können.

Nicht immer sind jedoch die Voraussetzungen für den Aufbau einer stabil arbeitenden Klärtechnik gegeben. Dies gilt z. B. für prozessbedingte

Ammoniumbelastungen in Spülwässern der Halbleiterindustrie bzw. für Wässer aus Fischzuchtbetrieben, für deren Abwässer nur in seltenen Fällen wirtschaftliche Behandlungsverfahren verfügbar sind. Ganz besonders gilt dies allerdings für temporär anfallende Abwassermengen, wie sie z. B. bei der Einleitung von Ammonium belasteten Grundwässern bei Wasserhaltungen in Verbindung mit Baumaßnahmen anfallen.

Anzustreben sind im Allgemeinen Reinigungsleistungen auf unter 2 mg NH<sub>4</sub>-N/ L auch für stark mit Ammonium belastete Grundwässer.

Problematisch dabei ist, aufgrund der meist relativ kurzen Bauzeit, die geringe Zeitspanne in der ein Filter benötigt wird und einsatzfähig sein muss. Eine biologische Reinigung ist nicht möglich, da nicht genügend Zeit für eine Adaption ans vorliegende Abwasser gegeben ist, und keine ausreichende Resistenzen gegenüber Temperatur- und Zulaufschwankungen besteht. Außerdem ist das Platzangebot für Baugeräte und -anlagen in Innenstädten sehr knapp und die zu behandelnden Abwassermengen und die darin enthaltenden Frachten sind zu groß, als das sie biologisch abbaubar wären.

Eine Reihe von physikalisch-chemischen Verfahren zur Ammoniumreduzierung sind bekannt. Bei hoch belasteten Prozessabwässern, z. B. in der Halbleiterindustrie, werden bereits Spülwässer und Konzentrate, trotz des ungünstigen Verteilungsgleichgewichtes, erfolgreich aus alkalischer Lösung gestrippt. Wegen des Bedarfs an Lauge und anschließend an Säure zur Neutralisation ist die Wirtschaftlichkeit auf relativ hohe Konzentrationen (> 1000 g/m<sup>3</sup>) beschränkt.

Im Gegensatz zu diesen Verfahren arbeiten Ionenaustauscher auch unter ungünstigen Milieubedingungen zuverlässig; niedrige Temperaturen und ausgeprägte Konzentrationsschwankungen stellen für ihren Einsatz keine Probleme dar. Des Weiteren ist die Anwesenheit hochgiftiger Schwermetallen bzw. anderer bakterieller Gifte für Ionenaustauscher kein Problem. Die Selektivität von Ionenaustauschern für den Ammoniumaustausch wurde schon seit langem systematisch untersucht und ist an vielen Stellen in der Fachliteratur beschrieben. Vor allem mineralische Ionenaustauscher auf der Basis von Aluminiumsilikaten, sog. Zeolithe, haben sich als geeignet erwiesen.

Da der Ionenaustausch reversibel ist, kann das beladene Filtermaterial regeneriert werden. Wie bei Ionenaustauscherharzen lassen sich beispielsweise mit einer Kochsalzlösung unselektiv sämtliche austauschbaren Kationen gegen Natriumionen

ersetzen. Dieser kann anschließend erneut zur Ammoniumentfernung verwendet werden. Der Vorgang lässt sich annähernd beliebig oft wiederholen, wenngleich wir davon ausgehen, dass es bei Wässern mit hohen Kalziumgehalten ( $\text{Ca}^{2+}$ ) zu einer Beladung des Ionenauschers mit  $\text{Ca}^{2+}$ - Ionen kommen kann, so dass von Zeit zu Zeit eine getrennte Regeneration benötigt wird. In normalen Fällen kann das in der Regenerationsflüssigkeit enthaltene Ammonium in einem weiteren Behandlungsschritt entfernt und in hochwertigen Dünger umgewandelt werden. Eine physikalisch-chemische Stickstoffelimination mittels des hier vorgestellten Ionenaustauschern bietet daher den Vorteil, dass nicht nur der Ammoniumgehalt des Abwassers reduziert wird, sondern dass der Ammoniumstickstoff über einen weiteren Regenerationsschritt wieder gewonnen und dabei direkt in hochwertigen Dünger umgewandelt wird.

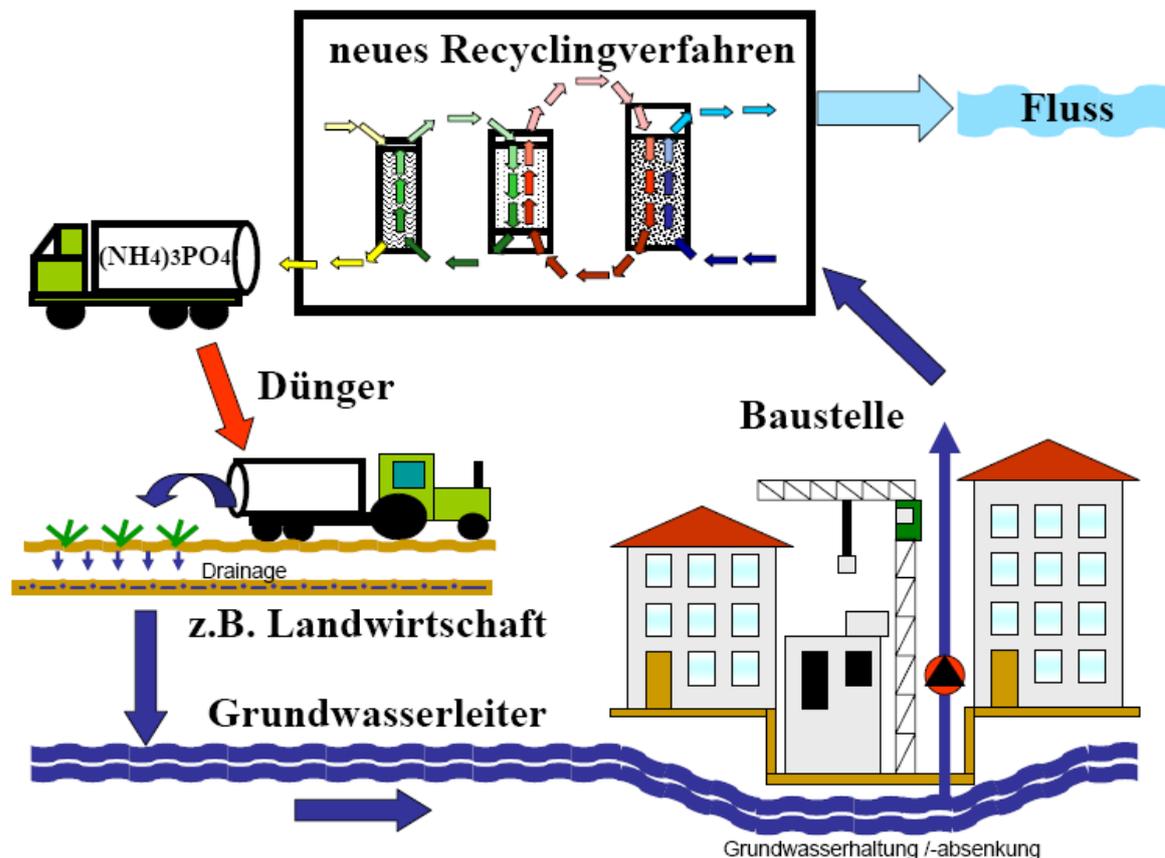


Abb. 1.1 Darstellung des Stickstoffkreislaufes durch das neue Verfahren

## **2 Zielsetzung**

### ***2.1 Innovatives Verfahrenskonzept einer Anlage zur Behandlung von Ammonium belasteten Grund- und Abwässern mit Rückgewinnung von Ammonium***

Im Gegensatz zu den biologischen Verfahren der Ammoniumelimination arbeiten Ionenaustauscher auch unter ungünstigen Bedingungen zuverlässig. Faktoren wie eine zu niedrige (ev. auch zu hohe) Temperatur oder eine hohe Konzentration und Fracht, die den Einsatz einer Abwasserbiologie ausschließen würden, sind für das Funktionieren eines Ionenaustauschers kein Problem.

Da organische Ionenaustauscher im Allgemeinen eine höhere Selektivität für mehrwertige Kationen aufweisen, haben sich vor allem mineralische Ionenaustauscher auf der Basis von Aluminiumsilikaten, sog. Zeolithe, als geeignet erwiesen. Diese Zeolithe, vor allem die natürlichen Klinoptilolithe, werden in gekörnter oder granulierter Form als Filtermaterial, unter anderem zur Entfernung von Ammonium aus Wasser, angeboten.

Grundlegend beruht das Verfahren auf dem Austausch des am Zeolith gebundenen Natriums ( $\text{Na}^+$ ) gegen das in Lösung (Grund- bzw. Abwasser) befindliche Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) sowie der anschließenden Regeneration des Zeoliths. Dabei stellte die Entsorgung von herkömmlichen Regenerationsflüssigkeiten das bisher größte Umwelt- und Entsorgungsproblem beim Einsatz von Ionenaustauschern dar.

Da der Austauschprozess reversibel ist, kann Ammonium im Transfer mit anderen Kationen wieder abgegeben werden. Das Material ist daher nicht unbedenklich deponiefähig, denn die Ammoniumfracht würde auf diese Weise erneut ins Grundwasser gelangen.

Bei dem vorliegenden Verfahren wird das Ammonium deshalb durch z.B. Einblasen von Luft in einem geschlossenen System als Ammoniak ausgestrippt und dann z.B. in Phosphor- oder Schwefelsäure eingeleitet (Abb. 2.1). Als Reaktionsprodukt beider Reaktionsteilnehmer entsteht Ammoniumphosphat bzw. Ammoniumsulfat. Beide Verbindungen sind hochwertige Pflanzendünger, die normalerweise in großtechnischen Anlagen nach dem Haber-Bosch-Verfahren unter Einsatz beträchtlicher Energiemengen (Temperaturen bis zu  $750^\circ\text{C}$  und Drücke von 220 bis

330 bar sind nötig) und unter Verbrauch fossiler Ressourcen (Erdöl, Erdgas) hergestellt werden.

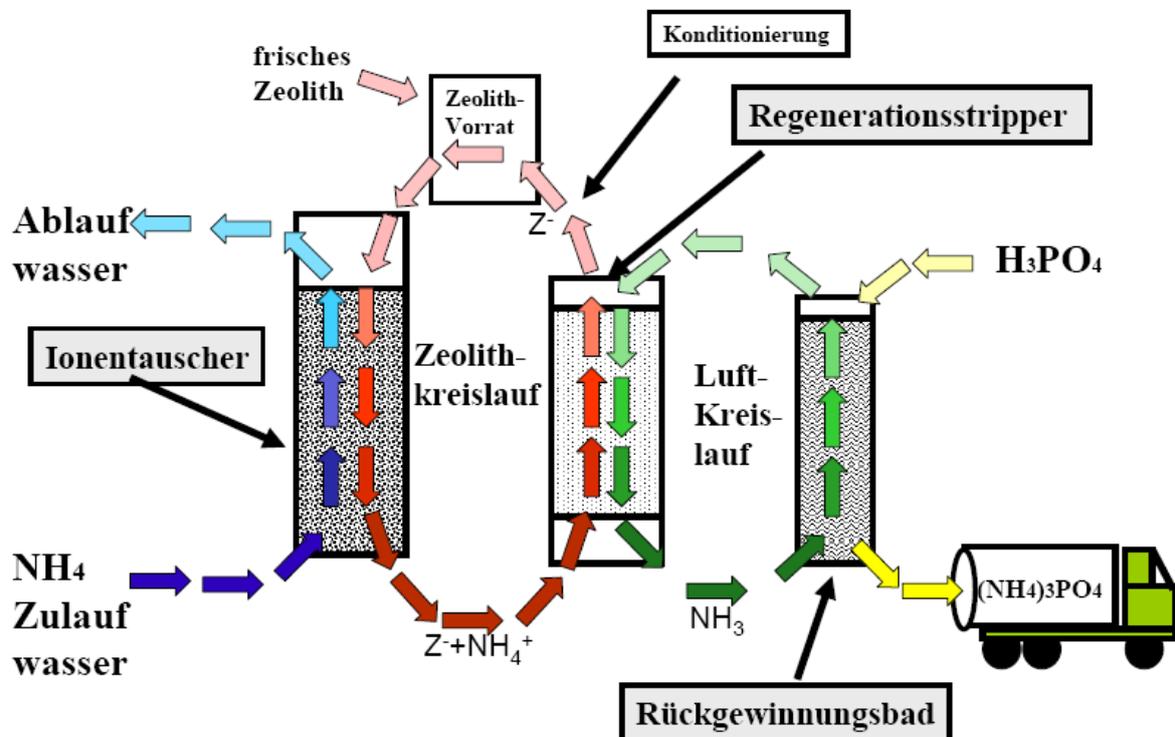


Abb. 2.1: schematische Darstellung der Stoffströme und Kreisläufe einer Anlage zur Behandlung Ammonium belasteter Grund- und Abwässer

Die Kombination aus Elimination und Recycling in diesem Verfahren, wie sie bisher nur aus der Abfallwirtschaft bekannt ist, verspricht gleich einen doppelten Nutzen. Zum einen kann der Düngemittelverbrauch und der damit einhergehende Energieverbrauch inklusive der dazugehörigen Emissionen reduziert werden, zum anderen kommt es zu einer direkten Umweltentlastung durch die Reduzierung der Ammoniumfracht in Abwässern.

## 2.2 Innovativer Ansatz

Ein Verfahren, das die Intention eines produktintegrierten Umweltschutzes und die EU-Wasserrahmenrichtlinie besonders empfehlen, ist der im nachfolgenden beschriebene Ionenaustauschreaktor mit nachgeschalteter Regenerationsanlage (Abb. 2.1 und Abb. 2.3).

Hierbei wird ein geeigneter Versuchsreaktor (im Schwebebettverfahren) mit Ionenaustauschermaterial befüllt und mit Ammonium haltigen Abwasser beaufschlagt, so dass es zu einem Austauschprozess kommt, bei dem der Ionenaustauscher, aufgrund seiner höheren Selektivität gegenüber  $\text{NH}_4$ , Ammoniumionen aus dem Abwasser gegen Natriumionen aus dem eigenen Kristallgitter ersetzt. Der beladene Ionenaustauscher wird dann kontinuierlich durch unbeladenes Material ersetzt. Ionenaustauschermaterial wird bei diesem Prozess also nicht verbraucht, sondern kann im Anschluss mit geeigneten Regenerationsflüssigkeiten/-verfahren aufbereitet und mit einem geringen Teil an frischem Zeolith, um die gegebenen Verluste zu ersetzen, wiederverwendet werden (Abb. 2.2).

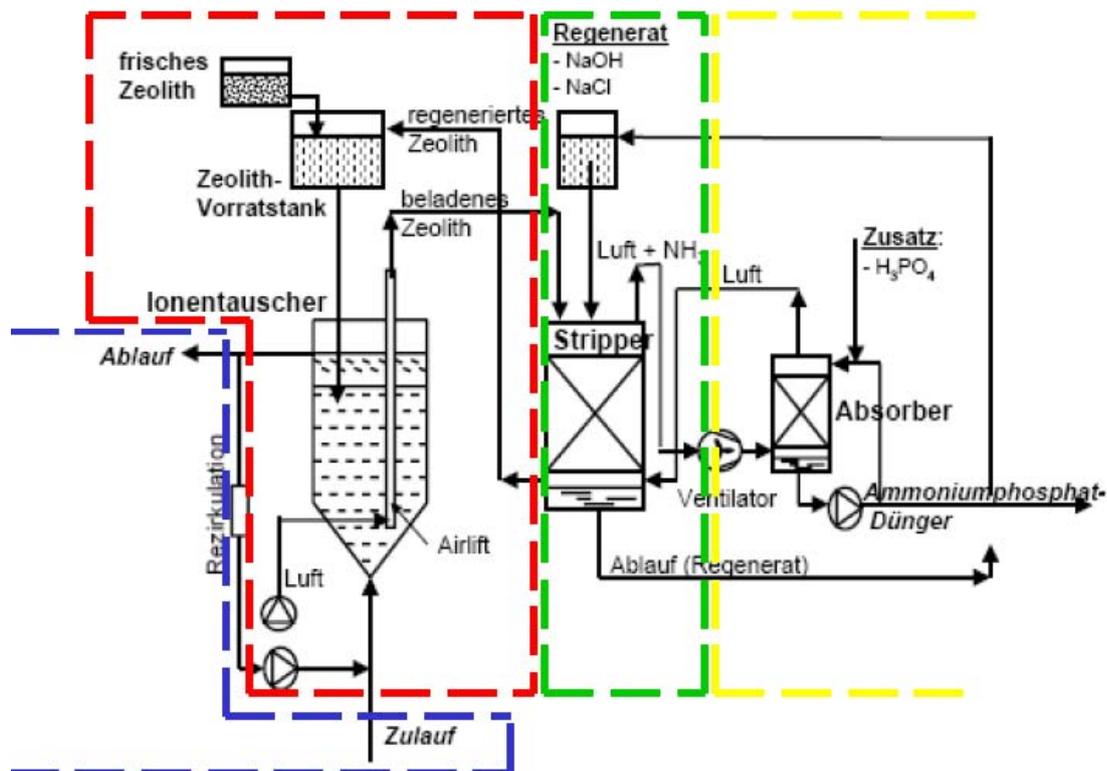


Abb. 2.2: Darstellung der Stoffströme und Kreisläufe in einem Fließschema des Verfahrenskonzeptes einer Anlage zur Behandlung Ammonium belasteter Grund- und Abwässer

Eine verfahrenstechnische Schwierigkeit ergibt sich aus der stark begrenzten Aufnahmekapazität von Zeolith für Ammonium. Im Allgemeinen wurde mit Beladungskapazitäten von ca. 1,5 – 2,5 mg  $\text{NH}_4\text{-N/g}$  Zeolith gerechnet (z.B. OLDENBURG, 1999). Folglich wäre das Verfahren aufgrund der sich hieraus

ergebenden Größe der Reaktoren oder kurzen Austauschintervallen des Zeoliths nicht von technischer Bedeutung.

Um diese Problematik zu umgehen, ist im vorgeschlagenen Konzept eine aktive Verfahrenführung des Zeoliths vorgesehen, Das heißt, dass der Ionenaustauscher lediglich als „Transportmedium“ für Ammonium genutzt wird. Der im Reaktor mit Ammonium beladene Zeolith wird mittels eines Lufthebers (Abb. 2.4) kontinuierlich dem System entnommen und zur Regeneration überführt. Die Hebewirkung entsteht durch das unterschiedliche spezifische Gewicht des den Heber umgebenden Wassers und des Wasser-Luft-Gemisches im Heber (z.B. INGERLE, 2006).

Um eine höhere Prozessstabilität zu gewährleisten wird der Reaktor als expandiertes Bett (30% Bettexpansion) betrieben. Ein expandiertes Bett erleichtert den Einsatz eines Lufthebers deutlich. Die „Verstopfungsgefahr“ des Lufthebers bei Betriebsstop wird hierdurch ausgeschlossen und eine ausreichende Grenzschichternewerung wird so sichergestellt. Darüber hinaus ist so keine Rückspülung des Reaktorbettes notwendig.

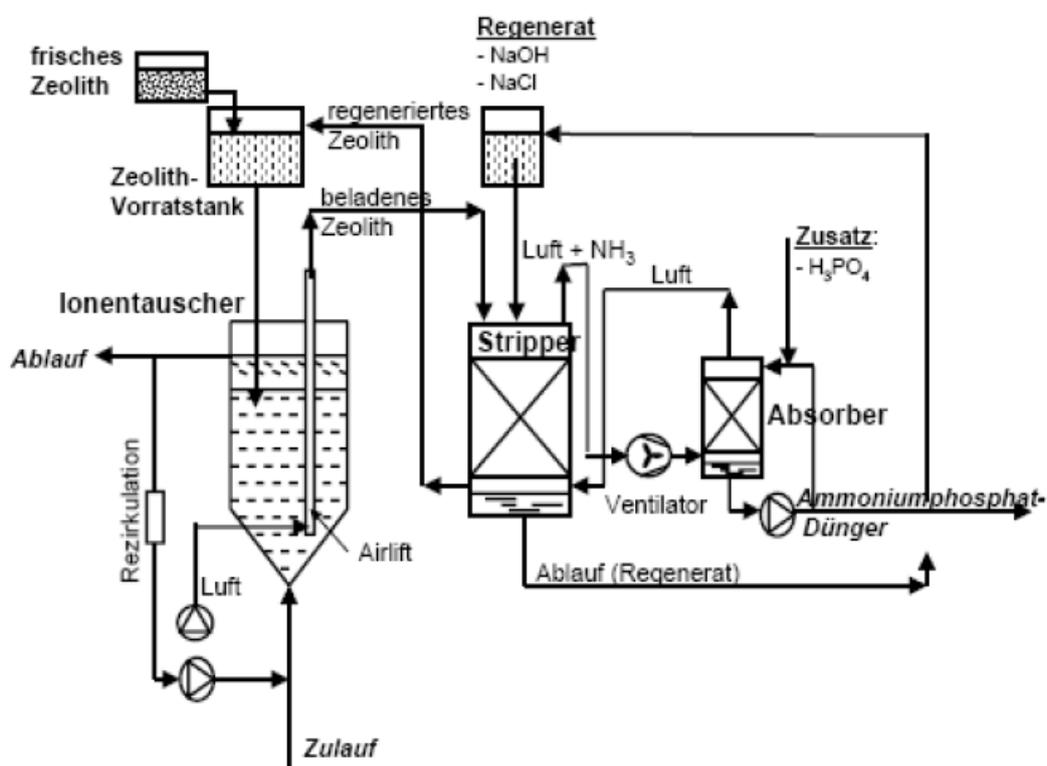


Abb. 2.3: Fließschema des Verfahrens zur Behandlung von Ammonium belasteter Grund- und Abwässer

Das entnommene Zeolith kann kontinuierlich dem Regenerationsschritt zugeführt werden. Da Ammoniumaufnahme sowie anschließende Abgabe im Regenerationsschritt ein kontinuierlicher Prozess sind, ist es nicht notwendig die Kapazität des Ionenaustauschers vollständig zu nutzen, um ökonomisch zu arbeiten. Voraussetzung für diese Verfahrensführung ist es allerdings, den Schritt der Ammoniumaufnahme mit dem Regenerationsschritt (Ammoniumabgabe) zeitlich zu synchronisieren, um das Aufstauen von beladenen Zeolith im Regenerationsschritt oder das Fehlen von „frischen“ Zeolith im Reaktor zu verhindern.

Im Regenerationsschritt sollen ebenfalls innovative Ansätze verfolgt werden. Stand der Technik ist zur Zeit die Regeneration des Zeoliths mittels NaCl oder mittels Alkalisierung auf pH-Werte größer zehn. Eine speziell für diesen Fall neu entwickelte thermische Regeneration des Zeoliths mit Wasserdampf zeigt sich als vielversprechende Alternative.

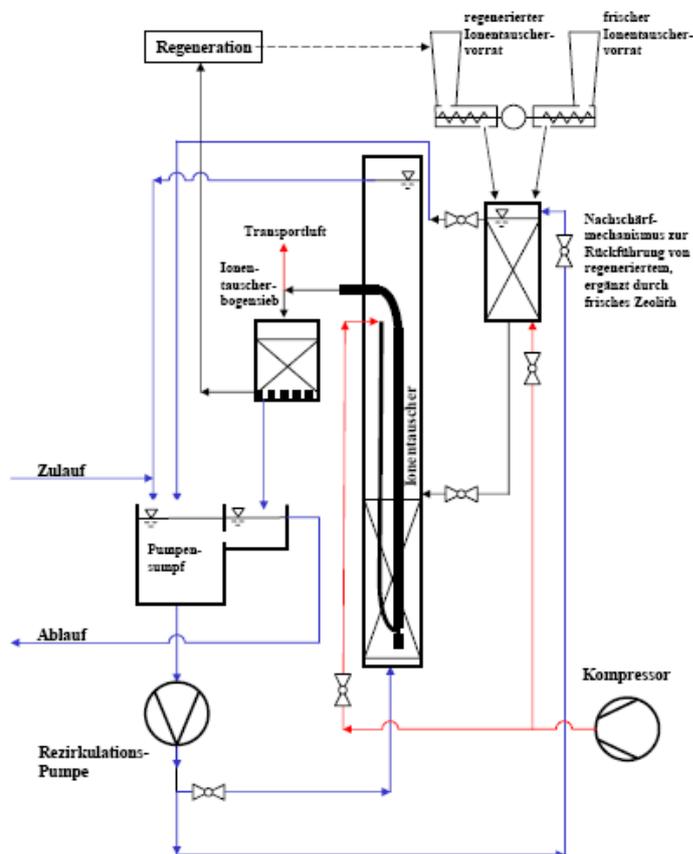


Abb. 2.4: schematische Verfahrensdarstellung des kontinuierlich betriebenen Ionenaustauschers

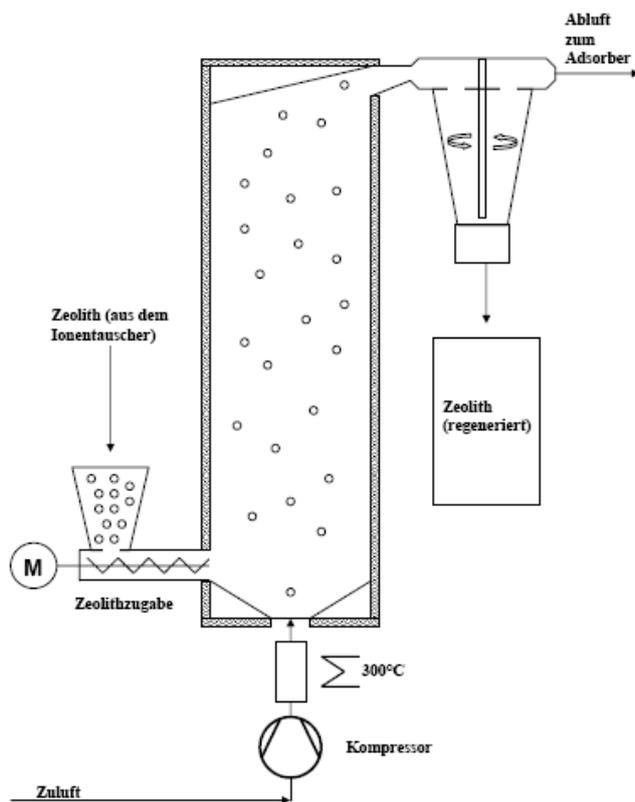


Abb. 2.5: schematische Verfahrensdarstellung einer Regenerationsstripers

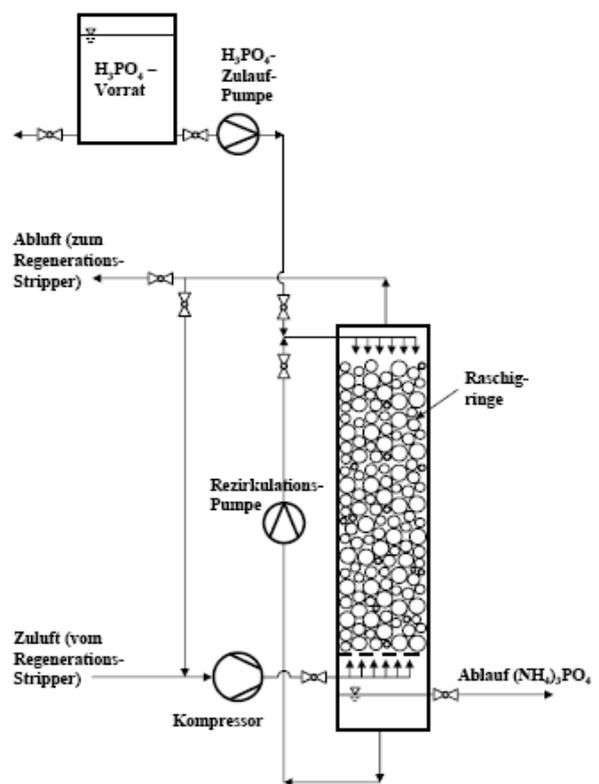


Abb. 2.6: schematische Verfahrensdarstellung eines Ammonium-Absorbers

Eine physikalisch-chemische Stickstoffelimination mittels des hier vorgestellten Ionenaustauschern bietet so den Vorteil, dass nicht nur der Ammoniumgehalt des Abwassers reduziert wird, sondern dass der Ammoniumstickstoff über einen weiteren Regenerationsschritt wieder gewonnen und dabei im nachgeschalteten Ammonium-Absorber (Abb. 2.6) in hochwertigen Dünger umgewandelt wird. Die außergewöhnliche Verfahrenskombination aus Elimination und Rückgewinnung, wie sie bisher nur in der Abfallwirtschaft angewendet wurde, verspricht daher neben einer direkten Umweltentlastung auch eine Energieersparnis aufgrund der Reduzierung des Düngemittelverbrauchs.

### 3 Arbeitsprogramm

Entsprechend den Zielvorgaben wurden folgende Arbeiten geplant:

- 3.1 Auswahl geeigneter, handelsüblicher Ionenaustauschermaterialien zur Adsorption von Ammonium aus Grund- und Abwässern unter Berücksichtigung physikalisch-chemischer Parameter der eingesetzten Ionentauscher.
- 3.2 Entwicklung einer Pilotanlage im Labormaßstab zur Ermittlung der optimalen Auslegungsparameter und zu Durchführung von Labor- und Dauerversuchen, sowie zur Ermittlung wichtiger Kenngrößen der Belastbarkeit, zur erreichbaren Standzeit und zur Auswirkung von Störfällen.
- 3.3 Entwicklung und Konstruktion mehrerer alternativer Regenerationsverfahren zur Extraktion mit Ammonium beladener Ionenaustauscher mit besonderem Augenmerk auf die thermische Regeneration.
- 3.4 Optimierung der Regenerationsparameter
  - Regenerationszeit
  - Temperatur
  - Thermische Leistung
- 3.5 Bau und Untersuchung eines Pilotreaktors zur Ammonium-Absorption aus der Ionenaustauscher-Regeneration zur Herstellung hochwertiger technischer Düngemittel, sowie Ermittlung wichtiger Kenngrößen zur Belastbarkeit, zur erreichbaren Standzeit und zur Prozess- bzw. Erfolgskontrolle.

## **4 Material und Methoden**

### ***4.1 Beschreibung der Ionentauscher und ihrer Eigenschaften***

#### **4.1.1 Zeolithe**

##### **4.1.1.1 Aufbau**

Zeolithe werden allgemein als kristalline, hydratisierte Alumosilikate der Alkali- und Erdalkali-Elemente definiert. Es sind Gerüstsilikate (Tektosilikate), deren dreidimensionale Gitterstrukturen aus Silizium-Sauerstoff-Tetraedern aufgebaut sind, wobei das Silizium zu einem bestimmten Anteil durch Aluminium ersetzt ist, so dass das Gitter eine permanente negative Ladung erhält. Die Tetraeder sind so verknüpft, dass jeweils zwei Tetraeder ein Sauerstoffatom teilen, was zu einem Gesamtverhältnis (Si, Al):O = 0,5 führt. Die Zeolithkristalle sind von dichten Netzwerken aus Käfigen und Tunneln (Mikroporen) durchzogen, deren Durchmesser bei Bruchteilen eines Nanometers liegen, die aber bis zu der Hälfte des Rauminhaltes eines Zeolithkristalls einnehmen können. Innerhalb dieser Hohlräume sind Wassermoleküle sowie gitterfremde Kationen eingelagert, wobei letztere die Ladungsgleichgewichte kompensieren, welche durch die isomorphe Substitution von Silizium durch Aluminium erzeugt werden.

Zur Interpretation der Ionenaustauschprozesse in den Mikroporen der Zeolithe ist ein Verständnis der strukturellen Beschaffenheit dieser Minerale notwendig. Die Gitterstrukturen der Zeolithkristalle können in primäre und sekundäre Bausteine zerlegt werden. Die primären Baueinheiten sind die Silizium-Sauerstoff-Tetraeder, während sich die sekundären Baueinheiten aus definierten Verknüpfungen einer kleinen Anzahl dieser Tetraeder ergeben, aus denen sich alle Zeolithstrukturen ableiten lassen. Diese sekundären Baueinheiten sind im Zeolithkristall zu unendlichen dreidimensionalen Gittern verknüpft und geben so den Tunneln und Käfigen im Zeolithkristall ihre Form. Innerhalb dieser Kammern befinden sich die Plätze für die Gitterfremden (austauschbaren) Kationen und Wassermoleküle.

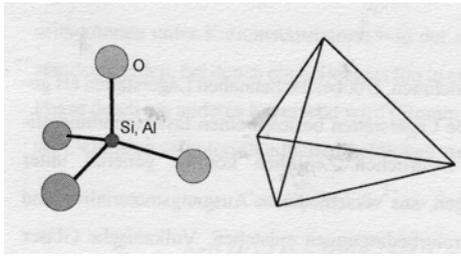


Abb. 4.1: Als primäre Baueinheit des Zeolith-Kristallgitters werden die Silizium-Sauerstoff-Tetraeder betrachtet, die jeweils über alle Endpunkte mit anderen Tetraedern verknüpft sind. Das Silizium ist zu einem spezifischen Anteil durch Aluminium ersetzt (Abbildung aus JACOBS, 2003).

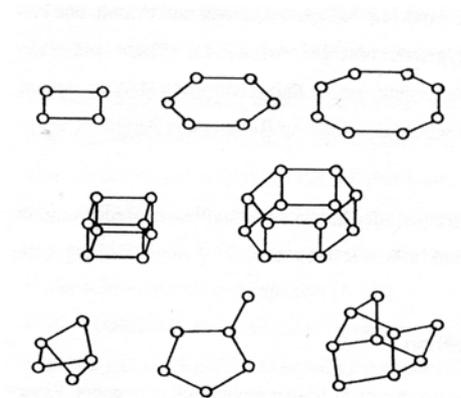


Abb. 4.2: Als sekundäre Baueinheiten der Zeolithgitter treten auf: 4-Ring, 6-Ring, 8-Ring, doppelter 4-Ring, doppelter 6-Ring, 4-1-Einheit, 5-1-Einheit und 4-4-1-Einheit. In der Abbildung sind die Zentralatome der Tetraeder als Kugeln dargestellt und die Sauerstoffbrücken als Linien (nach DYER, 1991).

#### 4.1.1.2 Klinoptilolith

Klinoptilolith ist eines der häufigsten Zeolithminerale und weist eine große Ähnlichkeit mit dem Zeolithmaterial Heulandit auf. Nach MUMPTON (1969) lässt sich Klinoptilolith von strukturgleichen Heulandit durch seine thermische Beständigkeit unterscheiden, während BOLES (1972) als Unterscheidungsmerkmal das Si:Al-Verhältnis anführt, dass bei Klinoptilolith  $>4$  und bei Heulandit  $<4$  sei. Als Summenformel geben GOTTARDI & GALI (1985)  $(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  an.

Das Kristallgitter des Klinoptiloliths wird von zwei Typen von Gängen durchzogen, die parallel verlaufen. Es liegen ebenfalls zwei unterschiedliche Kationen-Plätze vor, von denen sich jeweils einer in einem der beiden Gänge befindet. Die gebundenen, austauschbaren Kationen sind in beiden Fällen nur mit einem Gitter-Sauerstoff koordiniert und ansonsten von einer Hydrathülle umgeben. Es gibt jedoch

Untersuchungen, die in natürlichem Klinoptiloith weitere Austauschplätze aufzeigen (ALBERTI, 1975 oder KOYAMA & TAKEUCHI, 1977).

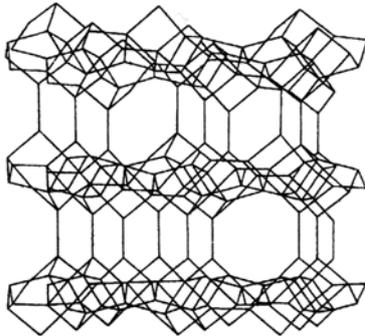


Abb. 4.3: Struktur von Klinoptiloith (KALLO, 1992)

## 4.1.2 Grundlagen Ionenaustausch

### 4.1.2.1 Mechanismus des Ionenaustausches

Der Ionenaustausch beschreibt einen chemisch-physikalischen Prozess, bei dem ein Austauschprozess von Ionen gleicher Ladung von einer festen in eine flüssige Phase bzw. umgekehrt stattfindet (MONTGOMERY, 1985).

Für einen Kationenaustauscher, bestehend aus einer beliebigen Matrix und einer Ankergruppe mit  $n$  negativen Ladungen, der  $R^{-n}$  genannt wird, und einem einwertigen Gegenion  $B^{+}$ , lässt sich ein Ionenaustauschprozess mit dem  $n$ -wertigen Kation  $Me^{n+}$  und dem Coion  $X^{-}$  folgendermaßen formulieren:

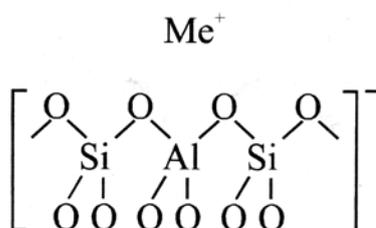
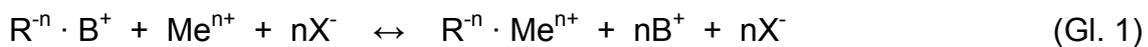


Abb. 4.4: Chemisch Zusammensetzung von Zeolith (nach KALLO, 1992).  
mit  $Me^{+} = K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$ .

#### 4.1.2.2 Kinetik des Ionenaustausches

1. Die Geschwindigkeit des Ionenaustauschprozesses wird durch einen oder mehreren der folgenden Prozessschritte gesteuert, hierbei spielen Diffusionsvorgänge eine bedeutende Rolle (MONTGOMERY, 1985).
2. Transport (Diffusion) des auszutauschenden Ions von der Flüssigkeit an die Oberfläche des Ionenaustauscherpartikels.
3. Transport durch die Grenzschicht, die das Ionenaustauscherpartikel umgibt (Film- oder Gel-diffusion).
4. Transport des auszutauschenden Ions innerhalb der Poren des Ionenaustauschers (Poren- oder Partikeldiffusion).
5. Austauschreaktion an der Phasengrenze flüssig/fest.

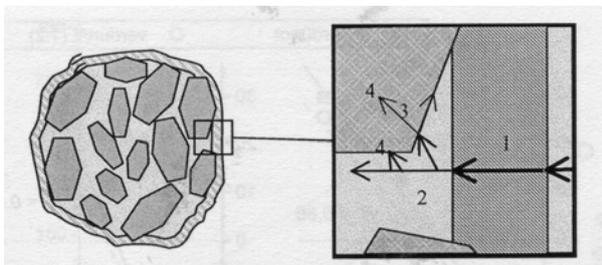


Abb. 4.5: Die Sorption eines Kations aus der Lösung in einem Zeolith Kristall umfasst verschiedene Transport- und Reaktionsschritte: (1) die Filmdiffusion, die Porendiffusion in (2) Makroporen und (3) Mikroporen sowie die eigentliche Austauschreaktion mit einem Kation an einem Austauschplatz der inneren oder der äußeren Kristalloberflächen (Abbildung aus JACOBS, 2003).

Geschwindigkeitsbestimmend ist in der Regel nicht der eigentliche Ionenaustauschprozess an die Phasengrenzfläche des Ionenaustauschers sondern einer der Transportprozesse infolge Diffusion – entweder Film- oder Porendiffusion oder deren Kombination.

Generell gilt, dass die Filmdiffusion bei kleinen Partikeldurchmessern, geringen Konzentrationen und geringen Geschwindigkeiten zwischen

Ionenaustauscherpartikeln und die Porendiffusion bei großen Partikeln und hohen Konzentrationen im Ionenaustauscher nahe der Gleichgewichtskonzentration die Reaktionsbestimmenden Schritte des Ionenaustauschprozess sind. ANDERSON (1988) nennt einen Konzentrationsbereich für einwertige Lösungen von 0,1 mol/L bis 1,0 mol/L, bei dem ein Übergang des Reaktionsbestimmenden Schritts von der Film- zur Porendiffusion stattfindet. Im Abwasser wird daher in der Regel die Porendiffusion als der Geschwindigkeitsbestimmende Prozessschritt angesehen.

Die Partikelgröße des Zeoliths beeinflusst das Aufnahmeverhalten des Zeoliths. Kleinere Partikeldurchmesser weisen eine höher Kapazität auf (HLAVAY et al., 1982 und JORGENSEN et al., 1976). Dieses kann auf die größere spezifische Oberfläche und die damit verbundene bessere Diffusion der Kationen in das Porensystem zurückgeführt werden.

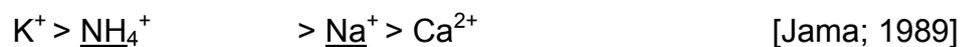
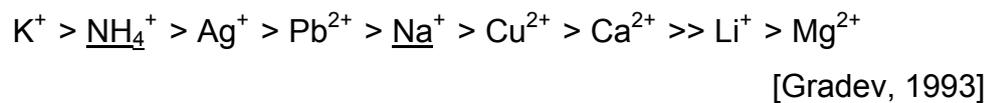
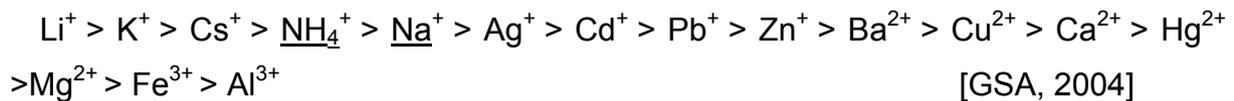
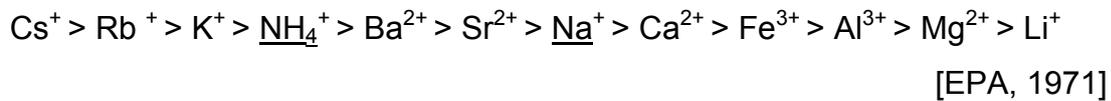
#### **4.1.2.3 Regeneration**

Die chemische Regeneration bedeutet in der Regel die Umkehr der Beladungsreaktion, die, bedingt durch die Selektivität, nur bei hohen Konzentrationen des zur Regeneration eingesetzten Ions ablaufen kann (z.B. OLDENBURG, 1999).

Dem Einfluss des pH-Wertes kommt insbesondere bei der Ammoniumelimination eine besondere Bedeutung zu. Optimale Bedingungen für den Ionenaustausch treten in dem Bereich pH 4-8 auf (KOON & KAUFMANN, 1975). Im höheren pH-Wertebereich verbessert sich die Diffusion der Ammoniumionen in das Zeolithgerüst, da diese infolge der Dissoziation zu Ammoniakmolekülen mit kleineren Durchmesser umgewandelt werden. Überlagert wird dieser Effekt durch die höheren Konzentrationen des mit dem  $\text{OH}^-$  assoziiertem Kations und der damit verbundenen Gesamtkonzentration, die die Selektivität des Zeoliths gegenüber Ammonium verringert.

Eine Überführung des Klinoptiloiths, in dessen natürlicher Form die Austauschplätze mit verschiedenen Kationen verschiedener Valenz belegt sind, durch Vorbehandlung in eine monokationische Form verbessert das Aufnahmeverhalten für Ammonium erheblich. Entsprechend der Selektivität ist die Konditionierung und Überführung in die Natrium-Form die für die Ammoniumaufnahme günstigste Klinoptiloithform. So kann die Kationenaustauschkapazität des Klinoptiloiths in der Natrium-Form 10-17 %

über der Austauschkapazität der natürlichen Form liegen (MURPHY et al., 1976, GRADEV et al., 1993).



Die oben aufgeführten Selektivitätskoeffizienten bestätigen die in den Selektivitätsreihen ausgedrückten Präferenzen. Während die Ergebnisse von Ames aus binären Gemischen resultieren, wurden die Versuche der EPA mit gereinigtem, kommunalen Abwasser erzielt.

Selektivitätskoeffizienten sind keine Konstanten, sondern abhängig von den Kationen Konzentrationen der flüssigen Phase; der Selektivitätskoeffizient nimmt mit steigendem Verhältnis des konkurrierenden Ionen zu Ammonium ab [Ames, 1964, Semmens et al., 1978]. Das Austauschverhalten wird von der Abwasserzusammensetzung beeinflusst, die Ammoniumaufnahme reduziert sich mit steigender Kationenstärke infolge des höheren Konzentrationsgradienten zu Gunsten der Aufnahme anderer Kationen. Dies Aussage steht im Gegensatz zu früheren Untersuchenden, nach deren die Gleichgewichtsbedingungen in einem System

verschiedener Kationen für jedes Kationenpaar unabhängig von der Kationenkonzentration ist [Ames, 1964].

Die Partikelgröße des Zeoliths beeinflusst das Aufnahmeverhalten des Zeoliths. Kleinere Partikeldurchmesser weisen eine höhere Kapazität auf [Hlavay et al., 1982; Jørgensen et al., 1976], dieses kann auf die größere spezifische Oberfläche und die damit verbundene besseren Diffusion der Kationen in das Porensystem zurückgeführt werden.

Eine Überführung des Klinoptilolith, in dessen natürlicher Form die Austauschplätze mit verschiedenen Kationen unterschiedlicher Valenz belegt sind, durch Vorbehandlung in eine monokationische Form, verbessert das Aufnahmeverhalten für Ammonium erheblich. Entsprechen der Selektivitätsreihe ist die Konditionierung und Überführung in die Natrium-Form die für die Ammoniumaufnahme günstigste Klinoptilolithform. So kann die Kationenaustauschkapazität des Klinoptiloliths in der Natrium-Form 10 bis 17 % über der Austauschkapazität der natürlichen Form liegen [Murphy et al., 1976; Gradev et al., 1993]. Die Herstellung einer rein monokationischen Form ist allerdings nicht möglich, es verbleibt ein Restgehalt der anderen Kationen; so sinkt der Kaliumgehalt bei Herstellung der Natriumform von 4,5 Gew.-% auf 3,0 Gew.-% [Semmens et al., 1988]. Während in einigen Untersuchungen festgestellt wurde, dass Ammonium- und Natriumionen Zugang zu allen Austauschplätzen haben und somit durch die Belegung mit Ammoniumionen die theoretisch maximale Austauschkapazität erreicht werden kann [EPA, 1971; Czárán et al., 1988], stellten andere Autoren fest, dass mit Ammoniumionen der maximale Austausch nicht möglich ist [Townsend et al., 1984; Loizidou et al., 1987]. So konnte in diesen Versuchen Ammonium in den folgenden monokationischen Formen nur einen Teil des maximal möglichen Austauschs erreichen: 50% bei K-Klinoptilolith, 64% bei Ca-Klinoptilolith und 68% bei Na-Klinoptilolith. Neben dem bereits beschriebenen Molekularsiebeffekt können hierfür sterische Effekte verantwortlich sein, d.h. bevor ein hundertprozentiger Austausch erreicht ist, werden intrakristalline Öffnungen versperrt [Jama et al., 1989].

Für die Natriumform des Klinoptiolith (Na-Cl) lässt sich somit analog zu Gleichung (2 u. 3) die Ammoniumaufnahme und die Regeneration darstellen:



Bei der Ermittlung maximaler Austauschkapazität muss zwischen der Beladung im Batch-Verfahren (statischer Betrieb) und der Beladung in der durchströmten Säule (dynamischer Betrieb) unterschieden werden. Austauschkapazitäten und die oben beschriebenen Eigenschaften des Ionenaustauschs von Zeolith sind für die beiden Beladungsarten in Tab. 1 dargestellt; die maximale Kationenaustauschkapazität liegt je nach Herkunft in der Größenordnung von 1,8 bis 2,3 meq/g. Diese maximalen Austauschkapazitäten können erst nach mehreren Austauschzyklen durch Beladung und anschließende Regeneration festgestellt werden [Semmens et al., 1976; Czárán et al., 1988]. Die auf der Basis des Aluminiumgehalt berechnete Kationenaustauschkapazität kann daher in der Praxis allerdings nicht erreicht werden. [Haralambous et al., 1992].

Geschwindigkeitsbestimmend bei dem Austausch ist dabei die Diffusion innerhalb der Partikel (Porendiffusion). Basierend auf der Erkenntnis, dass in einem Multikomponentensystem das Gleichgewicht für jedes Kationen paar unabhängig von den Anderen ist [Ames, 1964; 1967] und dass die aus statischen Beladungsversuchen gewonnenen Daten eine gute Abschätzung der Aufnahmekapazität über einen breiten Konzentrationsbereich darstellen [McLaren et al., 1973] kann der Ionenaustausch in einer gepackten Säule durch ein Modell hinreichend dargestellt werden [Semmens et al., 1978]. Jørgensen stellte durch vergleichende Versuche fest, dass bei geringen Konzentrationen der Gegenionen ein reiner Ionenaustausch und bei höheren Konzentrationen eine zusätzliche Adsorption an den Zeolith stattfindet [Jørgensen et al., 1976]. Die auf der Basis von Laborwerten ermittelte Freundlich-Isotherme ist die Grundlage einer Bemessung von Ionenaustauschersäulen zur Ammoniumelimination [Halling-Sørensen et al., 1993].

Anionen werden von herkömmlichen Zeolithen nicht aufgenommen; lediglich durch Modifikation des Zeolithgerüst, z.B. durch Einbindung von Aluminium-Phosphatgruppen, kann eine Anionenaufnahme erreicht werden. [Cerjan-Stefanovic et al., 1992]. Durch Modifikation des Zeolithgerüsts bzw. die Herstellung anderer Zeolithformen kann auch eine Aufnahme organischer Stoffe ermöglicht werden [Gao et al., 1991].

#### **4.1.3 Technische Anwendung von Ionentauschern zur N-Elimination**

In der Industrie werden Ionenaustauscher größtenteils für die Wasserbehandlung verwendet. Sie spielen eine große Rolle bei der Enthärtung von Wasser. Hierunter versteht man den Austausch von Härte bildenden Ionen wie  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  gegen  $\text{Na}^+$ , insbesondere bei Kreislaufsystemen. Hierbei werden oft saure Kationen- und Anionenaustauscher in Reihe geschaltet.

Klassischer Einsatzfall der Ionenaustauschertechnik ist die Enthärtung und Demineralisierung von Rohwasser bei der Trinkwasser- oder Prozesswasseraufbereitung in der Industrieabwasserreinigung.

Ionenaustauscher finden weiterhin bei der Schwermetallentfernung in Kreislaufanlagen der Galvanotechnik, der Entfernung von Metallionen in der chemischen Industrie, und im Bergbau sowie bei der Beseitigung radioaktiver Abwasserinhaltsstoffe (Entfernung radioaktiven Cäsiums und Strontiums aus Abwässern nuklearer Einrichtungen) Anwendung.

Ionenaustauscher sind auch bedeutsam als Katalysatoren bei säure- oder basenkatalysierten Reaktionen (Veresterungen, Esterverseifungen, Hydrolysen usw.). Es gibt auch flüssige Ionenaustauscher, bestehend i. d. R. aus Phosphorsäuren bzw. primären, sekundären oder tertiären Aminen mit  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Kohlenstoffketten.

Ionenaustauscher werden auch in ionenselektiven Messsonden verwendet und in der Form von speziellen Membranen besitzen sie die Fähigkeit, unter dem Einfluss entsprechender Potentialdifferenzen entweder nur für Kationen oder nur für Anionen durchlässig zu sein (permselektive Membranen, z. B. bei der Elektrodialyse).

In der kommunalen Abwassertechnik ist der Einsatz synthetischer, organischer Ionenaustauscher aufgrund der hohen Investitionskosten für das

Ionenaustauscherharzmaterial und den hohen Regenerationskosten eher selten anzutreffen.

Zur Wiederverwendung eines Kläranlagenablaufs als Brauchwasser nach Elimination der Nährstoffe und der schwer abbaubaren organischen Verbindungen und der Entfärbung mittels eines Anionenaustauschers wurde schon in den sechziger Jahren in den USA Versuche durchgeführt [Eliasson et al., 1965].

Die Ergebnisse aus Versuchen auf einer kommunalen Kläranlage, deren mechanisch-biologischer Stufe eine Adsorptionsstufe aus einem makroporösen Adsorperharz nachgeschaltet wurde, erbrachte Eliminationsleistungen von 99% des BSB<sub>5</sub>, 95 % des CSB und 95% des TOC. Zum Rückhalt von Schwebestoffen muss der Adsorptionsstufe immer eine Filtration vorgeschaltet werden. Für den Ablauf einer solchen Adsorptionsstufe ist nach einer anschließenden Entkeimung eine Wiederverwendung des Abwassers möglich [Slomka, 1982]. Eine Kombination von Fällung mit nachgeschalteter Ionenaustausch. Und Adsorptionsstufe mit verschiedenen anorganischen Ionenaustauschern wurden von Jørgensen [1975] untersucht. Eine Anlage mit Fällung und zwei Ionenaustauschern ist nach Literaturangaben in Dänemark in Betrieb [Jørgensen, 1978]

Oldenburg [Oldenburg, 1999] untersuchte den Einbau von Zeolith in Festbettreaktoren bzw. Filtrationsanlagen zur Dämpfung von Ammoniumspitzen im Zulauf. Dabei stellte sich heraus, dass diese Maßnahme zu einer Verbesserung der Gesamtstickstoffelimination führte. Die Zeolithschicht im Festbett wirkte bei Konzentrationsstößen als Ammoniumpuffer, der während der Stoßbelastung Ammonium aufnahm und dieses in Zeiten geringerer Belastung wieder abgab. Aufgrund des daraus resultierenden gleichmäßigen Nährstoffangebots hielt sich die mikrobielle Abbauleistung auf einem gleichmäßig hohen Niveau, da das Ammonium den Mikroorganismen, unabhängig von der Zulaufkonzentration, immer gleichmäßig zur Verfügung stand und nitrifiziert werden konnte. Dies trug wesentlich zur Verbesserung der Gesamtleistung des Systems bei. Eine Beeinträchtigung des Zeoliths durch die mikrobielle Besiedelung konnte dabei nicht festgestellt werden.

Fazit dieser Untersuchungen war, dass durch den Einsatz von Zeolith in Festbettreaktoren ein Durchschlagen von Ammoniumstoßbelastungen vermieden und die Gesamteliminationsleistung erheblich gesteigert werden konnte. So war es möglich, die Reaktoren kleiner auszulegen, da sie bei besserer Abbauleistung,

besserer Auslastung und stabilerer Biozönose nicht mehr auf die Spitzenbelastungen ausgelegt werden mussten.

Muntisov [aus WWEE, 2003] berichtet von zwei australischen Kläranlagen, in denen mittels magnetischer Ionenaustauscherharze die Anforderungen der EPA zur Reduzierung des DOC-Gehalts deutlich unterschritten werden konnten. Dieser MIEX<sup>®</sup> (Magnetic Ion Exchange) genannten Kunstharz-Ionenaustauscher war gezielt designed worden, um TOC zu entfernen und bei geringer Turbulenz leicht entfernen zu werden. Dies konnte erreicht werden, indem man kleine magnetische Partikel in die Struktur des Harzes integrierte, die beim Ausbleiben der Vermischungsturbulenz zu einer Agglomeration der Partikel zu großen Flocken und zum Absinken derselben führte. Aufgrund der geringen Größe (ca. 180 µm) des Ionenaustauschers konnten die MIEX-Perlen sehr einfach aus einem Vorratstank dem Rohabwasser zugemischt werden und reduzierten dort den TOC um mehr als 60%.

Mit dem selben Austauscherharz wurden nach einer Erweiterung um die entsprechenden Anlagenteile einer Kläranlage in Palm Springs, Florida [Hammann, Bourke und Topham, 2004] über 70% des gelösten organischen Kohlenstoffs sowie die Trübung des Abwassers um über 95% reduziert. Auch hier agglomerierten die Harzperlen im Absetzbecken mithilfe ihrer magnetischen Eigenschaft und konnten leicht abgezogen und zum erneuten Gebrauch aufbereitet werden. Hier zeigte sich auch die Kosteneffizienz und die Umweltverträglichkeit dieses neuen Verfahrens. Da es kaum zu Verlusten beim Material des Ionenaustauschers kam und da der Verbrauch an Chemikalien für eine weitergehende Behandlung sank, reduzierten sich auch die laufenden Kosten und der Gehalt an Abfallprodukten aus der chemischen Abwasserbehandlung (DBP).

#### **4.1.4 von uns untersuchte Ionentauscher**

Es wurde für Versuche die Zeolithmineralform Klinoptiloith von unterschiedlichen Anbieter eingesetzt. Der Klinoptiloith lag in unterschiedlichen Fraktionen vor, die den Bereich von 0,2-5 mm überstrichen. Des Weiteren wurde stellvertretend für kationische Ionentauscherharze ein synthetischer Zeolith untersucht.

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht der untersuchten Materialien sowie ihrer physikalischen Parameter wie sie seitens der Anbieter angegeben wurden.

Tab. 4.11: Allgemeine Angaben zu den verwendeten Zeolithen:

Anbieter	Zeolith	Spezifische innere Oberfläche	Spezifische äußere Oberfläche	Spezifisches Gewicht	Schüttdichte
		[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /g]	[g/ cm <sup>3</sup> ]	[g/ cm <sup>3</sup> ]
Fa. Zeocem	Klinoptiloith	400-600	35-45	2,2-2,5	0,821 (0,5-1mm)
					0,814 (1-2,5 mm)
Fa. Zeobon	Klinoptiloith	350	35	2,2-2,4	-
Fa. Zeolith Deutschland	Klinoptiloith	360	-	2,4	0,7
Fa. Süd-Chemie	synth. Zeolith	-	-	-	0,65 (1mm)



Abb.4.6: von links nach rechts: Klinoptiloith (Fa. Zeocem) in den Fraktionen 0,2-0,5mm, 0,5-1mm, 2,5-5 mm und synthetischer Zeolith (Fa. Süd-Chemie) der Fraktion 1,5mm.

## **4.2 Beschreibung der Versuchsanlagen**

### **4.2.1 Versuchsanlage zur Differenzierung zwischen Festbett und expandiertem Bett**

Der Reaktor bestand aus einem vertikal aufgestellten, durchsichtigen Plexiglasrohr mit einem Innendurchmesser von 4,2 cm, einer Pumpe (Typ: Verder Model 2035 Manual) und einem 20,0 Liter fassenden Pumpenvorrat (Abb. 4.7). Dieser wurde mit Wasser befüllt und eine Zeolithschüttung (Korngröße 0,5 – 1,0 mm) mit 50 cm Ausgangshöhe eingefüllt. Im unteren Teil des Rohres wurde ein feines Gazesieb eingeklebt, mit dem das Zeolith im Reaktor zurückgehalten wurde.

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurden zunächst die Feinstaubanteile ausgespült, so dass nur die fraktionierten Körner beobachtet werden konnten.

Gemessen wurde von Unterkante Rohr (Gazesieb) bis Oberkante Zeolithbett (expandiert / nicht expandiert = Festbett). Gemessen wurde mit einem aufgeklebten Papiermaßband bis auf den Millimeter genau.

Die Pumpeinstellung wurde dabei langsam hochgefahren, bis ca. 30% Bettexpansion erreicht wurden. Die Zeolithsäule wurde dann mit Ammonium-Standardlösung beaufschlagt und die Kinetik der Aufnahme von Ammonium an Zeolith gemessen.

Die Säule wurde im „Batchbetrieb“ gefahren, d.h. der Auslauf der Säule wurde vollständig in den Vorratstank rezirkuliert. Als Folge der Rezirkulation kam es zu einer stetigen Abnahme der Ammoniumkonzentration im Vorratstank.

Das Fließschema des Versuchsaufbaus ist in Abb. 4.7 dargestellt. Die so ermittelten Werte wurden mit den Werten aus Versuchen verglichen, bei denen aufgrund deutlich geringerer Aufstromgeschwindigkeit keine Bettexpansion zustande kommen konnte.

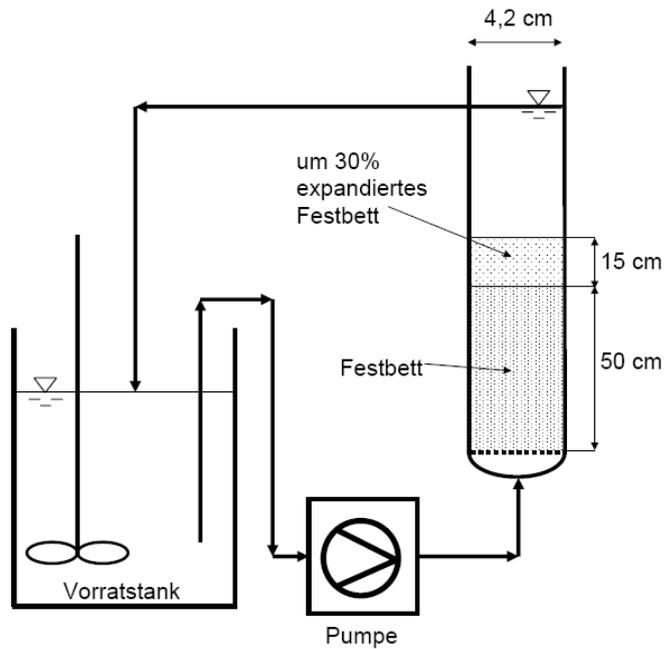


Abb. 4.7: Schema der Laboranlage und Foto der expandierten Zeolithschüttung

#### 4.2.2 Versuchsanlage zur Dimensionierung des Zeolithbedarfs beim Scale-Up und zur Ermittlung der idealen Zeolithkorngröße

Die Versuchsanlage bestand aus einem durchsichtigen Plexiglasrohr mit einem Innendurchmesser von 2,2 cm, einer Pumpe (Typ: Verder Model 2035 Manual) und einem 20,0 Liter fassenden Pumpenvorrat ([Abb. 4.8](#) und [Abb. 4.9](#)). Die Anlage wurden mit Wasser befüllt und eine Zeolithschüttung mit 50 cm Ausgangshöhe eingefüllt.

Gemessen wurde von Unterkante Rohr (Höhe Gazeinlage zum Zeolithrückhalt bei Abschalten des Reaktors) bis Oberkante Wirbelbett (30% Expansion). Gemessen wurde mit einem handelsüblichen Zollstock. Die Säule wurde bei 30 % Bettexpansion (Expansion von 50 cm Schütthöhe auf 65 cm) im „Batchbetrieb“ gefahren, d.h. der Auslauf der Säule wurde vollständig in den Vorratstank rezirkuliert. Der Säulendurchmesser betrug 2,2 cm. Die Säule wurde im „Batchbetrieb“ gefahren, d.h. der Auslauf der Säule wurde vollständig in den Vorratstank rezirkuliert.

Tab. 4.2: Übersicht der Versuchsparameter.

Fraktion	$\varnothing$ Säule	$h_{\text{Säule/ expSäule}}$	$C_0$ <sup>1</sup>	$t(C_t < 2\text{mg/L})$ <sup>2</sup>	$kt(C_t < 2\text{mg/L})$ <sup>3</sup>	Materialeinsatz <sup>4</sup>
[mm]	[cm]	[cm]	[mg NH <sub>4</sub> -N/ L]	[min]	[min]	[g/ mg NH <sub>4</sub> -N]
0,5-1	2,2	100/ 130	35	28	12	9
0,5-2	2,2	100/ 130	32	50	11	4,9

<sup>1</sup>  $C_0$  = Ausgangskonzentration von NH<sub>4</sub>-N im Vorratstank, <sup>2</sup>  $t$  = Versuchszeit,

<sup>3</sup>  $k_t$  = Kontaktzeit zwischen Lösung und Zeolith, <sup>4</sup> eingesetzte Menge an Zeolith gegenüber abzureinigender Ammoniumfracht.



Abb. 4.8: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Kinetik der Adsorption von Ammonium an Zeolith

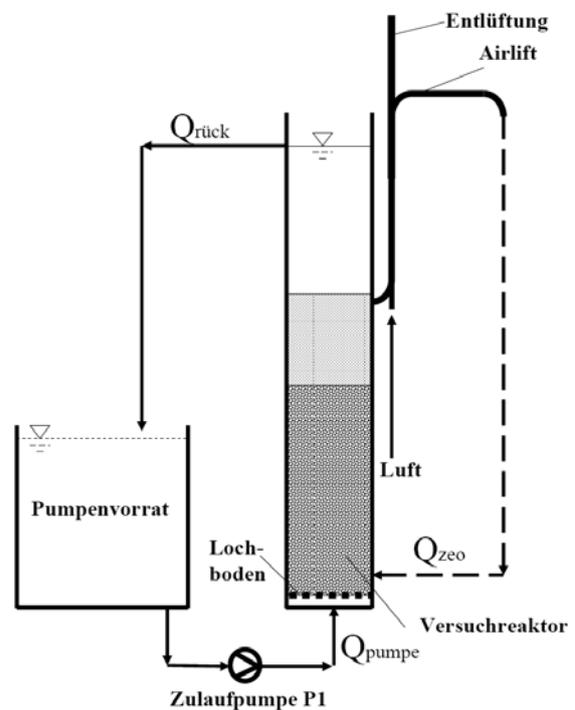


Abb. 4.9: Fließschema zum Versuchs-aufbau zur Untersuchung der Kinetik der Adsorption von Ammonium an Zeolith

Das Zeolith konnte mittels eines Lufthebers (Mammutpumpe) aus dem unteren Bereich des Reaktors kontinuierlich heraus gefördert werden, neues Material musste - um diesen Verlust auszugleichen - jedoch manuell von oben in den Reaktor nachgefüllt werden.

### 4.2.3 Aufbau zur Durchführung thermischer Langzeit-Regenerations-Vorversuche

Untersucht werden sollte die Regeneration eines mit Ammonium beladenen Zeoliths durch Temperaturbehandlung im Ofen.

Als Ionenaustauscher wurde Zeolith der Fa. Zeocem in der Fraktion 1-2,5 mm eingesetzt. Im Batchversuch wurden 14 g Zeolith mit 600 mL einer Ammoniumlösung der Konzentration  $C(\text{NH}_4\text{-N}) = 90 \text{ mg/L}$  beladen. Anschließend wurde der Zeolith bei  $200^\circ\text{C}$  für 3 Tage thermisch regeneriert und der Batchversuch wiederholt.

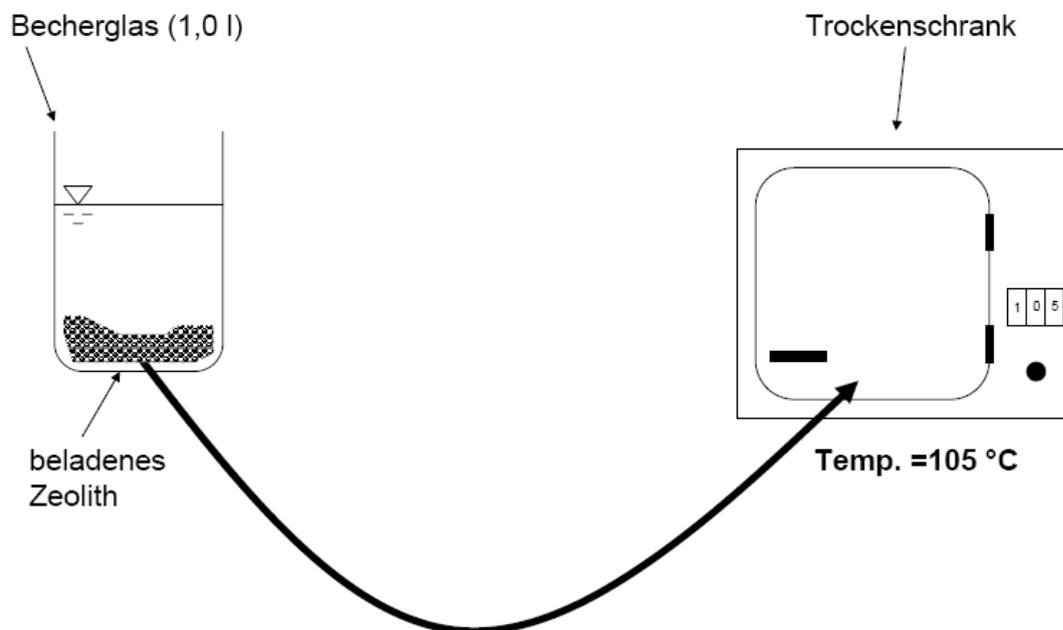


Abb. 4.10: Versuchsaufbau zur Zeolithregeneration im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$

Die Beladungsversuche wurden in einem 1,0 l fassenden Becherglas (Fa. Schott/Duran) durchgeführt, in dem Zeolith, destilliertes Wasser und Ammonium miteinander in Kontakt gebracht wurden. Die Zeolithmenge wurde eingangs eingewogen, das Wasser vor der Überführung in den Trockenschrank dekantiert und die Zeolithmenge nach Abschluss der Versuche erneut gewogen, um eventuelle Materialverluste während der Versuchsdurchführung berücksichtigen zu können (Abb. 4.10).

#### **4.2.4 Vorversuchsaufbau zur Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit bei der Ionentauscherbeladung**

Der Versuchsaufbau bestand aus einem 30 cm langen Klarsicht-PVC-Rohr, das vertikal in ein Laborstativ eingespannt, am unteren Ende mit feiner Kunststoffgaze verschlossen war (Abb. 4.11 und Abb. 4.12). Mit einer Schlauchpumpe (Typ\_ Huber SP05 L) wurde künstliches Abwasser mit einer Pumpgeschwindigkeit von ca. 5,15 l/h von oben nach unten (downflow) durch das Kunststoffrohr gepumpt. Das Abwasser wurde mit Hilfe einer künstlichen Ammonium-Standardlösung (Merck, Konzentration: 1.000 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/l) und destilliertem Wasser hergestellt. Die verwendete Lösung wurde durch Verdünnung auf die gewünschte Anfangskonzentration zwischen 15 und 50 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/l hergestellt. Die Wassermenge betrug in allen Fällen 100 ml. Die Zeolithmenge wurde – je nach NH<sub>4</sub>-Anfangskonzentration – zwischen 2,5 und 10 g/mg<sub>NH<sub>4</sub></sub> variiert.

Zur Erreichung einer möglichst gleichförmigen Zeolithkorngrößenverteilung wurde das Zeolith vor Beginn der Versuche mit Destilliertem Wasser gespült, und so von Feinstkornanteilen befreit. Anschließend wurde es bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Es wurde je eine Null-Probe (vor Beginn des Pumpvorgangs) und alle weiteren Proben nach 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10 Minuten genommen. Das Probevolumen betrug ca. 1,0 ml, damit nach erfolgter Filtration (zur Abscheidung feinsten Staub-Zeolith-Anteile in der Probe) genug Probevolumen für die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Bestimmung zur Verfügung stand. Analysiert wurde mit Küvettentests für Ammoniumstickstoff (Nr. LCK 303) von Dr. Lange.

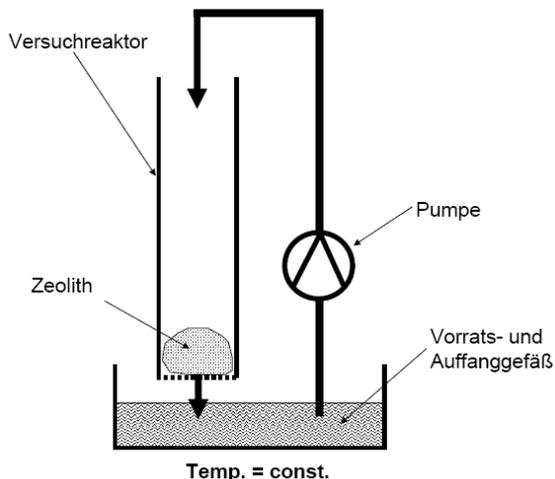


Abb. 4.11: schematischer Versuchsaufbau



Abb. 4.12: Versuchsaufbau zur Durchführung der Beladungs-Voruntersuchungen

#### 4.2.5 Versuchsaufbau zur Ermittlung der Bettexpansion und zur Durchführung von Dauerversuchen

Der für diese Versuche benutzte Reaktor wurde aus einem durchsichtigen Plexiglasrohr mit einem Innendurchmesser von 4,2 cm, eine Pumpe (Typ: Verder Model 2035 Manual) und einem 6,0 Liter fassenden Pumpenvorrat gebaut Abb.: 4.13 und Abb. 4.14. Dieser wurden mit Wasser befüllt und mit einer Zeolithschüttung (Fa. Zeolith Deutschland; K80; Korngröße 0,5 – 1,0 mm) mit 41 cm Ausgangshöhe (locker) eingefüllt. Bei maximaler Kompaktierung (durch Klopfen/Schütteln) wurde eine Einfüllhöhe von ca. 35 cm gemessen. Anzeigewerte der Pumpe waren in „Prozent Pumpenleistung“ von 0,0 bis 99,9 % angegeben (Konstruktionsbedingt). Bei diesem Versuchsaufbau wurde eine maximale Pumpleistung von 2,268 l/h (bei Anzeige: 75%) durch Auslitern ermittelt.

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurden zunächst die Feinstaubanteile ausgewaschen, so dass sich nur die fraktionierten Körner beobachtet werden konnten.

Gemessen wurde von Unterkante Rohr bis Oberkante Wirbelbett, bis ab einem Bereich von ca. 90 m/h keine klare Oberkante des Bettes mehr erkennbar war. Gemessen wurde mit einem handelsüblichen Zollstock bis auf den Millimeter genau. Die Pumpeinstellung wurde dabei in 2,5%-Schritten hochgefahren und die Werte mit denen beim Herunterfahren der Pumpleistung verglichen. Nach jeder Veränderung

der Pumpeinstellung wurde je dreimalig von Hand die Fördermenge ausgelitert und die Messergebnisse protokolliert.

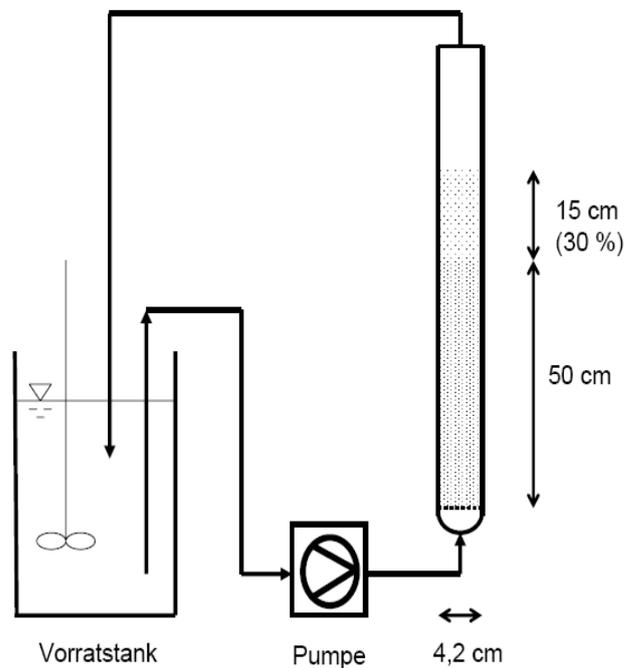


Abb. 4.13 u. 4.14: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung der Bettexpansion in Abhängigkeit der Aufstromgeschwindigkeit bzw. des Durchflusses

#### 4.2.6 Aufbau zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit bei der Zeolith-Beladung und zur Untersuchung der Regeneration mit Warmwasser

Bei dem für diese Versuche benutzten Reaktor handelte es sich um einen von oben nach unten durchflossenen Rohrreaktor, bei dem das Zeolith am Reaktorboden gleichmäßig vom beaufschlagten Wasser durchströmt wurde. Der Reaktor bestand aus einem durchsichtigen PVC-U-Rohr mit einer Länge von 375 mm und einem Durchmesser innen von 21,0 mm und außen von 25,0 mm. Es waren zwei verschiedene Wasservolumina erforderlich. Als Vorrats- und Auffanggefäß diente ein 300 ml (600 ml) fassendes Becherglas von Schott/Duran, welches mit bis zu 200 ml (500 ml) Flüssigkeit gefüllt werden konnte (bei eingetauchter Pumpe). Als Pumpe fand eine Tauchpumpe Rena Flow 400, Typ P 400, mit einer maximalen Pumpleistung von 370 l/min und einer maximalen Pumphöhe von 0,70 m Verwendung. Aufgrund der Verengung des Schlauchquerschnitts mit einer

Laborklemme zur Regulierung des Durchflusses, sowie der Förderhöhe von ca. 0,60 m ergab sich eine Pumpgeschwindigkeit von ca. 0,3 l/min.

Damit das Zeolith nicht ausgewaschen werden konnte, wurde ein feines Kunststoffsieb mit einer Maschenweite von  $< 0,1$  mm als Zeolithauflager im Ablauf des Reaktors eingeklebt. Im Kopf des Reaktors wurde ferner ein Wasserverteiler aus blau kunststoffbeschichteten Metalldraht eingebaut, um den Wasserstrom gleichmäßig und beruhigt auf das Zeolith zu leiten. Zu Einstellung der Versuchstemperatur hing das Vorrats- und Auffanggefäß während der gesamten Versuchslaufzeit in einem Extra-Wasserbad, das sich auf die gewünschte Temperatur erwärmen bzw. mittels Leitungswasser und/oder Eiswürfeln abkühlen ließ. In den nachfolgenden Abbildungen ([Abb. 4.15](#) und [Abb. 4.16](#)) ist der schematische Versuchsaufbau bzw. ein Foto der Versuchsanlage dargestellt.

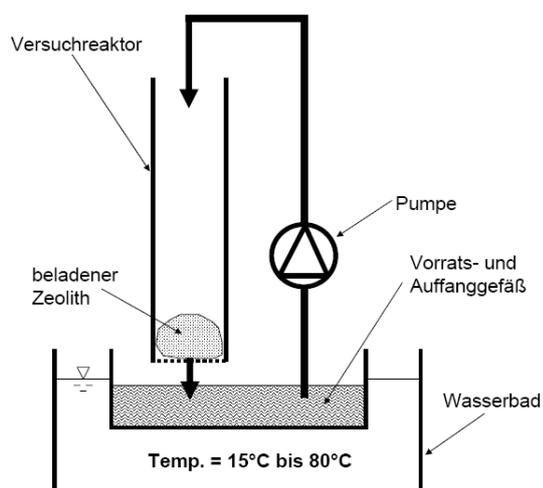


Abb. 4.15: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

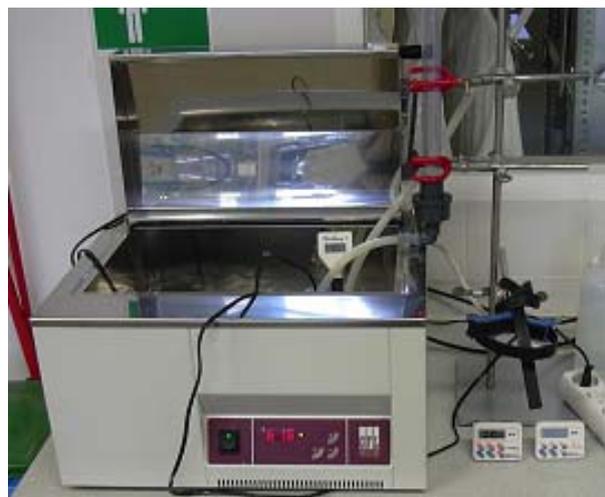


Abb. 4.16: Versuchsanlage

Bei dem verwendeten Zeolith handelte es sich um 5,00 g Zeolith der Fa. Zeocem Deutschland GmbH mit einer Korngröße von 0,5-1,0 mm. Je Versuch wurden 200 ml (500 ml) Flüssigkeit bei Beladungsversuchen mit 1,0 ml (10 ml) Ammonium-Standardlösung mit einer Konzentration von 1.000 mg/l vermischt und für 60 Minuten im Kreis über das Zeolith rezirkuliert. Hieraus ergab sich eine Ammoniumkonzentration von 5,0 (20,0)  $\text{mg}_{\text{NH}_4}/\text{l}$  in der Beladungslösung. Die Temperatur der Lösungen wurden während der einzelnen Versuche zwischen 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 60°C und 80 °C variiert.

Während der Untersuchungen wurde in regelmäßigen Abständen nach 0, 1 2, 3, 5, 10, 20, 30 und 60 Minuten eine Probe genommen und mittels HachLange-Küvettentest (Typ, 302, 303, 304, 305) analysiert.

Die Auswertung erfolgte mittels Darstellung der Ammoniumkonzentrationsänderung über die Zeit bzw. als Darstellung der Zeolithbeladung über die Zeit. Anhand der Gleichung:

$$\text{Beladung} = c_t \cdot m_{aq} / m_{\text{Zeolith}} \quad (\text{Gl. 4})$$

mit:

- $c_t$  = Anfangskonzentration an Ammonium in der Lösung [mg/l]
- $m_{aq}$  = Wassermenge [l]
- $m_{\text{Zeolith}}$  = Zeolithmenge [g]

lässt sich diese direkt ermitteln.

#### **4.2.7 Aufbau zur Durchführung von Beladungs- und Regenerationsversuchen mit Natriumsalzen**

Bei dem für diese Versuche benutzten Reaktor handelte es sich um einen von oben nach unten durchflossenen Rohrreaktor, bei dem das Zeolith am Reaktorboden gleichmäßig vom beaufschlagten Wasser durchströmt wurde.. Der Reaktor bestand aus einem durchsichtigen PVC-U-Rohr mit einer Länge von 375 mm und einem Durchmesser innen von 21,0 mm und außen von 25,0 mm. Als Vorrats- und Auffanggefäß diente ein 300 ml fassendes Becherglas von Schott/Duran, welches mit bis zu 200 ml Flüssigkeit gefüllt werden konnte (bei eingetauchter Pumpe). Als Pumpe fand eine Tauchpumpe Rena Flow 400, Typ P 400, mit einer maximalen Pumpleistung von 370 l/min und einer maximalen Pumphöhe von 0,70 m Verwendung. Aufgrund der Verengung des Schlauchquerschnitts mit einer Laborklemme zur Regulierung des Durchflusses, sowie der Förderhöhe von ca. 0,60 m ergab sich eine Pumpgeschwindigkeit von ca. 0,3 l/min.

Damit das Zeolith nicht ausgewaschen werden konnte, wurde ein feines Kunststoffsieb mit einer Maschenweite von < 0,1 mm als Zeolithauflager im Ablauf des Reaktors eingeklebt. Im Kopf des Reaktors wurde ein Wasserverteiler aus blau kunststoffbeschichteten Metalldraht eingebaut, um den Wasserstrom vergleichmäßig und beruhigt auf das Zeolith zu leiten. Zu Einstellung der Versuchstemperatur hing

das Vorrats- und Auffanggefäß während der gesamten Versuchslaufzeit in einem Extra-Wasserbad, dass sich auf die gewünschte Temperatur erwärmen bzw. mittels Leitungswasser und/oder Eiswürfeln abkühlen ließ. In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 4.17 und Abb. 4.18) ist der schematische Versuchsaufbau bzw. ein Foto der Versuchsanlage dargestellt.

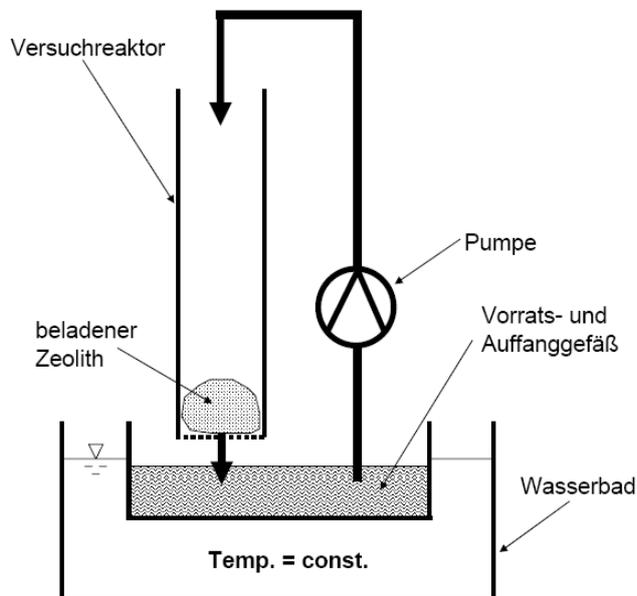


Abb. 4.17: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus    Abb. 4.18: Versuchsanlage

Bei dem verwendeten Zeolith handelte es sich um ein Zeolith der Fa. Zeocem Deutschland GmbH mit einer Korngröße von 0,5-1,0 mm. Je Versuch wurden 200 ml Flüssigkeit a) bei Beladungsversuchen: mit 1,0 ml Ammonium-Standardlösung mit einer Konzentration von 1.000 mg/l, oder b) bei Regenerationsversuchen: mit einer Natriumchloridmenge von 3,24 g (1. Versuch) bzw. 32,4 g (2. Versuch) vermischt und für 60 Minuten im Kreis über das Zeolith gepumpt. Hieraus ergab sich eine Ammoniumkonzentration von 5,0 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/l in der Beladungslösung und eine Natriumchloridkonzentration von 16,2 g/l (1. Versuch) bzw. 162,0 g/l (2. Versuch) in der Regenerationslösung. Die Temperatur der Lösungen lagen während der Versuche bei ca. 22°C.

Während der Untersuchungen wurde in regelmäßigen Abständen nach 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, und zum Teil auch nach 30, 60, 90 Minuten eine Probe genommen und mittels HachLange-Küvettest (Typ, 302, 303, 304, 305) analysiert. Hierzu war bei der Analytik der Regenerationsversuche zusätzlich eine Entfernung überschüssiger Chlorid-Ionen mittels HachLange-Chlorideliminierung LCW 925 notwendig, da

Chloridionen > 1.000 mg/l die Ergebnisse der Ammonium-Küvettenstest negativ beeinflussen.

#### **4.2.8 Versuchsaufbau zur thermischen Regeneration mit Luft**

Bei der für diese Versuche benutzen Extraktionsapparatur handelt es sich um einen sogenannten Spe-ed SFE; Modell 680 BAR, von „Applied Separations“; einem Thermoschrank zur Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid, in dem Temperaturen zwischen ca. 20 und 250 °C kontrolliert eingestellt werden können. Als Gasquelle diente anstelle des überkritischen CO<sub>2</sub>'s während der vorliegenden Versuche das hauseigene Druckluftnetz mit 8 bar Vordruck. Diese Luft wurde von einem Verteiler mit Haupthahn abgenommen, und in der Extraktionsapparatur auf die gewünschte Versuchstemperatur aufgeheizt. Bei den Luftleitungen innerhalb der Extraktionsapparatur handelte es sich um Achtelzollleitungen aus Edelstahl 1.4462, die mit dem Swagelok-System verbunden waren. Der eigentlich Zeolithreaktor bestand aus einem Edelstahl-Halbzollrohr 1.4462 (ebenfalls Swagelok-System), jedoch mit den Abmessungen: Länge: 125 mm, Durchmesser (außen) 12 mm, Durchmesser (innen) 8 mm, Volumen: ca. 7 ml mit Glasfaserknäueln luftdurchlässig verschlossen, so dass ca. 5 ml für das Zeolith zur Verfügung standen.

Nach Austritt der Luftleitung aus dem beheizten Teil der Extraktionsapparatur wurde die Luftleitung in einer Kühlschleife in Eiswasser auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem 100 ml fassenden Strippgefäß aus Laborglas aufgefangen. Hierin sorgte ein Diffusor für eine gleichmäßige Verteilung des Luft-Ammoniak-Gemisches in der Absorptionslösung. Bei den vorliegenden Versuchen handelte es sich bei der Strippflüssigkeit um auf pH 5,5 verdünnte 2-normale Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Das Strippgefäß war luftdicht verschlossen, so dass der austretende Volumenstrom mittels eines nachgeschalteten Luftmengenmesser (Rotameter) eingestellt bzw. ermittelt werden konnte. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 4.19 dargestellt.

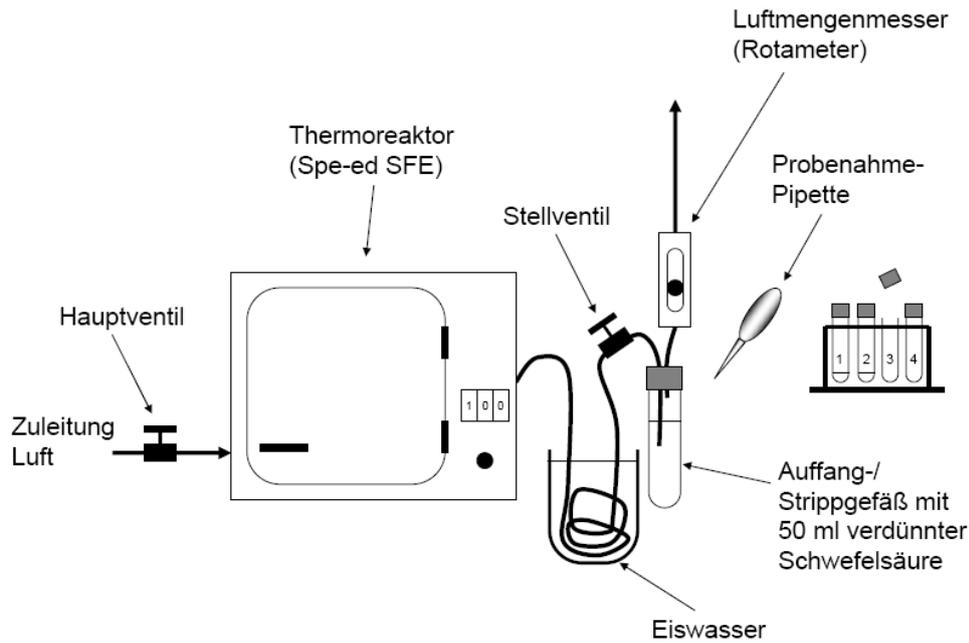


Abb. 4.19: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

In den Abbildungen [4.20](#) bis [4.22](#) sind die Extraktionsapparatur von Innen und Außen, sowie die mit Zeolith gefüllte Kolonne aus dem Inneren des Reaktors dargestellt.

Bei dem verwendeten Zeolith handelte es sich um 5,00 g Zeolith der Fa. Zeocem Deutschland GmbH mit einer Korngröße von 0,5-1,0 mm. Die Probenahme erfolgte nach 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20 und 30 Minuten Versuchszeit aus dem Strippgefäß, nachdem die Extraktionsapparatur die gewünschte Versuchstemperatur erreicht hatte. Zu Beginn wurden zunächst jeweils 5,0 mg mit Ammonium beladenes Zeolith (je nach Versuchsreihe mit ca. 0,2 bzw. 2,0 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/g beladen) in die Strippkolonne eingefüllt, und an die Zu- und Abluftleitung angeschlossen ([Abb.4.21](#), rechts). Nach Erreichen der Versuchstemperatur begann die Versuchszeit zu laufen, nachdem das Stellventil geöffnet wurde. Der Heißluftstrom wurde während der Versuche auf einen Durchfluss von ca. 2,5 l/min eingestellt und bei Über- bzw. Unterschreitung nachreguliert. Es wurden zu jedem Probenahmezeitpunkt mit einer HachLange-Mikroliterpipette 1,0 ml Ammonium haltige Schwefelsäure entnommen und in einem verschließbaren Reagenzglas bis zu späteren Analyse kühl und dunkel aufbewahrt. Nach erfolgter Probenahme konnten so alle Proben zeitgleich mittels HachLange-Küvettentests (Typ 304; Messbereich: 0,015 - 2,0 mg<sub>NH<sub>4</sub>-N/l</sub>) analysiert werden. Nach Beendigung des Versuchslaufes wurde der verbliebene Inhalt der Säure verworfen.



Abb. 4.20: Außenansicht



Abb. 4.21: Innenansicht



Abb. 4.22: Versuchskolonnen

#### 4.2.9 Versuchsaufbau zur thermischen Regeneration mit Dampf

Bei der für diese Versuche benutzten Extraktionsapparatur handelt es sich um einen sogenannten Spe-ed SFE; Modell 680 BAR, von „Applied Separations“; einem Thermoschrank zur Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid, in dem Temperaturen zwischen ca. 25 und 250 °C kontrolliert eingestellt werden können. Als Gasquelle diente während der vorliegenden Versuche das hauseigene Druckluftnetz mit 8 bar Vordruck. Die Luft wurde von einem Verteiler mit Haupthahn abgenommen, in einer Füllkörperkolonne (Autoklav) mit Wasser befeuchtet, und in der Extraktionsapparatur auf die gewünschte Versuchstemperatur aufgeheizt. Der bei diesen Temperaturen entstehende Dampf diente zur Extraktion des Ammoniums. Bei den Luftleitungen innerhalb der Extraktionsapparatur handelte es sich um Achtelzollleitungen aus Edelstahl 1.4462, die mit dem Swagelok-System verbunden waren. Der eigentlich Zeolithreaktor bestand aus einem Edelstahl-Halbzollrohr

1.4462 (ebenfalls Swagelok-System), jedoch mit den Abmessungen: Länge: 125 mm, Durchmesser (außen) 12 mm, Durchmesser (innen) 8 mm, Volumen: ca. 7 ml mit Glasfaserknäueln luftdurchlässig verschlossen, so dass ca. 5 ml für das Zeolith zur Verfügung standen.

Nach Austritt der Luftleitung aus dem beheizten Teil der Extraktionsapparatur wurde die Luftleitung in einer Kühlspirale in Eiswasser auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem 100 ml fassenden Stripppgefäß aus Laborglas aufgefangen. Ebenfalls kondensierte hierin das eingangs verdampfte Wasser, so dass das Flüssigvolumen während der Versuche kontinuierlich kontrolliert wurde. Im Auffanggefäß sorgte ein Diffusor für eine gleichmäßige Verteilung des Luft-Ammoniak-Gemisches in der Absorptionslösung. Bei den vorliegenden Versuchen handelte es sich bei der Stripppflüssigkeit um auf pH 5,0 verdünnte 2-normale Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ). Das Stripppgefäß war luftdicht verschlossen, so dass der austretende Volumenstrom mittels eines nachgeschalteten Luftmengenmesser (Rotameter) eingestellt bzw. ermittelt werden konnte. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 4.23 dargestellt.

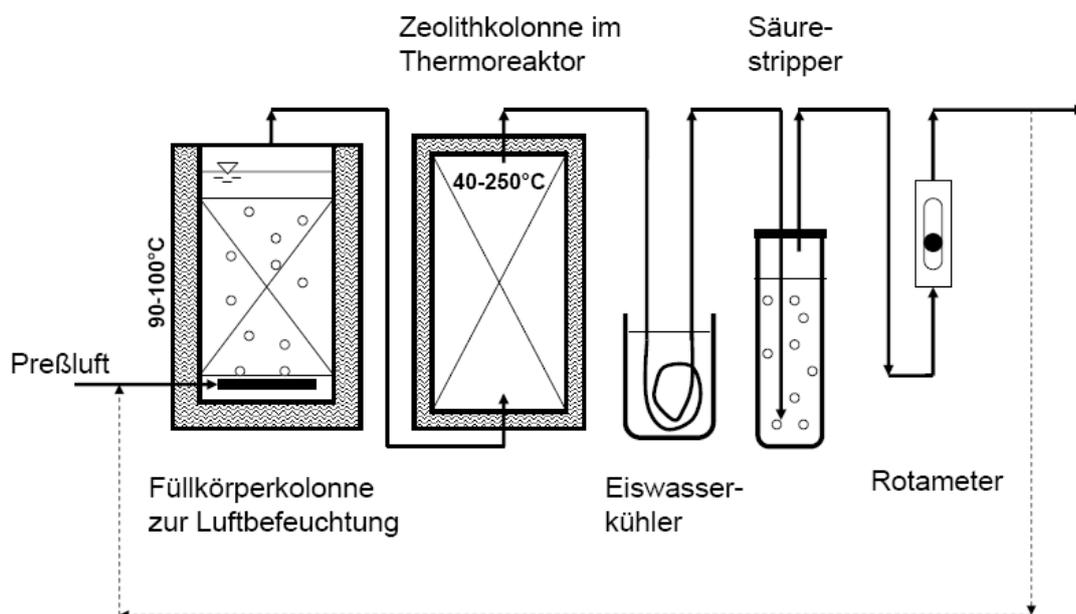


Abb. 4.23: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

In den Abbildungen 4.24 bis 4.25 sind die Extraktionsapparatur von Innen und Außen, sowie die mit Zeolith gefüllte Kolonne aus dem Inneren des Reaktors dargestellt.



Abb. 4.24: Versuchsaufbau



Abb. 4.25:  
Füllkörperkolonne (Autoklav)

Bei dem verwendeten Zeolith handelte es sich um 5,00 g Zeolith der Fa. Zeocem Deutschland GmbH mit einer Korngröße von 0,5-1,0 mm. Die Probenahme erfolgte nach 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20 und 30 Minuten Versuchszeit aus dem Strippgefäß, nachdem die Extraktionsapparatur die gewünschte Versuchstemperatur erreicht hatte. Zu Beginn wurden zunächst jeweils 5,0 mg mit Ammonium beladenes Zeolith in die Strippkolonne eingefüllt, und an die Zu- und Abluftleitung angeschlossen (Abb. 4.22). Nach Erreichen der Versuchstemperatur und nachdem das Luft-Stellventil geöffnet wurde, begann die Versuchszeit zu laufen. Der Heißluftstrom wurde während der Versuche auf einen Durchfluss von ca. 2,5 l/min eingestellt und bei Über- bzw. Unterschreitung nachreguliert. Es wurden zu jedem Probenahmezeitpunkt mit einer HachLange-Mikroliterpipette 1,0 ml Ammonium haltige Schwefelsäure entnommen und in einem verschließbaren Reagenzglas bis zu späteren Analyse kühl und dunkel aufbewahrt. Nach erfolgter Probenahme konnten so alle Proben zeitgleich mittels HachLange-Küvettentests analysiert werden. Nach Beendigung des Versuchslaufes wurde der verbliebene Inhalt der Säure verworfen.

#### 4.2.10 Versuchsaufbau zur Absorption von ausgestripptem Ammoniak/Ammonium in Schwefelsäure zur Düngemittelherstellung

Bei den Versuchen zur wurde in einem Versuchsaufbau aus zwei Gaswaschflaschen das Absorptionsverhalten von Ammonium/Ammoniak in Phosphorsäure / Schwefelsäure untersucht. Ein Luft – Ammoniak – Gemisch wurde mit einem Verdichter (Tetra 500) durch einen Silikonschlauch in die erste Absorptionsflasche gepumpt, feinblasig verteilt und als Ammonium- bzw. Diammoniumphosphat / -sulfat absorbiert. Im Falle einer Überschreitung des Löslichkeitsgleichgewichts oder bei unvollständiger Absorption konnte das Ammonium in der zweiten Gaswaschflasche aufgefangen werden (Abb. 4.26 und Abb. 4.27).

Nach erfolgter Probenahme konnten so alle Proben zeitgleich mittels HachLange-Küvettentests (Typ 302, 303, 304) analysiert werden. Nach Beendigung des Versuchslaufes wurde der verbliebene Inhalt der Säure verworfen. Parallel wurden auch der pH-Wert und die Leitfähigkeit untersucht.

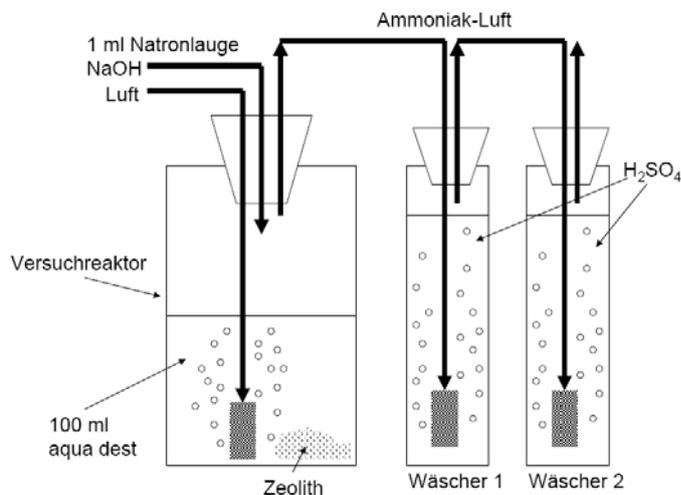


Abb. 4.26: schematische Darstellung der Absorptionsanlage



Abb. 4.27: Absorptionsanlage

#### **4.2.11 Versuche zur Zeolithregeneration mit Natriumchlorid und pH-Verschiebung incl. Ammoniakstrippung**

Ziel dieser Versuche war die Ermittlung der Desorptionsisotherme von mit Ammonium beladenem Zeolith mittels Natriumchloridlösung und Ammoniakstrippung nach vorheriger pH-Korrektur.

Die für die pH-Regenerationsversuche verwendeten Versuchsreaktoren sind schematisch in Abbildung 4.28 dargestellt. Hierbei wurde eine definierte Menge Zeolith (5g) mit Ammoniumstandardlösung behandelt und so auf ca.  $2,0 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{g}_{\text{Zeolith}}$  beladen. Dieses Zeolith wurde dann mit alkalischer Salzlauge (NaCl mit ca.  $20,0 \text{ g/l}$  und  $\text{pH} > 11$ ) in Kontakt gebracht, und das sich bei diesen pH-Werten bildende Ammoniak mittels feinblasig eingetragener Luft ausgestrippt.

Dieses Luft/Ammoniak-Gemisch wurde dann in einer Schwefelsäure-Kolonnen ausgewaschen und die Veränderung der Ammoniumkonzentration mittels HachLange-Küvetten test dokumentiert. Hierbei diente der erste Wäscher als Hauptwäscher, wohingegen der zweite, nachgeschaltete Wäscher als Polizeiwäscher fungierte und eventuell ausgestripptes Ammoniak zurückgehalten wurde.

Als Luftquelle diente eine Tetra 500, von der Tetra Werke GmbH, mit einer Maximalleistung von  $200 \text{ l}_{\text{Luft}}/\text{h}$ . Aufgrund der Leitungslänge und der Widerstände durch die Füllkörper und Wäscher stellte sich ein effektiver Durchfluss von ca.  $55 \text{ l}_{\text{Luft}}/\text{h}$  ein.

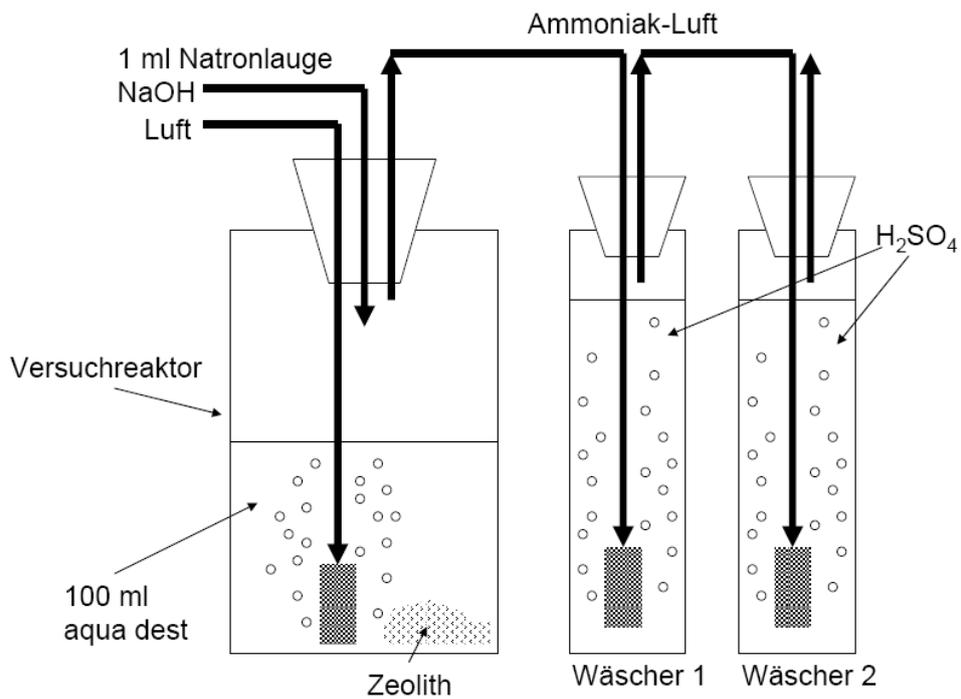


Abb. 4.28: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Bei den durchgeführten Versuchen fanden zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten Verwendung ([Abb. 4.29](#) und [Abb. 4.30](#)).



Abb. 4.29: 1. Versuchsaufbau



Abb. 4.30: 2. Versuchsaufbau



Abb. 4.31: Füllkörpermaterial im zweiten Versuchsaufbau

Beim ersten Versuchsaufbau wurden 500 ml Salzwasser ( $20 \text{ g}_{\text{NaCl}}/\text{l}$ ) mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 11,66 gebracht und mit einem handelsüblichen Diffusor Luft in den Wäscher eingetragen. Der Wäscher bestand aus einer ein Liter fassenden Braunglasflasche mit einem Gummistopfen, in den die Zu- und Abluftleitung, sowie die Natronlauge-Dosierleitung eingepasst waren. Bei den beiden Strippgefäßen handelte es sich um zwei jeweils 250 ml fassende Gaswaschflaschen.

Der zweite Versuchsaufbau diente der Optimierung der Ammoniakstrippung durch Verlängerung des Gasweges in der Flüssigkeit. Daher wurde die Glasflasche durch ein PVC-U-Kunststoffrohr mit 32 mm Durchmesser und 108 cm Höhe getauscht, und der Erste Ammoniakwäscher wurde durch ein PVC-U-Kunststoffrohr mit 25 mm Durchmesser und 116 cm Höhe ersetzt. Beide erhielten eine Füllung aus Glasringen (Raschigringe mit einem Durchmesser von 6,0 mm und einer Länge von 6,0 mm, Abb. 4.31), um die Kontaktfläche Gas-Flüssigkeit zu maximieren.

Es wurden 5,0 g Zeolith der Fa. Zeocem Deutschland GmbH mit einer Korngröße von 0,5-1,0 mm benutzt. Die Probenahme erfolgte nach 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 und 60 Minuten Versuchszeit aus dem ersten Strippgefäß.

Zu Beginn wurden zunächst jeweils 5,0 g Zeolith mit Ammonium auf ca.  $2,0 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{g}$  beladen, in den Wäscher eingefüllt, und an die Zu- und Abluftleitung angeschlossen. Nach Einregulieren des Luftdurchflusses wurde 10 ml 1 molare Natronlauge (NaOH) in den Wäscher pipettiert womit die Versuchszeit zu laufen begann. Zu jedem Probenahmezeitpunkt wurde mit einer HachLange-Mikroliterpipette 0,2 bis 5,0 ml (je nach zu erwartender  $\text{NH}_4$ -Konzentration) Ammonium haltige Schwefelsäure entnommen und zeitgleich mittels HachLange-Küvettentests analysiert. Nach Beendigung des Versuchslaufes wurde der verbliebene Inhalt der Säure, wie auch

der Salzlake im Wäscher, analysiert (pH-Wert, Leitfähigkeit,  $\text{NH}_4$ ) und danach verworfen.

#### **4.2.12 Pilotanlage zur Ermittlung verfahrenstechnischer Prozessparameter und zur Ermittlung der optimalen Prozessführung**

Zur Ermittlung verfahrenstechnischer Prozessparameter und zur Erprobung technisch- wirtschaftlicher Betriebsbedingungen wurde eine große Versuchsanlage (Abb. 4.32 und Abb. 4.36) im halbtechnischen Maßstab errichtet. Die Anlage bestand im wesentlichen aus den drei Teilen:

Ionentauscher-Wirbelbettreaktor mit Vorratstank  
Airlift mit Luftkompressor zur Zeolithentnahme  
Druckluft betriebener Zeolith-Belade-Mechanismus

Das Wasser wurde hierbei im über den Vorrats- und Ausgleichsbehälter durch die Pumpe in den Aufstromreaktor rezirkuliert. Nach der Regeneration reagiert das freigewordene Ammonium in einem Gegenstrom-Stripper mit Säure (Phosphor- / Schwefelsäure) zu Düngemittel. In Abb. 4.32 und Abb. 4.33 sind beide Reaktoren schematisch dargestellt.

Der Ionentauschreaktor bestand aus einem senkrecht in einem Stahlregal angebrachten Kunststoffrohr (Abb. 4.34 bis Abb. 4.36) aus durchsichtigem PVC. Der Innendurchmesser betrug 10,0 cm, der Außendurchmesser 11,0 cm. Der Reaktor war zum leichteren Transport und zur Erleichterung des Handlings während der Versuche zweiteilig aufgebaut. Der untere Teil war fest in das Stahlregal integriert und hatte eine Höhe von 220,0 cm und konnte durch einen Aufsatz von 90,0 cm auf fast drei Meter Gesamthöhe aufgestockt werden. In regelmäßigen Abständen (alle 50 cm) waren verschließbare Gewindestopfen eingebracht, um Proben über die gesamte Reaktorhöhe nehmen zu können und um Rezirkulationsleitungen und den „Nachlademechanismus“ variabel anschließen zu können. Im Boden des Reaktors war ein auf dem Verteilerboden (gelochte Flanschplatte) eine Gazeschicht angebracht, die ein „Durchrieseln“ des Zeoliths nach Abschalten der Pumpe verhindern sollte.

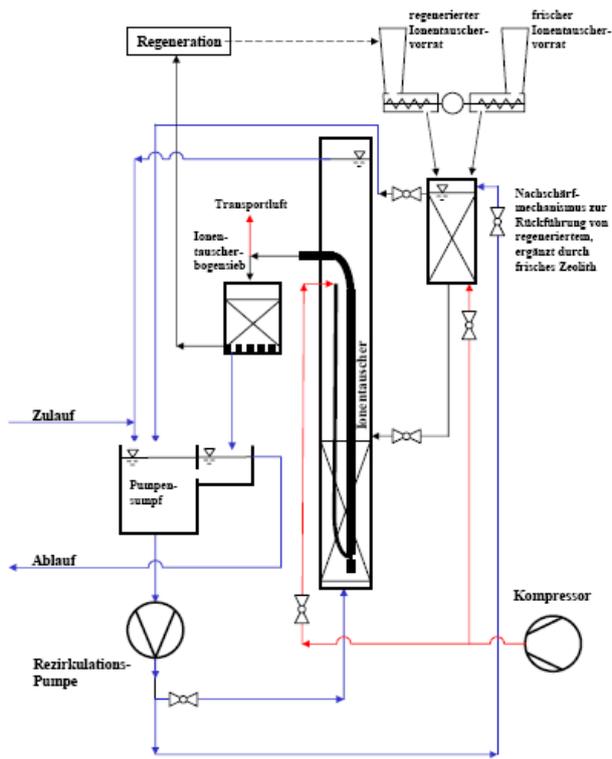


Abb. 4.32: schematische Darstellung der halbtechnischen Versuchsanlage

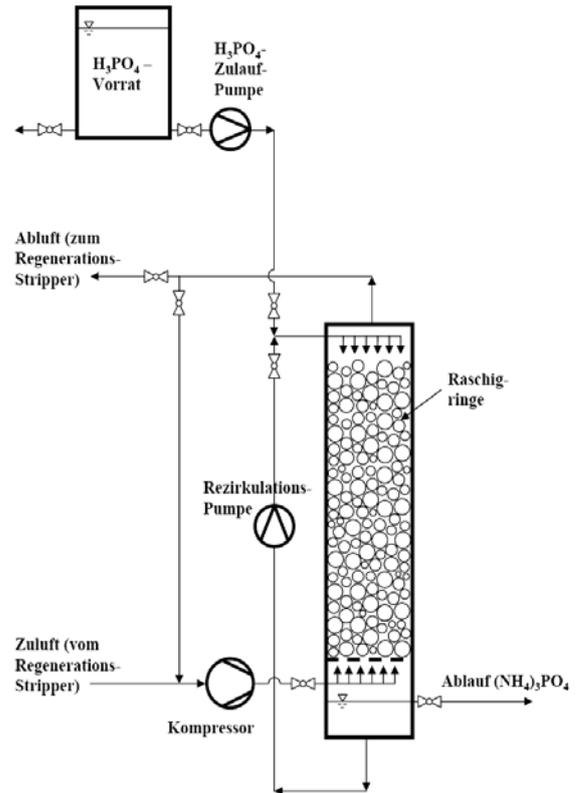


Abb. 4.33: schematische Darstellung des Säurewäschers zur Düngemittel-herstellung

Bei der Pumpe handelte es sich um eine mehrstufige Kreiselpumpe von Ebara, Typ Compact A/4. Als Pumpenvorrat diente ein 50 l fassendes Kunststofffass.



Abb. 4.34: Pilotanlage



Abb. 4.35: Pilotanlage



Abb. 4.36: Detailansicht der Pilotanlage („Nachlade“-Mechanismus)

Nach erfolgter Beladung wurde das Zeolith mit einem Airlift (Mammutpumpe, [Abb. 4.37](#) links) aus dem Reaktor entnommen. Der Airlift bestand aus einem ca. 3,0 m langen Klarsicht-PVC-rohr, in das am unteren, in das fluidisierte Zeolithbett reichende Ende eine Verjüngung eingebaut wurde, in die durch eine angeschlossene Luftleitung von aussen Luft eingeleitet werden konnte. Aufgrund der geringen Wichte des Zeolith-Luft-Wassergemisches kam es zu einer Heberwirkung, die zu einer schnellen und nahezu vollständigen Entleerung des Reaktors geführt hat. Das Zeolith wurde mit einem Sieb aufgefangen und das Transportwasser in den Vorratstank zurück geleitet. Als Druckluftquelle kam ein Kompressor der Firma Schneider Druckluft (Typ AC 200) mit einer Luftleistung von 1.840 l/h und einem Druckluftkessel mit 24 l Füllvolumen zum Einsatz.

Nach erfolgter Entleerung konnte neues Zeolith mithilfe eines Druckluft betriebenen Zeolith-Belade-Mechanismus nachgefüllt werden. Hierzu wurde die benötigte Menge

Zeolith in ein Rohr (Durchmesser: 10,0 cm, Höhe: 60,0 cm) eingefüllt und das Rohr mit Wasser geflutet. Verschluss man das Rohr druckdicht, konnte die Verbindung zum Reaktor geöffnet werden und die in das Druckrohr eingepresste Luft verdrängte das Zeolith-Wassergemisch in den Reaktor.

Beide Mechanismen erlaubten so den schnellen und effizienten Austausch des Zeoliths im Reaktor.



Abb. 4.37: Pilotanlage



Abb. 4.38: Foto des Säurewäschers zur Düngemittelherstellung

Bei dem Säurewäscher ([Abb. 4.38](#)) handelte es sich um einen im Laborbereich üblichen Glaskörper von Schott/Duran mit einem Innendurchmesser von ca. 10 cm und einer Wandstärke von ca. 1,0 cm. Dieser wurde innen mit Raschigringen aus Glas gefüllt und im Gegenstrom – Ammoniakhaltige Luft von unten, bis zur Sättigung rezirkulierte Säure von oben – betrieben.

## **4.3 Beschreibung der angewandten Analysemethoden**

### **4.3.1 Hach/Lange Küvettentests für die Ammonium-, Natrium-, Calcium-, Sulfat- und Phosphat-Analytik**

Prinzip aller Hach/Lange Küvettentests (Abb. 4.40) ist die chemische Reaktion der gesuchten chemischen Substanz unter bestimmten Randbedingungen (pH, etc.) mit verschiedenen Reagenzien und Katalysatoren, die zu einem charakteristischen Farbumschlag der Lösung in der Küvette führen.

Ammonium reagiert z.B. bei einem pH-Wert von 12,6 mit Hypochloritionen und Salicylationen in Gegenwart von Nitroprussid-Natrium als Katalysator Indophenolblau. Dieser Farbumschlag kann photometrisch (Abb. 4.39) gemessen und entsprechend in einen Ammoniumgehalt der Ursprungslösung umgerechnet werden. Je nach zu erwartendem Wertebereich müssen ggf. unterschiedliche Küvettentest herangezogen werden. Gängige Ammoniumtestbereiche sind z.B.:

LCK 301	0,02	bis	0,5	mg /l NH <sub>4</sub> -N
LCK 302	47,0	bis	130,0	mg /l NH <sub>4</sub> -N
LCK 303	2,0	bis	47,0	mg /l NH <sub>4</sub> -N
LCK 304	0,015	bis	2,0	mg /l NH <sub>4</sub> -N
LCK 305	1,0	bis	12,0	mg /l NH <sub>4</sub> -N

Die Analyseergebnisse sind sehr genau, solange die von Hach/Lange zur Reaktion vorgesehenen Parameter (Temperatur, Zeit, etc.) eingehalten werden, und /oder keine störenden Ionen (z.B. Chlorid) vorliegen.

Ist dies der Fall, muss entweder durch Verdünnung eine unschädliche Konzentration eingestellt werden, oder – im Falle des Chlorides – eine Hach/Lange – Chloridelimination (LCW 925) durchgeführt werden.



Abb. 4.39: Hach/Lange Photometer



Abb. 4.40: Hach/Lange Küvettentests

## 5 Voruntersuchungen

### 5.1 Vergleich von Festbett und expandiertem Bett bezüglich der Kinetik der Ammoniumaufnahme

Untersucht werden sollte Kinetik der Aufnahme von Ammonium an Zeolith im Säulenversuch bei einem um 30% expandiertem Bett im Vergleich zum Festbett.

Die Säule wurde im „Batchbetrieb“ gefahren, d.h. der Auslauf der Säule wurde vollständig in den Vorratstank rezirkuliert. Als Folge der Rezirkulation kommt es zu einer stetigen Abnahme der Ammoniumkonzentration im Vorratstank.

Das Fließschema des Versuchsaufbaus entspricht dem im Kap. 4.2.2, Abb. 4.9.

Tab. 5.1: Übersicht der Versuchsparameter:

Betriebsweise	Fraktion	$\varnothing$ Säule	$h_{\text{Säule/ expSäule}}$	Zeolith <sub>Gesamt</sub>	$C_0(\text{NH}_4\text{-N})^1$	Vol.( $\text{NH}_4\text{-N})^2$	Materialeinsatz <sup>3</sup>
	[mm]	[cm]	[cm]	[g]	[mg/ L]	[L]	[g/ mg $\text{NH}_4\text{-N}$ ]
Festbett	1-2,5	2,2	50/ 65	152	20,5	23	0,32
30% exp. Bett	1-2,5	2,2	50/ 65	152	20	23	0,33

<sup>1</sup>  $C_0$  = Ausgangskonzentration von  $\text{NH}_4\text{-N}$  im Vorratstank

<sup>2</sup> Volumen der Ammoniumlösung im Vorratstank

<sup>3</sup> eingesetzte Menge an Zeolith gegenüber abzureinigender Ammoniumfracht

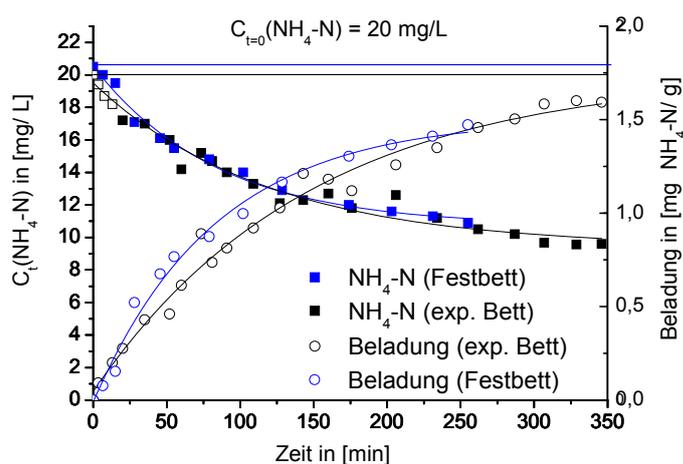


Abb. 5.1: Zeitliche Abnahme der Ammoniumkonzentration im Vorratstank und Zunahme der Beladung des Zeoliths mit Ammonium. Die Initialkonzentration  $C_{t=0}(\text{NH}_4\text{-N})$  betrug 20 mg/ L für. Der Zeolith (Fa. Zeocem) wurde in der Fraktion 1-2,5 mm eingesetzt.

Tab. 5.2: Anpassung der Abnahme der Ammoniumkonzentration im Vorratstank sowie der Beladungszunahme vom Zeolith mit Ammonium (Abb. 13). Gewählt wurde eine Exponentialfunktion der Form:  $Y = a \cdot \exp(x / b) + c$ .

	a	b	c
30% expandiertes Bett			
C(NH <sub>4</sub> -N)	10,124	-118,41	0,4679
Beladung q	-1,702	-147,54	0,0714
Festbett			
C(NH <sub>4</sub> -N)	9,868	-83,37	10,69
Beladung q	-1,513	-83,37	1,502

Aus Abb. 5.1 wird ersichtlich, dass bei einem expandierten Bett und einem Festbett eine identische Kinetik für den Ionenaustausch vorlag. Der „Schwebezustand“ der einzelnen Materialkörner bei einem expandierten Bett führte folglich zu keinem signifikanten Zuwachs an Austauscheroberfläche. Es wurde für beide Betriebsweisen des Reaktors eine Beladung von 1,6 mg NH<sub>4</sub>-N/ g erzielt.

Die Betriebsweise des Reaktors als expandiertes Bett bleibt dennoch zwingend notwendig, um den Einsatz eines Lufthebers zum Materialtransport zu ermöglichen. Weiterhin wird eine erhöhte Betriebssicherheit des Reaktors gegen Permeabilitätsverluste bei Grund- Abwässern mit Feinstpartikeln sichergestellt.

## **5.2 Batchversuche zur Abschätzung des Zeolithbedarfs**

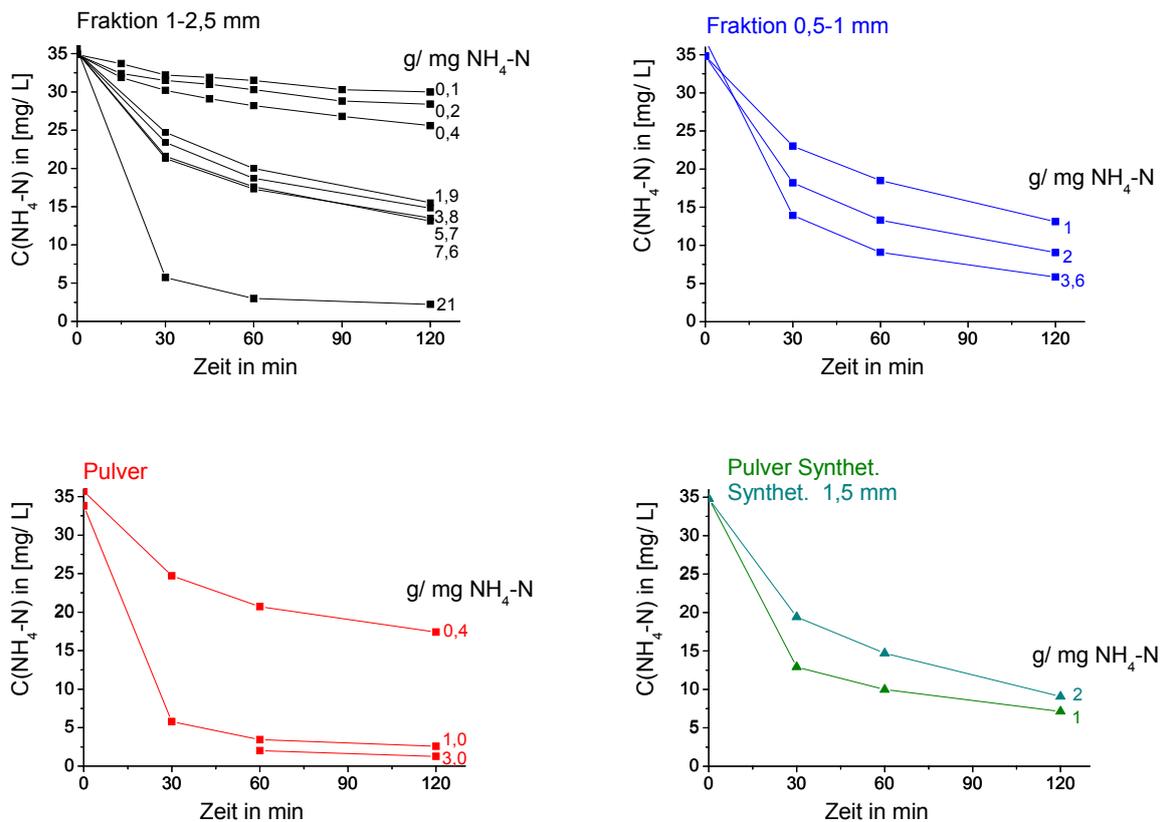
Bei einer Betriebsweise des Reaktors als expandiertes Bett, sowie Materialentnahme mittels Lufthebers aus dem tiefergelegenen Reaktorbereich und Materialzudosierung im oberen Reaktorbereich ist davon auszugehen, dass sich durch die hieraus resultierende Durchmischung des Systems keine klare Durchbruchfront für Ammonium mehr ergibt. Batchversuche sind folglich für eine erste Abschätzung des Materialmengenbedarfs geeignet.

Ermittelt werden sollte die benötigte Zeolithmenge, um eine Ammoniumausgangskonzentration von  $C_0(\text{NH}_4\text{-N})=35 \text{ mg/ L}$  innerhalb von 2 Stunden Reaktionszeit auf unter  $C_{2h}(\text{NH}_4\text{-N})=2 \text{ mg/ L}$  zu senken. Variiert wurden die im Batchversuch eingesetzten Fraktionen des Zeoliths. Eingesetzt wurde ein Zeolith (Klinoptiloith) der Fa. Zeocem sowie ein synthetischer Zeolith der Fa. Süd-Chemie.

Tab. 5.3: Abnahme der Ausgangskonzentration von  $C_0(\text{NH}_4\text{-N}) = 35 \text{ mg/L}$  innerhalb von 2 Stunden in Abhängigkeit von der Zeolithfraktion und der eingesetzten Zeolithmenge gegenüber der Gesamtfracht im Batchversuch.

Fraktion	$C_0(\text{NH}_4\text{-N})$	$C_{2h}(\text{NH}_4\text{-N})$	Zeolith eingesetzt pro Ammonium	Beladung nach 2h
[mm]	[mg NH <sub>4</sub> -N/ L]	[mg NH <sub>4</sub> -N/ L]	[g/ mg NH <sub>4</sub> -N]	[mg NH <sub>4</sub> -N/ g]
1-2,5	35	30	0,1	1,4
1-2,5	35	28	0,2	1,0
1-2,5	35	26	0,4	0,7
1-2,5	35	16	1,9	0,3
1-2,5	35	15	3,8	0,2
1-2,5	35	13	5,7	0,1
1-2,5	35	14	7,6	0,1
1-2,5	36	2	20,5	0,05
0,5-1	35	13	1,0	0,7
0,5-1	35	9	1,9	0,4
0,5-1	37	6	3,6	0,2
Pulver	36	17	0,4	1,4
Pulver	34	3	1,0	0,9
Pulver	34	2	2,0	0,5
Pulver	34	1	3,0	0,3
Pulver <sup>1</sup>	35	7	1,0	0,8
1,5 <sup>1</sup>	35	9	1,9	0,4

<sup>1</sup> Synthetischer Zeolith der Fa. Süd-Chemie.



**Abb. 5.2:** Beladungsversuch für Zeolith mit Ammonium bei Kontaktzeiten < 2 Stunden mit  $C_0(\text{NH}_4\text{-N}) = 35 \text{ mg/L}$ . Variiert wurden die Fraktionen des Zeoliths.

Aus Abbildung 5.2 und Tabelle 5.3 wird ersichtlich, dass mit abnehmender Fraktionsgröße der Materialbedarf an Zeolith für das zuvor definierte Reinigungsziel signifikant abnahm. Naheliegender ist, dass mit abnehmender Fraktionsgröße die Diffusionswege für Ammonium ins Korninnere verkürzt wurden (Kap. 4). Ein verbesserter Ionenaustausch war somit zu beobachten. Die Versuchsreihe mit pulverförmigen Zeolith gibt folglich Auskunft über den Mindestbedarf an Zeolith (3 g Zeolith pro  $\text{mg NH}_4\text{-N}$  Fracht). Der Rückhalt von pulverförmigen Zeolith im Reaktor ist bei der geplanten Verfahrensführung (Kap. 2) jedoch technisch schwierig. Der Einsatz der nächst größeren Fraktion (0,5-1mm) sollte angestrebt werden. Der synthetische Zeolith zeigte keine deutlich verbesserte Ammoniumaufnahme gegenüber dem natürlichen Zeolith. Aufgrund der erhöhten Kosten für synthetische Zeolithe wird diese Option nicht weiter untersucht.

### 5.3 Säulenversuche zur Ermittlung des Zeolithbedarfs beim Scale-Up

Die Betriebsweise der späteren Pilotanlage mit einem expandierten Bett erfordert hohe Fließraten. Eine Teilrezirkulation des abzureinigenden Abwasser ist folglich notwendig, um eine hinreichend kleine Dimensionierung des Reaktors zu ermöglichen. Vorversuche mit vollständiger Rezirkulation der abzureinigenden Lösung liefern somit eine gute Abschätzung der Rezirkulationszeiten (bzw. auszutauschenden Porenvolumina der Säule) für einen definierten Materialeinsatz. Diese Erkenntnisse sind die Grundlage für die Dimensionierung einer Pilotanlage.

In Batchversuchen (Kap. 5.2) hatte sich gezeigt, dass der Materialbedarf an Zeolith mit abnehmender Fraktionsgröße signifikant geringer wurde. Unter der Vorgabe eine Initialkonzentration von  $C_{0(\text{NH}_4\text{-N})} = 35 \text{ mg/L}$  innerhalb  $< 2$  Stunden auf unter  $2 \text{ mg/L}$  abzusenken lässt sich aus den Batchversuchen für die Fraktion 0,5-1 mm ein auf die Ammoniumfracht bezogener Materialbedarf an Zeolith von ca.  $5\text{-}6 \text{ g/mg NH}_4\text{-N}$  abschätzen. Im realitätsnäheren Säulenversuch sollte diese Abschätzung verifiziert werden.

Es lag ein um 30% expandiertes Bett vor, d.h. die 100 cm Festbettschüttung wurden auf ein 130 cm Bett expandiert.

Des Weiteren wurde die Säule im „Batchbetrieb“ gefahren, d.h. der Auslauf der Säule wurde vollständig in den Vorratstank rezirkuliert. Gemessen wurde die zeitliche Konzentrationsabnahme von Ammonium im Vorratstank (das Fließschema des Versuchs entspricht dem in [Kap. 4.2.2](#)).

Tab. 5.4: Übersicht der Versuchsparameter:

Nr.	Fraktion	$\varnothing_{\text{Säule}}$	$h_{\text{Säule/ expSäule}}$	Zeolith <sub>Gesamt</sub>	$C_{0(\text{NH}_4\text{-N})}^1$	Vol.(NH <sub>4</sub> -N) <sup>2</sup>	Materialeinsatz <sup>3</sup>
	[mm]	[cm]	[cm]	[g]	[mg/ L]	[L]	[g/ mg NH <sub>4</sub> -N]
1	0,5-1	4,3	100/ 130	1200	35	4,2	9
2	0,5-1	4,3	100/ 130	1200	32	8,4	4,9

Nr.	Fließrate $v_f$	Leerbettverweilzeit	Porenvolumina <sup>4</sup>	Austauschzeit Porenvolumen
	[m/ h]	[min]	[Vol.-%]	[min]
1	22	3,6	46,5	1,6
2	22	3,6	46,5	1,6

- <sup>1</sup>  $C_0$  = Ausgangskonzentration von  $\text{NH}_4\text{-N}$  im Vorratstank
- <sup>2</sup> Volumen der Ammoniumlösung im Vorratstank
- <sup>3</sup> eingesetzte Menge an Zeolith gegenüber abzureinigender Ammoniumfracht
- <sup>4</sup> Porenvolumina = Interpartikelporosität (Anteil der Zeolithsäule welcher mit Lösung gefüllt ist)

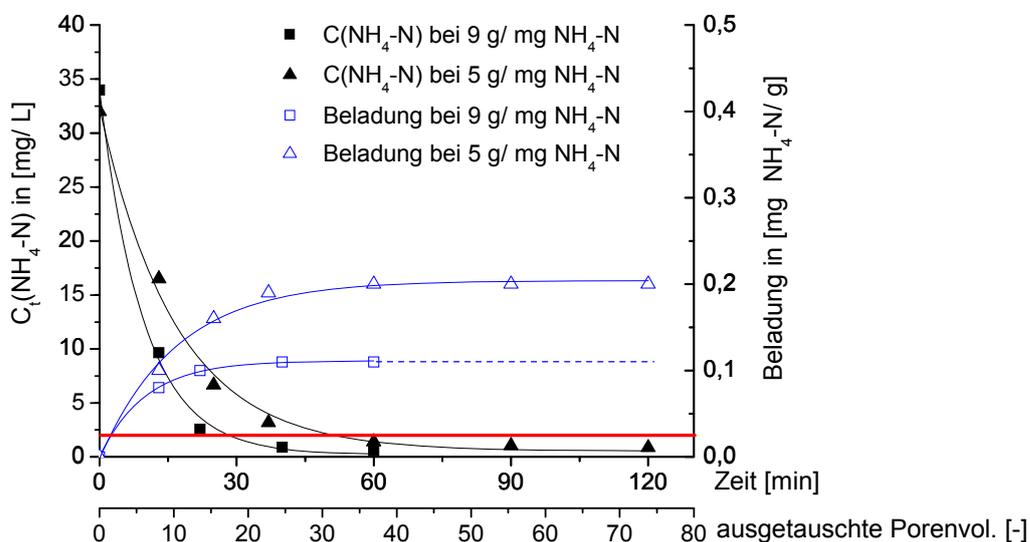


Abb. 5.3: Abnahme der Ammoniumkonzentration im Vorratstank und Zunahme der Beladung des Zeoliths mit Ammonium. Die Ausgangskonzentration  $C_{t=0}(\text{NH}_4\text{-N})$  betrug 35 mg/ L. Der Zeolith (Fa. Zeocem) wurde in der Fraktion 0,5-1 mm eingesetzt. Variiert wurde die eingesetzte Zeolithmenge gegenüber der abzureinigenden Ammoniumfracht.

Aus Abbildung 5.3 wird ersichtlich, dass bei einem Materialeinsatz von 9 g/ mg  $\text{NH}_4\text{-N}$  eine Absenkung der Ammoniumkonzentration im Vorratstank von 35 mg/ L auf unter 2 mg/ L innerhalb von 30 Minuten (= 18 ausgetauschte Porenvolumina) möglich war. Die erreichte Materialbeladung betrug 0,1 mg  $\text{NH}_4\text{-N/ g}$ . Eine Halbierung des Materialeinsatzes auf 5 g/ mg  $\text{NH}_4\text{-N}$  verdoppelte die benötigte Versuchszeit auf ca. 60 min (= 36 ausgetauschte Porenvolumina). Da aber ebenfalls die Konzentration auf unter 2 mg/ L abgesenkt wurde, konnte folglich die doppelte Beladung erzielt werden.

## 5.4 Bettexpansionsversuche im großen Versuchsreaktor

Zur Ermittlung der unter Laborbedingungen erreichbaren Bettexpansion in einem Wirbelschichtreaktor wurden Versuche mit einem Zeolith der Körnung 0,5 – 1,0 mm durchgeführt (Versuchsaufbau Kap. 4.2.5). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 5.4 dargestellt. Hierbei wurde zur bessern Vergleichbarkeit mit anderen Messreihen die Darstellung:

- Aufstromgeschwindigkeit auf der x-Achse und
- prozentuale Bettexpansion auf der y-Achse gewählt,

wobei das locker gelagerte Zeolithbett – dass sich nach Abschalten der Pumpe ohne weiteres zutun einstellte – als Bezugswert zur Ermittlung der prozentualen Bettexpansion angesetzt wurde.

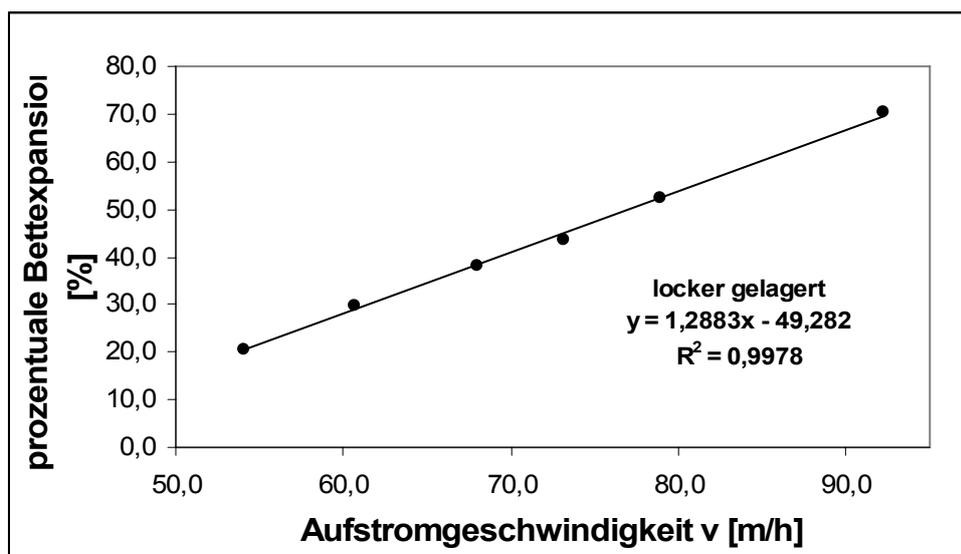


Abb. 5.4: Darstellung der prozentualen Bettexpansion in Abhängigkeit der Aufstromgeschwindigkeit

Bei den Versuchen konnte hierbei sehr schön der Bereich zwischen 55 m/h (1,4 l/min) und 90 m/h (2,2 l/min) als optimale Aufstromgeschwindigkeit ermittelt werden (Abb. 5.4). Darunter (ab ca. 0,9 l/min) expandierte das Bett zwar bereits, die Körner waren aber nur partiell expandiert und der Reaktor insgesamt noch nicht voll durchmischt. Darüber – über ca. 90 m/h (> 2,3 l/min) – war eine eindeutige Ermittlung der Bettexpansion nicht mehr möglich, da sich das Bett zu weit auseinander gezogen

hatte, und bereits eine Schichtung unterschiedlich schwerer Körner zu beobachten war.

Der optimale Bereich zwischen 55 m/h und 90m/h lieferte allerdings sehr gute Messergebnisse, die sich mit einer Bestimmtheit von  $R^2 = 0,9978$  linear, bzw. mit einer Bestimmtheit von  $R^2 = 0,9988$  polynomisch approximieren ließen.

Hierbei konnte ein sehr gut linearisierbarer Zusammenhang zwischen Aufstromgeschwindigkeit und Bettexpansion im Bereich zwischen 55 m/h und 90m/h erzielt werden. Darunter war das Zeolithbett nur partiell expandiert, darüber wurden die einzelnen Körner zu stark verwirbelt, so dass keine klare Wirbelschichtgrenze messbar war. Zudem kam es zu einer Klassierung unterschiedlich großer Zeolithkörner über die Reaktorhöhe.

Mit einer Aufstromgeschwindigkeit von 60 m/h bei 30% Bettexpansion wurden allerdings die bekannten Werte aus der Literatur nicht verifiziert. Kabakchiev gibt z.B. für eine 30%ige Expansion ca. 30 m/h als Mittelwert an. Dies ist evtl. auf den relativ geringen Durchmesser des Reaktors zurückzuführen, der aufgrund der hohen Scherkräfte (im Verhältnis zur durchgepumpten Fluidmenge) eine höhere Wandreibung hervorgerufen hat, die nur durch eine höhere Aufstromgeschwindigkeit kompensiert werden konnte.

In weiteren Versuchen, insbesondere vor Inbetriebnahme des nächst größeren Versuchsreaktors, muss die erzielbare Betthöhe - bei gleicher Aufstromgeschwindigkeit - noch weiter verifiziert werden.

## **6 Versuche zur Ammoniumaufnahme von Zeolith**

### ***6.1 Vergleich der Beladungskapazität von Zeolith in der Na<sup>+</sup>- und der H<sup>+</sup>-Form***

Es wurden jeweils 5 g natürliches Zeolith in Hinblick auf die Unterschiede bei der Ammoniumadsorption in Abhängigkeit der Beladungsform untersucht (Kap. 4.2.4). Hierbei standen zum einen Zeolith in der natürlichen Mischform aus H- und Na-Ionen sowie ein mit Natriumchloridlösung vorbehandeltes Zeolith in der Na-Form zu Verfügung. Die Messwerte dieser Versuche sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 6.1) graphisch dargestellt.

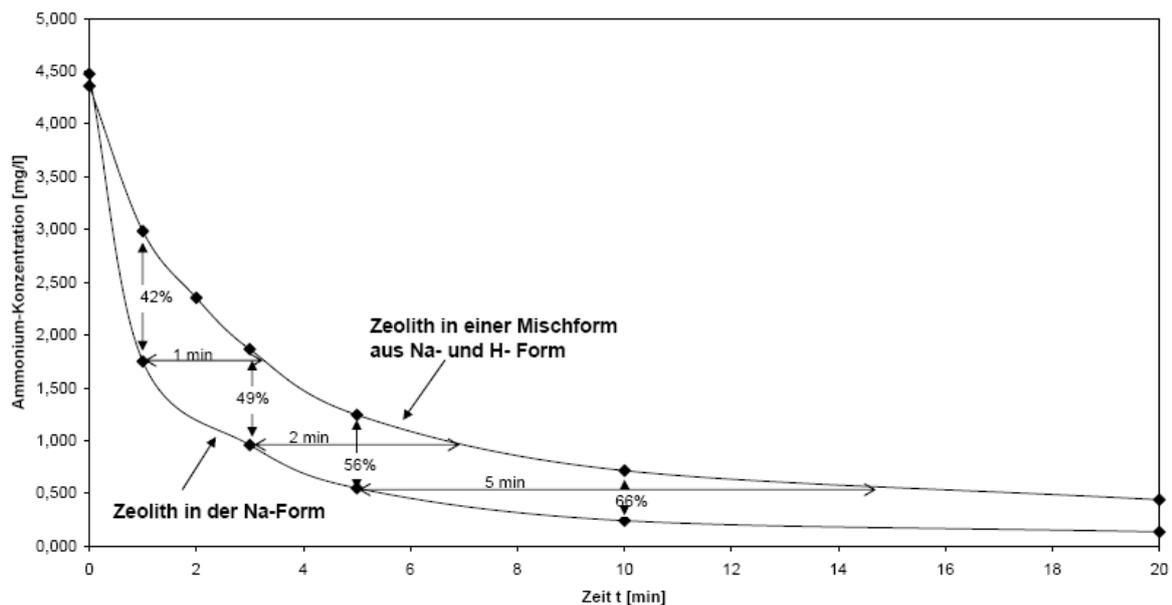


Abb. 6.1: Gegenüberstellung der Ammoniumkonzentrationsänderungen im Vorrats- und Auffanggefäß während der Beladung von 5 g Zeolith in der Natrium- bzw. der natürlichen Na- und H-Mischform

Hierbei fällt eindeutig das insgesamt bessere und schnellere Abschneiden des mit Natrium vorbehandelten Zeoliths auf. Es entfernt zum einen mehr Ammonium aus der Vorlage ( $0,2 \text{ mg}_{\text{NH}_4/\text{l}}$  gegenüber  $0,5 \text{ mg}_{\text{NH}_4/\text{l}}$ ), zum anderen erreicht es auch deutlich schneller eine Konzentration als die natürliche Zeolith-Mischform.

Nach einer Minute Versuchszeit beträgt der Unterschied zwischen beiden Beladungsformen noch ca. 42 %, allerdings erreicht die Mischform erst eine Minute später als die Natriumform die gleiche Konzentration.

Nach drei Minuten Versuchszeit beträgt der Unterschied in der Ammoniumkonzentration schon 49 %, und die Mischform benötigt weitere 2 Minuten um diesen Wert ebenfalls zu erreichen, wohingegen nach 5 Minuten Versuchszeit eine Differenz von 56 % und 5 Minuten Zeitverzug vorliegen.

Es hat sich daher klar gezeigt, dass die Natriumform des Ammoniums die eindeutig leistungsfähigere Beladungsform ist, die während der nachfolgenden Versuche der natürlichen Mischform vorzuziehen ist. Die Natriumform ist deutlich schneller, und erreicht früher deutlich niedrigere Konzentrationen der Ausgangslösung.

## 6.2 Ermittlung der maximalen Beladungskapazität von natürlichem Zeolith

Zur Ermittlung der maximal möglichen Zeolithbeladung von natürlichem Zeolith mit Ammonium wurden Versuche zur Beladung mit verschiedenen Ammoniumkonzentrationen und Ammoniumfrachten durchgeführt. Hierbei wurde zunächst Ammonium in Konzentrationen bis zu 100 mg/l und in einem zweiten Versuch ein bis ca. 200 mg/l zudosiert. Die Messwerte dieser Versuche in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 6.2 bis Abb. 6.5) graphisch dargestellt und wurden mit dem in Kap. 4.2.6 gezeigten Versuchsaufbau durchgeführt..

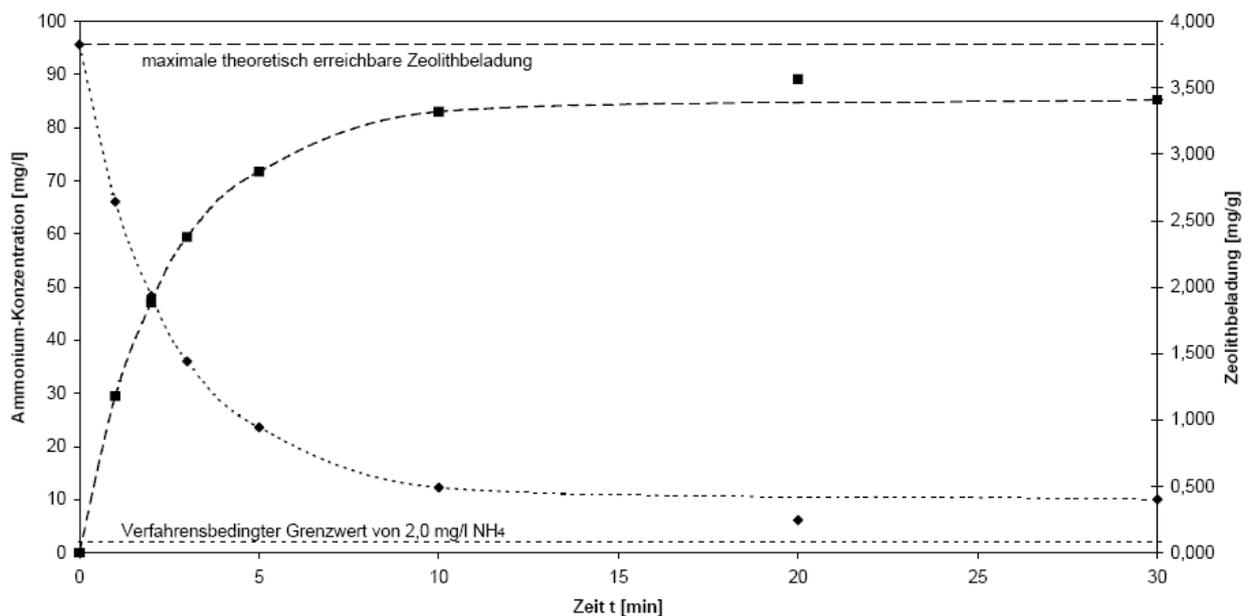


Abb. 6.2: Darstellung der Ammoniumkonzentration und der Zeolithbeladung von 5 g natürlichem Zeolith bei einer Anfangskonzentration von ca. 100 mg/l

In einem ersten Versuch sollte zunächst bei einer Ammoniumkonzentration von ca. 100 mg/l die maximale Beladungskapazität des verwendeten Zeoliths verifiziert werden. Hierbei ergaben sich analog zu den mit einer Konzentration von 50 mg<sub>NH4</sub>/l eine sehr gute Abnahme des Ammoniums auf ca. 10 mg/l (Abb. 6.2). Dies entspricht ca. 90 % Eliminationsrate, wobei ca. 70% des Ammoniums innerhalb der ersten 5 Minuten aufgenommen und am Ionentauscher adsorbiert wurde.

Hierbei stellte sich eine maximale Beladung von ca. 3,5 mg<sub>NH4</sub>/g<sub>Zeolith</sub> ein, was im Vergleich mit den bisher vorliegenden Daten eine Steigerung um ca. 1,5 mg/g darstellt.

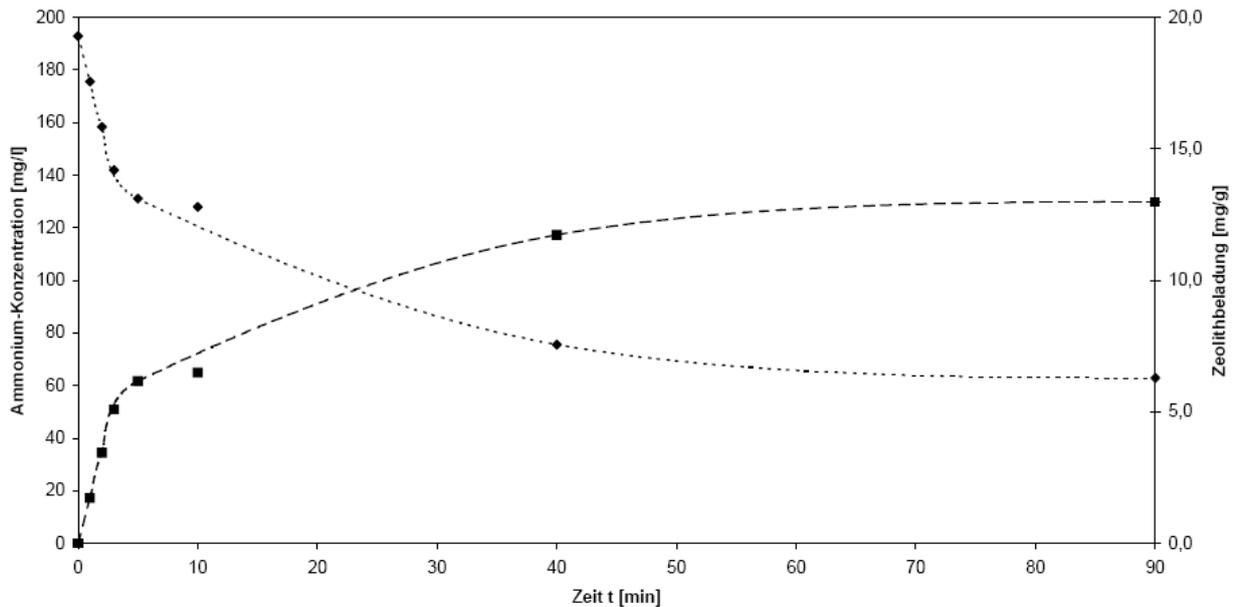


Abb. 6.3: Darstellung der Ammoniumkonzentration und der Zeolithbeladung von 5 g natürlichem Zeolith bei einer Anfangskonzentration von ca. 200 mg/l

In einem zweiten Versuch wurde daraufhin erneut die maximal mögliche Beladungskapazität untersucht, da aufgrund der Überschreitung der bisher für möglich gehaltenen Beladungskapazität um 50 % mit deutlich höheren Werten für natürliche Zeolithe gerechnet werden musste. Hierzu war eine Verlängerung der Versuchsdauer bis zum Erreichen eines stabilen Kurvenverlaufs nötig. In [Abb. 6.3](#) sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe mit einer Startkonzentration von ca. 200 mg<sub>NH4</sub>/l dargestellt. Hierbei fällt der in Vergleich zu [Abb. 1](#) deutlich ungleichförmigerer Verlauf der Messkurven auf. Zwar findet ein erster Abfall der Ammoniumkonzentration zunächst auch innerhalb der ersten fünf Minuten statt, allerdings wird hier nur ca. 50% der maximalen Beladungskapazität adsorbiert, während der Gleichgewichtszustand erst zum Ende der 90 Minuten Versuchszeit erreicht wird. Des Weiteren ist das Zeolith bei diesem Versuch nur in der Lage 70 % der Ammoniumkonzentration zu eliminieren. Als Novum ist jedoch die bisher unerreichte Zeolithbeladung von 13,5 mg<sub>NH4</sub>/g<sub>Zeolith</sub> zu betrachten, die die bisherigen Ergebnisse zur Erreichung der maximalen Beladungskapazität um das vierfache überschreiten.

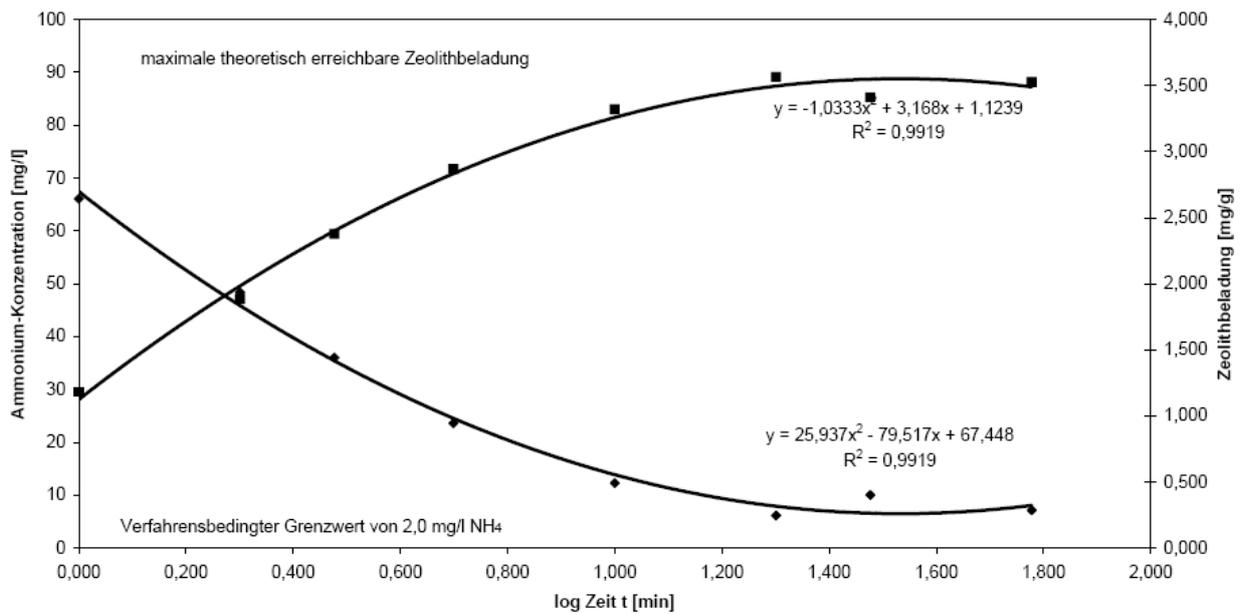


Abb. 6.4: halb logarithmische Darstellung der Ammoniumkonzentration und der Zeolithbeladung von 5 g natürlichem Zeolith bei einer Anfangskonzentration von ca. 100 mg/l

Zur besseren Auswertung der Ergebnisse und zur mathematischen Auswertung der Messwerte wurde in den Abb. 6.4 und Abb. 6.5 eine halblogarithmische Darstellung der zuvor ermittelten Messwerte gewählt.

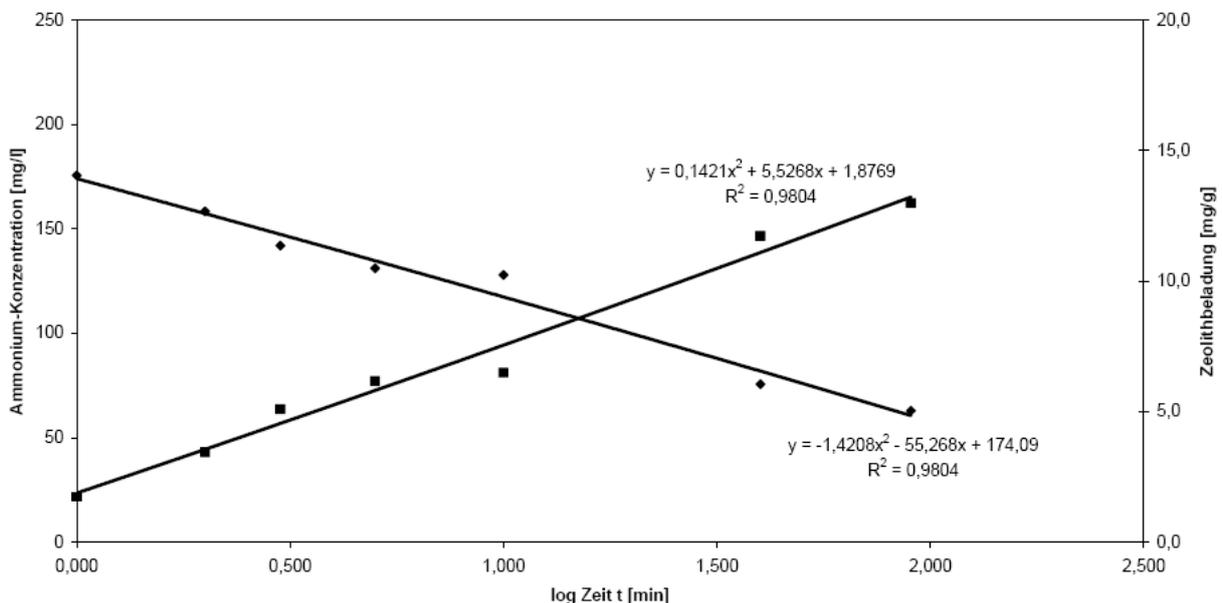


Abb. 6.5: halb logarithmische Darstellung der Ammoniumkonzentration und der Zeolithbeladung von 5 g natürlichem Zeolith bei einer Anfangskonzentration von ca. 200 mg/l

Ziel war die exakte Beschreibung mit mathematischen Formeln. Hierbei zeigte sich in (Abb. 6.4) eine sehr gute ( $R > 0,99$ ) Übereinstimmung mit einer quadratischen

Gleichung, während bei den Versuchen mit der höheren Anfangskonzentration (Abb. 6.5) nur eine gute lineare Übereinstimmung zu erzielen war.

In den vorliegenden Versuchen sollte die maximal erreichbare Beladungskapazität der für die vorliegenden Versuche optimal geeigneten natürlichen Zeolithe ermittelt werden. Hierbei stellte sich heraus, dass die bisher geschriebene obere Grenze der Beladungskapazität bei mindestens  $13,5 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{g}_{\text{Zeolith}}$  liegen. Ferner hat sich gezeigt, dass die Beladungskapazität entgegen den bisher gemachten Untersuchungen in Konzentrationsbereichen ab ca.  $100 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{l}$  zu einem geänderten Beladungsverhalten führen. Dies lässt sich vermutlich mit dem höheren „Druck“ der Ammoniumionen erklären, die erst bei höheren Konzentrationen  $> 50 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{l}$  in der Lage sind, tiefer in den Zeolithporen liegende Bindungsstellen zu erreichen. Vor allem das von Abb. 6.2 abweichende Kurvenverhalten in Abb. 6.3 legt diese Vermutung nahe.

### ***6.3 Vergleich der Beladungskinetik und der Adsorptionsgeschwindigkeit an Zeolith***

Zur Ermittlung der unter Laborbedingungen erreichbaren maximalen Beladungskapazität von natürlichem Zeolith wurden Versuche in einem Rohrreaktor durchgeführt. Ziel war es den Zusammenhang zwischen Ammonium-Anfangskonzentration ( $\text{mg}/\text{l}$ ) und zur Verfügung stehender Zeolithmenge ( $\text{g}/\text{mg}_{\text{NH}_4}$ ) in Bezug auf die Adsorptionsgeschwindigkeit und die erreichbare Beladungsmenge zu ermitteln. Die Ergebnisse der Beladungsuntersuchungen sind in den Abbildungen 6.6 - 6.9 dargestellt. Das Fließschema des Versuchs entspricht dem in Kap. 4.2.4 beschriebenen.

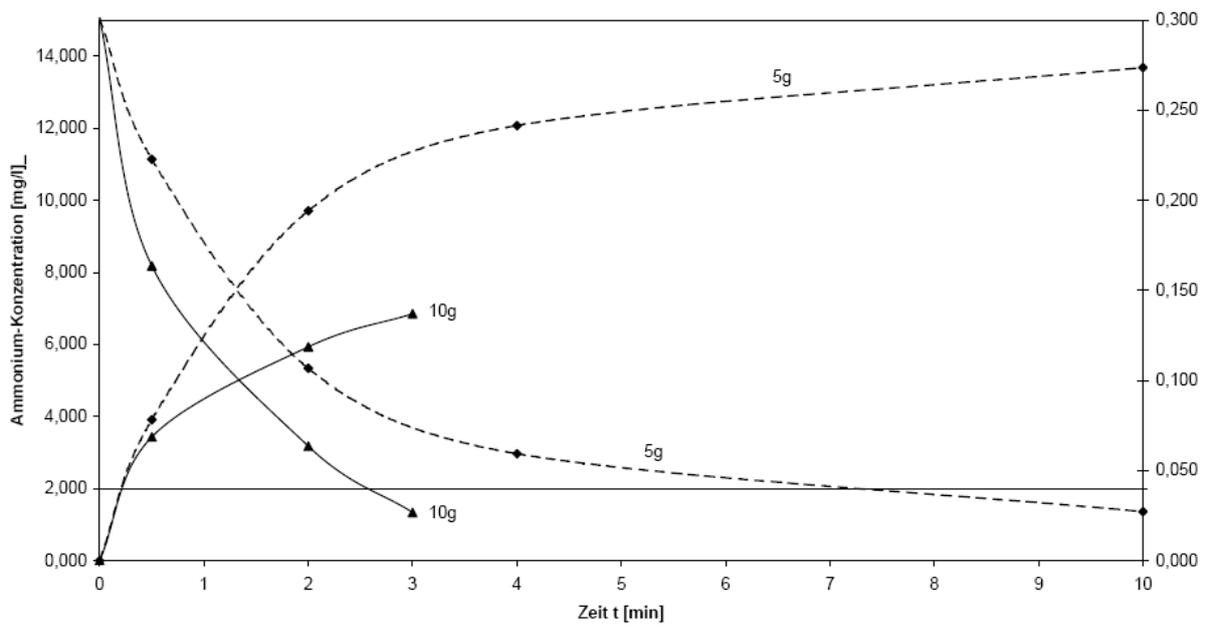


Abb. 6.6: Darstellung der  $\text{NH}_4$ -Abnahme und der Zunahme der Zeolithbeladung bei unterschiedlichen Zeolithmengen und einer Ammonium-Anfangskonzentration von 20 mg/l

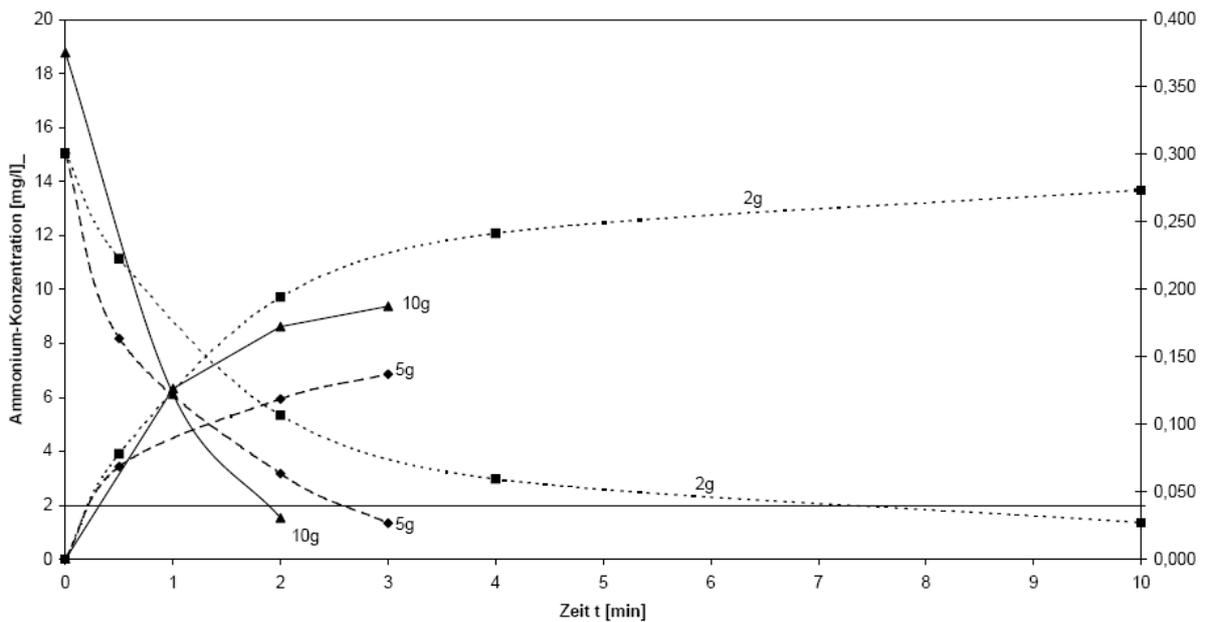


Abb. 6.7: Darstellung der  $\text{NH}_4$ -Abnahme und der Zunahme der Zeolithbeladung bei unterschiedlichen Zeolithmengen und einer Ammonium-Anfangskonzentration von 20 mg/l

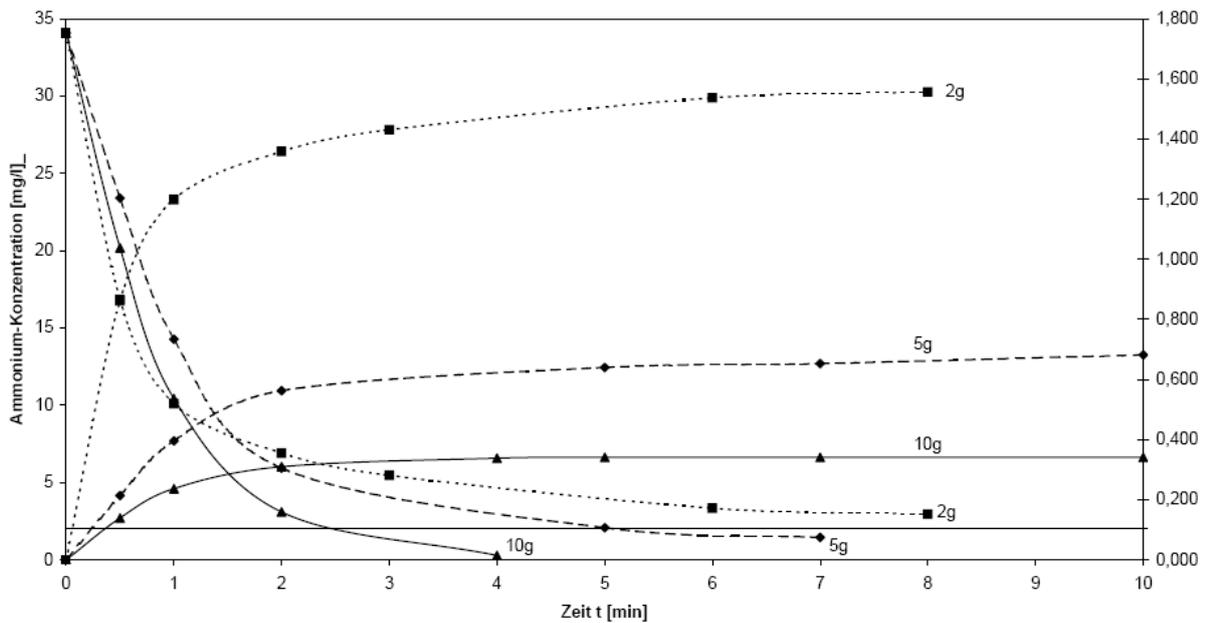


Abb. 6.8: Darstellung der  $\text{NH}_4$ -Abnahme und der Zunahme der Zeolithbeladung bei unterschiedlichen Zeolithmengen und einer Ammonium-Anfangskonzentration von 35 mg/l

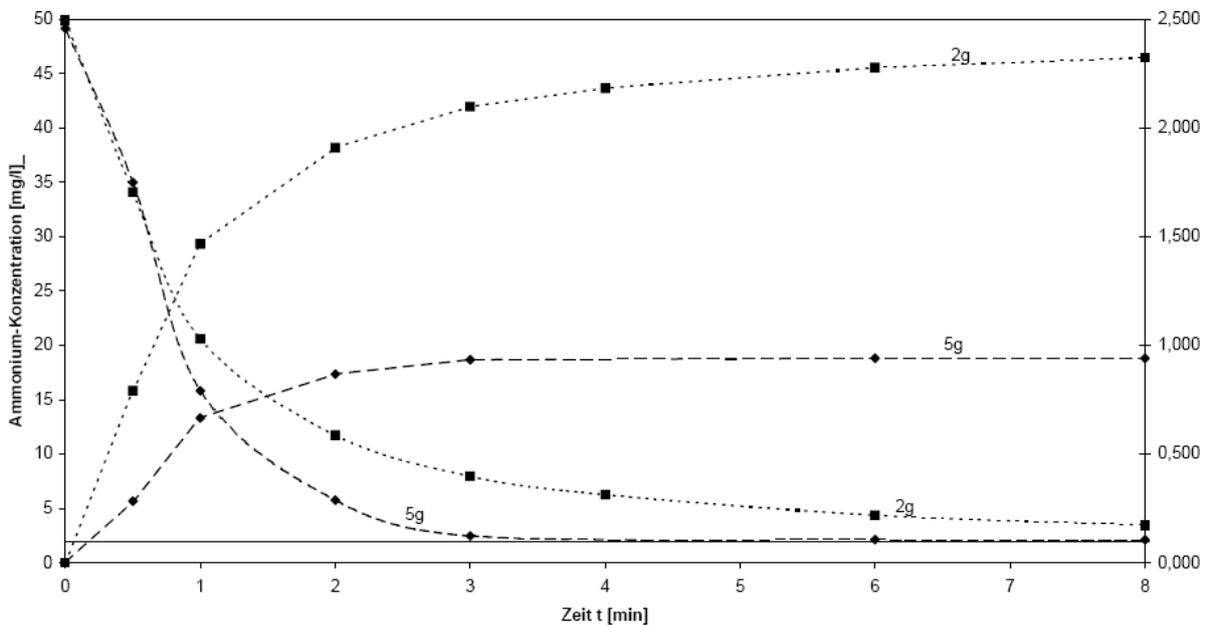


Abb. 6.9: Darstellung der  $\text{NH}_4$ -Abnahme und der Zunahme der Zeolithbeladung bei unterschiedlichen Zeolithmengen und einer Ammonium-Anfangskonzentration von 50 mg/l

Bei der Betrachtung der einzelnen Kurven fällt auf, dass es sich beim Ionenaustausch um einen sehr schnellen Prozess handelt, der innerhalb weniger Minuten (abhängig von den Anfangskonzentrationen an Ammonium und Zeolith) den Grenzwert von 2,0  $\text{mg}_{\text{NH}_4}/\text{l}$  erreicht. Hierbei scheint die Konzentration an Zeolith

[g/mg<sub>NH4</sub>] einflussreicher auf den Prozess zu sein, als die Anfangskonzentration an NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Vergleiche zwischen gleichen Zeolithmengen und verschiedenen Anfangskonzentrationen ergeben nur minimale Unterschiede. Ein Trend lässt sich erkennen. Verdoppelt man die Zeolithmenge von 2,5 auf 5,0 g/mg bewirkt dies eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit (von ca. 7 min auf ca. 3 min), die Verdopplung der Zeolithmenge von 5,0 auf 10,0 g/mg beschleunigt diesen Prozess hingegen kaum noch (von 3 min auf 2 min).

Stellt man die verschiedenen Ammoniumkonzentrationen bzw. die zugegebenen Zeolithmengen der Zeit bis zum Erreichen der Zielkonzentration in der Lösung gegenüber, ergeben sich die in Abb. 6.10 und 6.11 dargestellten Graphiken.

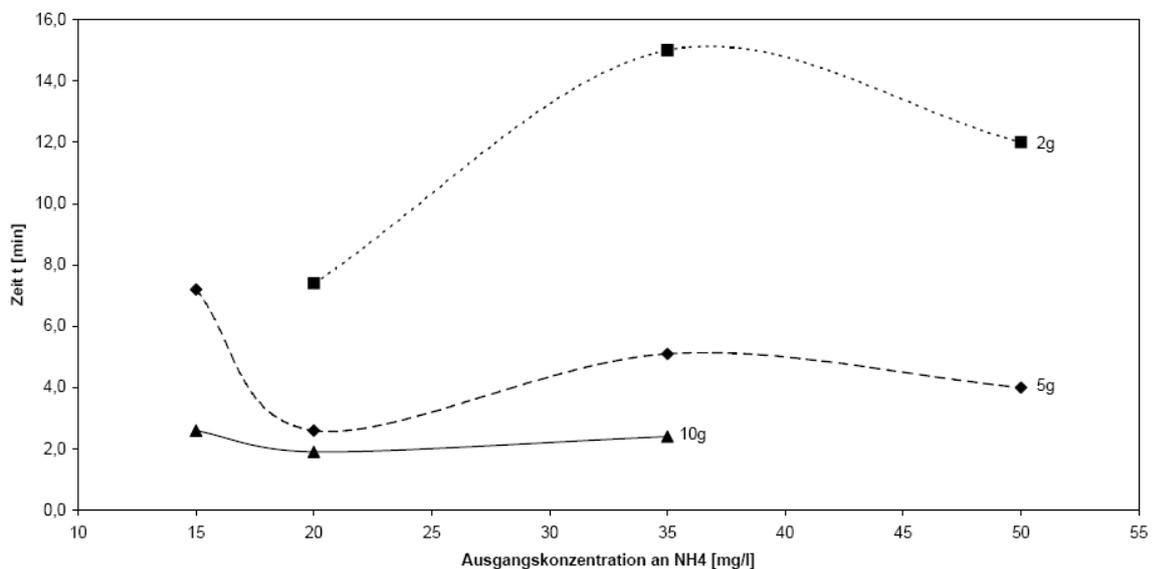


Abb. 6.10: Gegenüberstellung der zugesetzten Zeolithmengen zur Darstellung der Zeit bis zum Erreichen der Zielkonzentration von 2,0 mg/l in Abhängigkeit der verschiedenen Anfangskonzentrationen

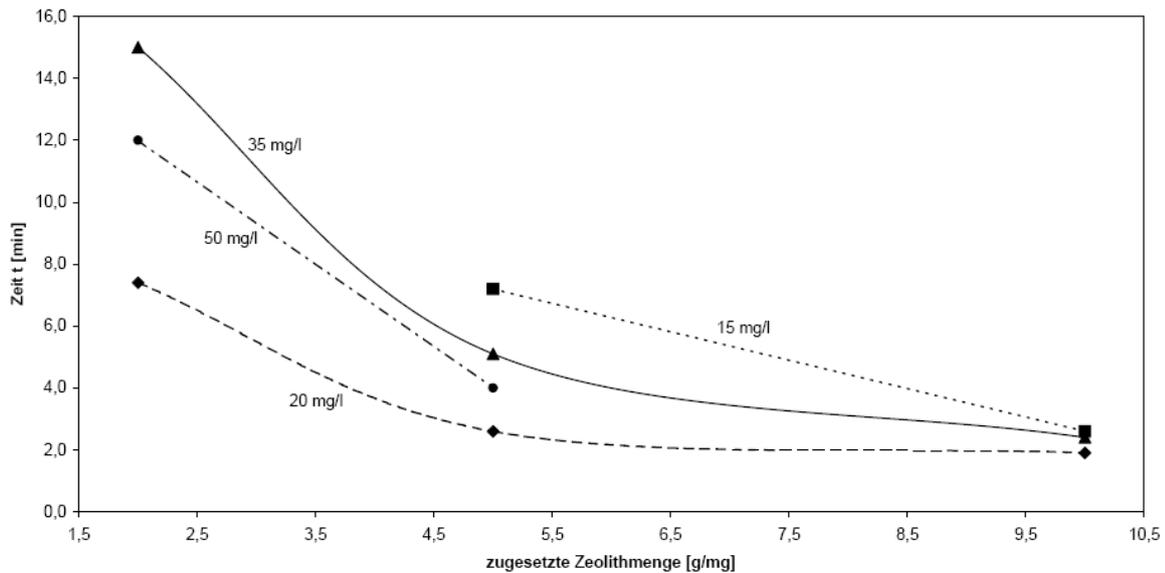


Abb. 6.11: Gegenüberstellung der verschiedenen Anfangskonzentrationen zur Darstellung der Zeit bis zum Erreichen der Zielkonzentration von 2,0 mg/l in Abhängigkeit der zugesetzten Zeolithmenge

Auffällig ist aber, dass die ermittelten Daten, außer den oben angesprochenen Trend, kaum einen direkten Zusammenhang zwischen Zeolithmenge und  $\text{NH}_4^+$ -Anfangskonzentration zulassen. Zwar hat die Zeolithmenge einen deutlich messbareren Einfluss (Abb. 6.10) als die Anfangskonzentration (Abb. 6.11), die Kurven insgesamt lassen jedoch keinen direkten mathematischen Zusammenhang erkennen.

#### 6.4 Auswertung des Beladungsverhaltens von Zeolith

In den Versuchen zur Beladung natürlichen Zeoliths mit wässriger Ammoniumlösung wurden verschiedene Anfangskonzentrationen zur Beladung ausprobiert (Versuchaufbau Kap. 4.2.6). Hierbei zeigte sich (Abb. 6.12), dass sich die Adsorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Anfangskonzentration sehr unterschiedlich verhält. Zunächst fiel bei diesen Versuchen auf, dass bei Konzentrationen kleiner  $50 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{l}$  im Prinzip keine Änderungen im Adsorptionsverhalten beobachtet werden kann. Erst bei höheren Konzentrationen ( $100 \text{ mg/l}$ ) verschlechtert sich die Adsorptionsrate von ca. 99% auf ca. 90%, obwohl die maximale Beladungskapazität nicht erreicht ist.

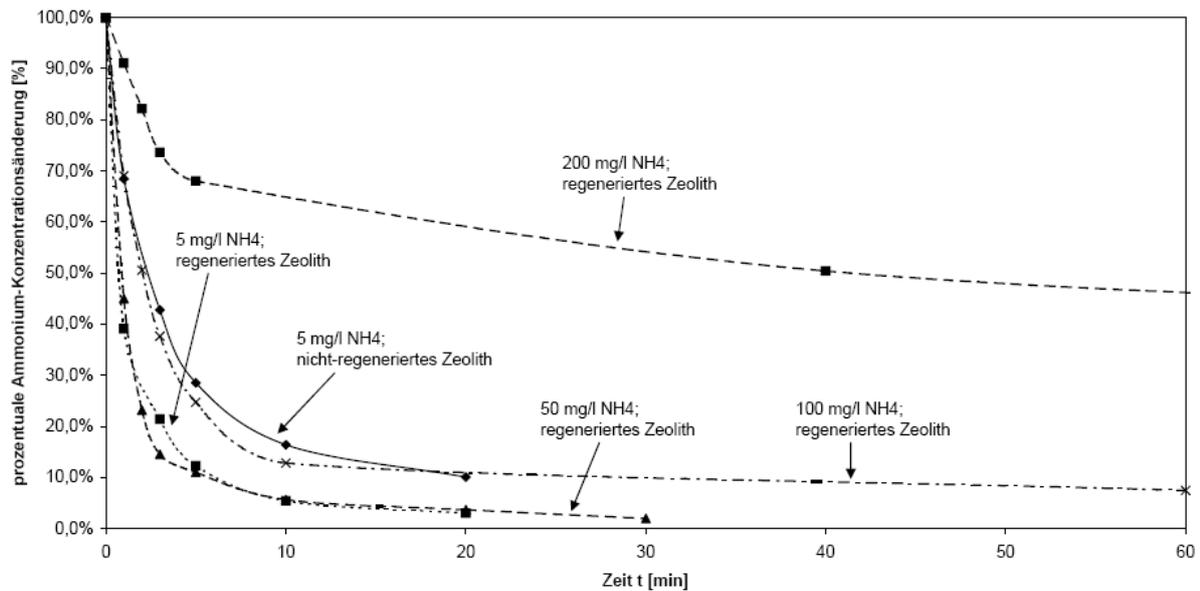


Abb. 6.12: Gegenüberstellung der prozentualen Ammoniumkonzentrationsänderung während der Beladung von 5 g natürlichem Zeolith mit Ammoniumstandardlösung unterschiedlicher Anfangskonzentration

Diese Abbaugeschwindigkeit liegt aber immer noch im Bereich dessen, was mit einem unregenerierten (d.h. nicht mit Natrium vorbehandeltem) Zeolith erreichbar ist. Diese Verschlechterung der Abbaurate nimmt jedoch ab einer Anfangskonzentration von 100 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/l rapide ab, so dass die maximale prozentuale Ammoniumkonzentrationsabnahme bei 200 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/l nur 50% beträgt.

Anhand der vorliegenden Messwerte liegt der Schluss nahe, dass sich in Abhängigkeit der Anfangskonzentration an Ammonium ein Gleichgewichtszustand mit dem Zeolith und dem bereits auf dem Zeolith adsorbierten Ammonium einstellt. So ist es trotz erheblich höherer Ammonium-Adsorptionskapazität nicht mehr möglich bei Konzentrationen über 50 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/l einen unteren Grenzwert von 2,0 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/l zu erreichen. Es scheint von daher unumgänglich bei späterer Anwendung des Verfahrens in Abhängigkeit der möglichen Zulaufkonzentrationen ggf. eine mehrstufige Anlage vorzuhalten, um die notwendige Sicherheit der Anlagenleistung zu gewährleisten. Ferner hat sich aber aufs neue gezeigt, dass sich innerhalb der ersten 3 bis 5 Minuten mindestens 50 % der Anfangsammoniumkonzentration entfernen lassen, und sich diese Leistung bei abnehmender Startkonzentration noch steigern lässt. Die schon während der Planungsphase geäußerte Zielsetzung, bei der Anlagenentwicklung nicht auf die absolute Adsorptionskapazität, sondern auf die

Regenerativität und die verfahrenstechnische Eignung des verwendeten Zeoliths zu achten, hat sich als richtig erwiesen und konnte mit den vorliegenden Messwerten bewiesen werden.

### **6.5 Vergleich der Adsorption von Ammonium an Zeolith aus Hamburger Grundwasserquellen**

Ermittelt werden sollte die maximal zu erwartende Ammoniumbeladung von Klinoptilolith durch reales Grundwasser aus dem Großraum Hamburg. Als Referenz wurde eine Adsorptionsisotherme mit einer künstlichen Ammoniumlösung, d.h. ohne eventuelle Austauschkonkurrenten, aufgenommen.

Durch Ammonium belastetes Grundwasser wurde einem Pegel in Finkenwerder entnommen. Die Entnahmetiefe lag zwischen 4,5 und 7,3 m. Messungen des Pegels im Zeitraum von 1991 bis 2004 zeigten konstant hohe Ammoniumgehalte im Bereich von 10-20 mg  $\text{NH}_4/\text{L}$ . Die für die folgenden Batchversuche genutzte Grundwasserprobe war mit 13,2 mg  $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$  belastet. Der pH lag bei 6,2.

Als Ionenaustauscher wurden verschiedene Klinoptilolithe der Firmen Zeobon, Zeocem und Zeolith Deutschland eingesetzt.

Die Materialien wurden zunächst bei 105°C für 48h getrocknet und anschließend im Batchversuch untersucht. Die Kontaktzeit zwischen Ionenaustauscher und Grundwasser betrug 24 h zur „Gleichgewichtseinstellung“. Die Klinoptilolithe wurden in den handelsüblichen Fraktionen 2,5-5 mm oder 1-2,5 mm eingesetzt.

Bei den Batchversuchen mit realem Grundwasser wurden bereits für geringe Gleichgewichtskonzentrationen ( $C_G(\text{NH}_4\text{-N}) < 5 \text{ mg}/\text{L}$ ) vergleichsweise hohe Beladungen ( $q \sim 4 \text{ mg NH}_4\text{-N}/\text{g}$ ) des Zeoliths erzielt (Abb. 6.13). Zu erwarten wäre gewesen, dass mit einer reinen Ammoniumlösung höhere Beladungen gegenüber realem Grundwasser erreichbar sind. Das Gegenteil war der Fall. Selbst für hohe Gleichgewichtskonzentrationen ( $C_G(\text{NH}_4\text{-N}) \sim 60 \text{ mg}/\text{L}$ ) konnte im Referenzversuch lediglich eine Beladung von  $q = 1,7 \text{ mg NH}_4\text{-N}/\text{g}$  ermittelt werden.

Das reale Grundwasser wurde unmittelbar nach der Entnahme im Batchversuch eingesetzt. Das pH betrug zu diesem Zeitpunkt 6,2. Nach 24 Stunden Reaktionszeit

war das pH auf 7,8 angestiegen. Es ist nicht davon auszugehen das hierdurch eine signifikante Umwandlung von Ammonium zu Ammoniak stattgefunden hatte.

24 Stunden nach der Grundwasserentnahme zeigte sich ein kräftiger gelber Niederschlag im Vorratstank für das Grundwasser sowie den Batchgefäßen zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen. Es ist nicht davon auszugehen das Ammonium direkt ausgefallen ist. Der gelbe Niederschlag deutete auf das Ausfallen von Eisenoxiden (ev. das Eisenhydroxid Goethit) hin. Eisenoxide und im besonderen Maße frisch ausgefällte Eisenhydroxide wären in der Lage Ammonium zu adsorbieren. Für den Batchversuch würde dies bedeuten das der Zeolith als Adsorber ev. durch die frisch ausgefällten Eisenoxide in seiner Wirkung unterstützt wurde. Folglich wäre für den Zeolith eine nicht vorhandene Kapazität ermittelt worden.

Als erste Abschätzung der Materialkapazität (Fraktion 1-2,5 mm) sollte deshalb nur der Versuch mit reiner Ammoniumlösung genutzt werden. Es zeichnete sich hier eine maximal erzielbaren Beladung von 2 mg NH<sub>4</sub>-N/ g (nach 24 Stunden Kontaktzeit für die Fraktion 2,5-5 mm) ab.

Aufgrund der „unkontrolliert“ ablaufenden chemischen Reaktionen von frisch entnommenen Grundwasser bzw. der problematischen Stabilisierung für Laborversuche, wird im Folgenden lediglich mit Modelllösungen gearbeitet.

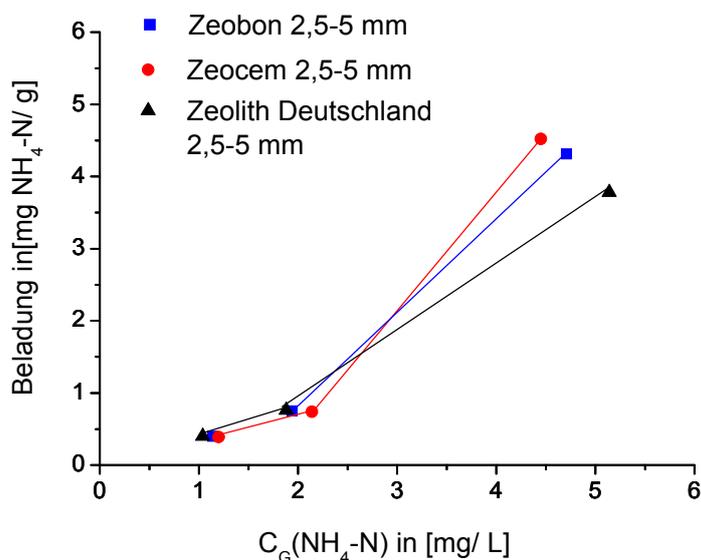


Abb. 6.13: Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Zeolithe mit realem Grundwasser.  $C_0(\text{NH}_4\text{-N})=13,2$  mg/L bei pH 6,2. Kontaktzeit im Batchversuch  $t=24$ h. Die Zeolithe wurde in der Fraktion 2,5-5 mm eingesetzt.

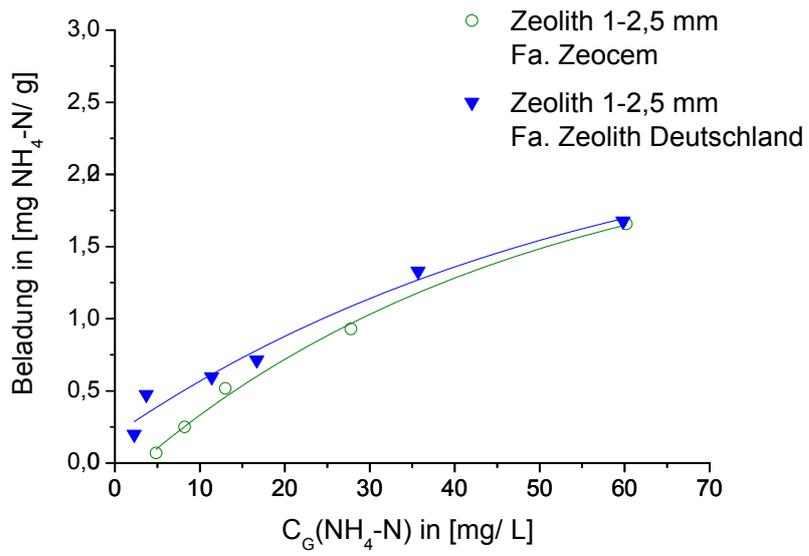


Abb. 6.14: Adsorptionsisotherme für Zeolith mit Ammoniumlösung. Kontaktzeit im Batchversuch  $t=24\text{h}$ . Der Zeolith wurde in der Fraktion 1-2,5 mm eingesetzt.

# 7 Regeneration von mit Ammonium beladenem Zeolith

## 7.1 Regeneration mit Natriumchlorid

### 7.1.1 Vorversuche zur Regeneration mit unterschiedlichen Natriumchlorid-Gehalten

Zur Ermittlung der Regenerationskapazität von mit Ammonium beladenem natürlichen Zeolith mittels Natriumchlorid wurden Versuche zur Be- und Entladung mit verschiedenen Natriumchlorid-Konzentrationen durchgeführt. Hierbei wurde zunächst Natrium im Verhältnis 1:1.000 zum Ammonium (1.000 Mol Natrium auf ein Mol Ammonium) zudosiert, in einem zweiten Versuch ein Ammonium/Natrium-Verhältnis von 1:10.000 ausgewertet. Die Messwerte der Versuche sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 7.1 bis Abb. 7.4) graphisch dargestellt und wurden mit dem in Kap. 4.2.7 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt.

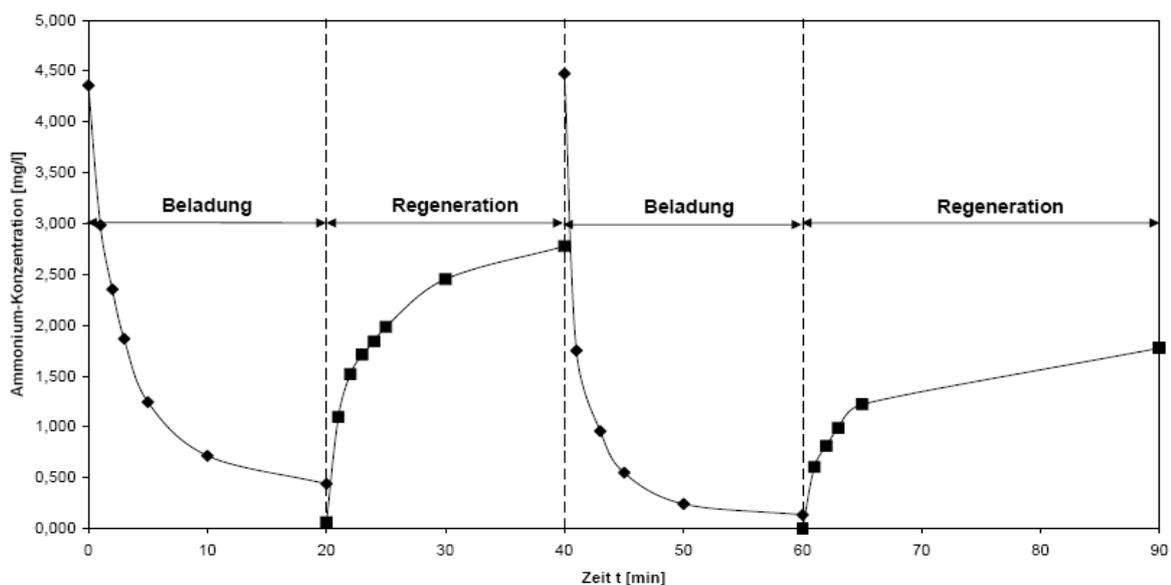


Abb. 7.1: Darstellung der Ammoniumkonzentrationsänderung im Vorrats- und Auffanggefäß während der Beladung und der Regeneration mit Natriumchlorid im Überschuss 1:1.000 (links) und 1:10.000 (rechts)

Die direkt aus den HachLange-Küvettentests gemessenen Ergebnisse der Zu- und Abnahme der Ammoniumkonzentration bei der Beladung und NaCl-Regeneration sind in Abb. 7.1 dargestellt. Man sieht hier sehr deutlich die schnelle Adsorption des Ammoniums an das Zeolith innerhalb weniger Minuten, wie auch die (nicht ganz so schnelle) Regeneration und Ammoniumabgabe an das Salzwasser.

Dargestellt als Zeolithbeladung (Gl. 4) über die Zeit in Form zweier unabhängig voneinander ablaufender Be- und Entladungsprozesse ergibt sich Abb. 7.2. Da es innerhalb der favorisierten - Verfahrenstechnisch bedingten - Reaktionszeit von ca. 20 Minuten nicht zu einer vollständigen Regeneration gekommen ist, ergibt sich ferner der in Abb. 7.3 dargestellte Verlauf der rechnerischen Gesamtzeolithbeladung.

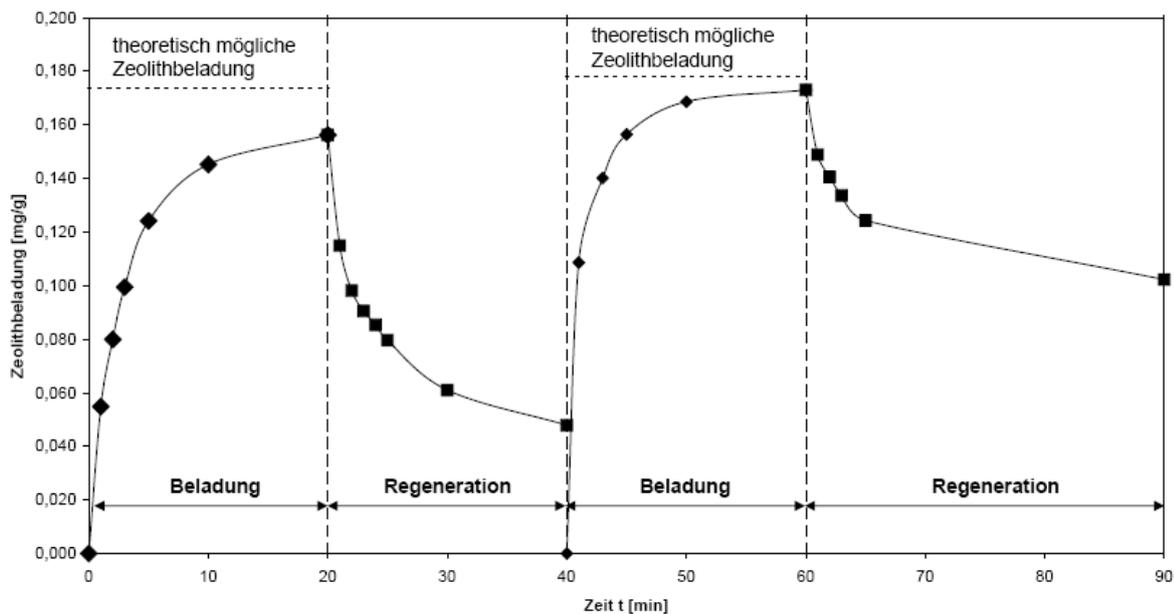


Abb. 7.2: zyklische Darstellung der Zeolithbeladung während der Beladung mit Ammonium und der Regeneration mit Natriumchlorid im Überschuss 1:1.000 (links) und 1:10.000 (rechts)

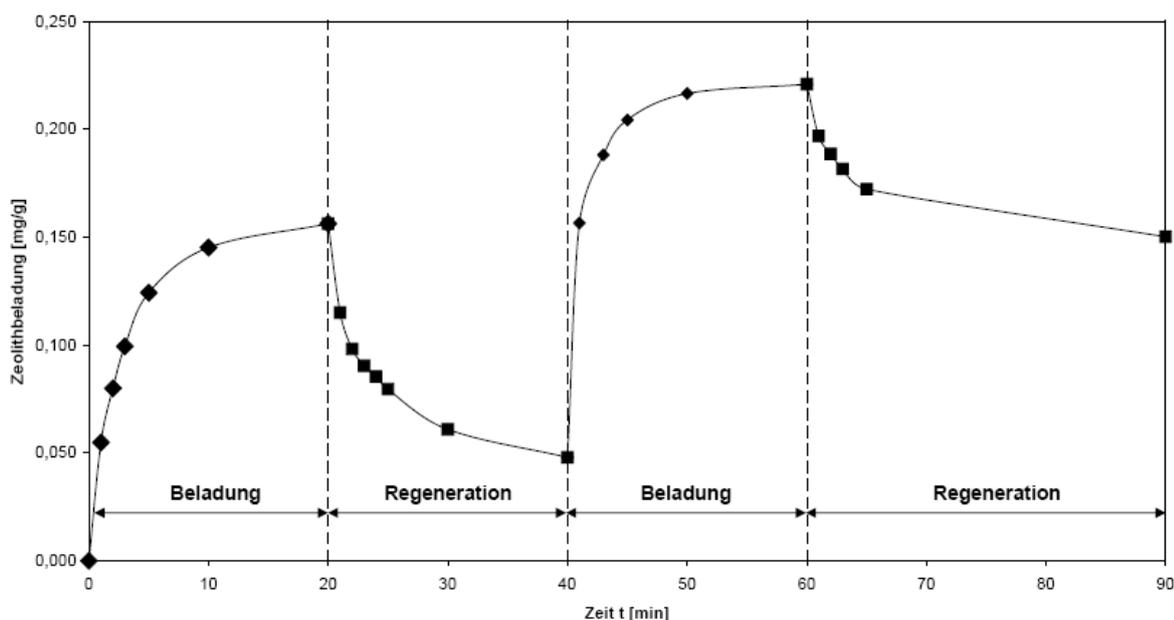


Abb. 7.3: Darstellung des tatsächlichen Zeolithbeladungszustandes während der Beladung mit Ammonium und der Regeneration mit Natriumchlorid im Überschuss 1:1.000 (links) und 1:10.000 (rechts)

Direkt gegenübergestellt ergeben sich so aus der Ammoniumkonzentrationsänderung und der Zeolithbeladung die in Abb. 7.4 dargestellten Graphen.

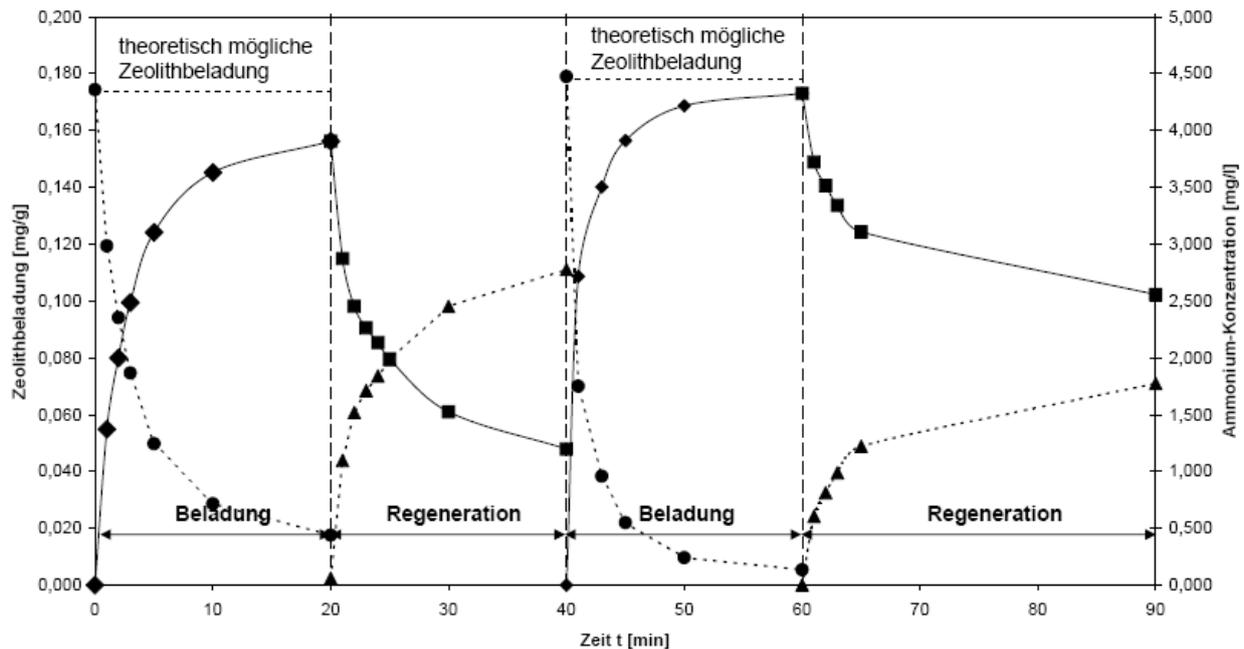


Abb. 7.4: Gesamtdarstellung der Zeolithbeladung und der Änderung der Ammoniumkonzentration im Vorrats- und Auffanggefäß mit Natriumchlorid im Überschuss 1:1.000 (links) und 1:10.000 (rechts)

Wie erwartet, war es möglich natürliches Zeolith mittels Durchleiten von Natriumchloridhaltigem Wasser zu regenerieren. Es zeigte sich jedoch, dass die Beladung unter Standardbedingungen schneller verläuft als die Regeneration, so dass nach 20 Minuten ca. 30% des zuvor adsorbierten Ammoniums auf dem Zeolith verbleiben. Ferner hat sich gezeigt, dass aufgrund zu hoher Chloridgehalte die Analytik zu stark fehlerbehaftet ist, so dass mit großen Verdünnungen gearbeitet werden muss, um verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Die relativ schlechte Regenerationsleistung des zweiten Regenerationsversuchs mit Natriumchlorid im Überschuss 1:10.000 lässt nur diesen Schluss zu. Darüber hinaus scheint ein mehr an Natriumchlorid im Bereich eines 10.000-fachen Überschusses keine bessere bzw. schnellere Regenerationsleistung als bei 1.000-fachem Überschuss aufzuweisen. Vielmehr ergibt sich die Frage, wie niedrig der Natriumchloridgehalt gewählt werden kann, um noch eine wirtschaftliche Regeneration zu ermöglichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Regeneration von natürlichem Zeolith mittels Natriumchlorid sehr gut geeignet ist eine gute und schnelle Regeneration zu ermöglichen. Allerdings ist diese Regeneration noch mittels z.B. Temperatur zu optimieren und der Analytik ist mehr Aufmerksamkeit zu widmen. Es müssen noch Versuche zum Verbleib des Ammoniums auf dem Zeolith nach unvollständiger

Regeneration unternommen werden, und es ist zu klären, wie viel Natriumchlorid tatsächlich benötigt wird, um effektiv zu regenerieren. Hier ist die Untergrenze zu ermitteln, bei der Natrium-Ionen zwar im Überschuss vorhanden, aber für die Prozessführung (Stichwort: Chloridkorrosion, Chloridkonzentration im Ablauf, Materialkosten und Umweltschadpotential) nötig sind. Auch hier sind von daher noch weitere Versuche nötig.

### **7.1.2 Zeitliche Synchronisation von Ammoniumaufnahme und Regeneration**

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, ist es notwendig für eine aktive Verfahrensführung des Zeoliths den 1. Verfahrensschritt der Ammoniumaufnahme im Reaktor sowie den 2. Schritt der Regeneration durch NaCl zeitlich zu synchronisieren.

In einem Batchvorversuch sollte abgeschätzt werden ob dies bei kurzen Kontaktzeiten (< 2 Stunden) und einer Ammoniumbelastung von  $C(\text{NH}_4\text{-N}) \sim 35 \text{ mg/L}$ , wie sie später im Verfahren zu erwarten sind, überhaupt möglich ist.

Im Batchversuch wurde der zeitliche Konzentrationsrückgang einer Ammoniumlösung in Gegenwart von Zeolith (Fa. Zeocem) ermittelt. Aus dem Konzentrationsrückgang ließ sich der Beladungszuwachs errechnen. Die Ausgangskonzentration betrug für alle Ansätze  $C_0(\text{NH}_4\text{-N}) = 35 \text{ mg/L}$  bei einem Calciumhintergrund von  $C(\text{Ca}) = 50 \text{ mg/L}$ . Der Calciumhintergrund wurde mittels  $\text{CaCO}_3$  eingestellt. Das pH betrug 7,9. Variiert wurde die Masse an Zeolith (0,54 , 1 und 2 g) für jeweils 150 mL Ammoniumlösung. Dies entspricht einem Materialeinsatz von jeweils 0,1, 0,2 und 0,4 g/ mg  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Der Zeolith wurde in der Fraktion 1-2,5 mm eingesetzt. Im folgenden Versuchsschritt wurde der Zeolith mittels einer NaCl-Lösung (50 mg/ L, pH 6,7) regeneriert.

Im Schritt der Ammoniumaufnahme wurde eine verbleibende Restkonzentration von deutlich  $\gg 2 \text{ mg NH}_4\text{-N/ L}$  akzeptiert, um möglichst hohe Materialbelastungen zu erzielen. Im Schritt der Regeneration sollte deutlich werden, das auch ein hoch beladener Zeolith bei kurzen Kontaktzeiten vollständig zu regenerieren war.

Aus Ansatz 1 (Abb. 7.5) wird ersichtlich, das bei einer Kontaktzeit von 2 Stunden eine Materialbelastung von  $> 1,6 \text{ mg NH}_4\text{-N/ g}$  erreichbar war. Eine Regeneration des

Zeoliths war ebenfalls innerhalb von 2 Stunden möglich. Eine verbliebene Restbelastung von  $< 0,2 \text{ mg NH}_4\text{-N/ g}$  war als akzeptabel zu bewerten.

Für die geringer beladenen Ansätze 2 und 3 ( $< 1,5 \text{ mg NH}_4\text{-N/ g}$ ) war nach 2 Stunden bereits eine vollständige Regeneration erreicht worden.

Da sich mit abnehmender Materialbelastung die Regenerationszeiten signifikant verkürzt haben, ist davon auszugehen, dass eine zeitliche Synchronisation von Ammoniumaufnahme sowie Regeneration des Zeoliths bei kurzen Kontaktzeiten und geringen Materialbelastungen, wie sie bei der angestrebte Verfahrensführung zu erwarten sind, realisierbar ist.

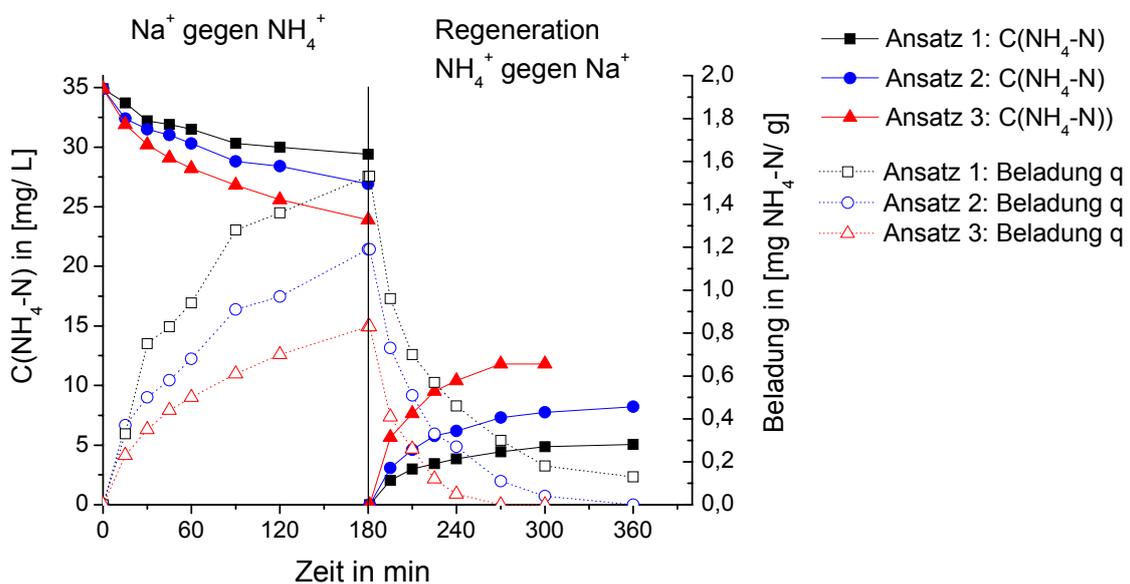


Abb. 7.5: Beladungs- und Regenerationsbatchversuch für Zeolith mit Ammonium bei Kontaktzeiten  $< 3$  Stunden. Die Ammoniumausgangskonzentration betrug in allen Ansätzen  $C_0(\text{NH}_4\text{-N}) = 35 \text{ mg/L}$  bei einem Calciumhintergrund von  $C(\text{Ca}) = 50 \text{ mg/L}$ . Zur Regeneration wurde eine  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $50 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH } 6,7$ ) eingesetzt.

### 7.1.3 Mehrfache Ammoniumaufnahme-Regenerationszyklen im „Gleichgewichtszustand“

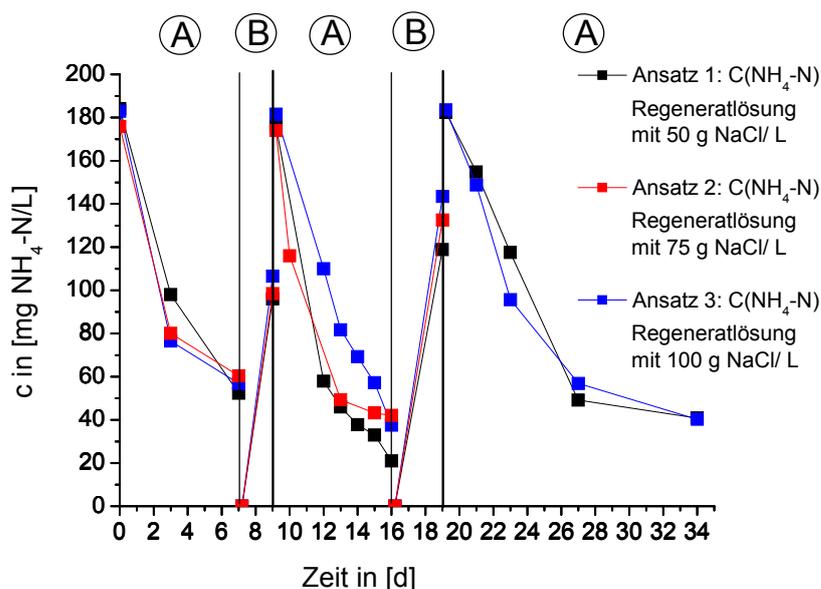
Anzustreben ist der mehrfache Einsatz der  $\text{NaCl}$ -Lösung zur Regeneration. Folglich kommt es zu einem kontinuierlichen Anstieg der Ammoniumkonzentration im Regenerat mit jedem Regenerationszyklus. Im Batchvorversuch sollte untersucht werden, in wie fern bereits in der Regenerierlösung gelöstes Ammonium einen negativen Einfluss auf den Verfahrensschritt der Regeneration hat. Variiert wurde die

Konzentration an NaCl und somit der Einfluss von konkurrierenden Kationen wie Ammonium.

Durch den wiederholten Einsatz des regenerierten Zeoliths wurde durch den Batchversuch ebenfalls abgesichert das der Zeolith bei der angestrebten Verfahrensführung keine signifikante Abnahme der Ammoniumaufnahmefähigkeit zeigt. Bei dieser grundsätzlichen Betrachtung betrug der Schritt der Ammoniumaufnahme sowie der Regeneration jeweils mehrere Tage, so dass sich Lösung und Material nahe dem Gleichgewichtszustand befanden.

Im Batchversuch wurde der zeitliche Konzentrationsrückgang einer Ammoniumlösung in Gegenwart von Zeolith (Fa. Zeocem) ermittelt. Aus dem Konzentrationsrückgang ließ sich die Beladung errechnen. Die Ausgangskonzentration betrug für alle Ansätze  $C_0(\text{NH}_4\text{-N}) = 180 \text{ mg/L}$  ohne weiteren Elektrolyten. Es wurden in jedem Ansatz 7g Zeolith der Fraktion 1-2,5 mm für 150 mL Ammoniumlösung eingesetzt. Der Materialeinsatz betrug somit  $0,26 \text{ g/mg NH}_4\text{-N}$ . Anschließend wurde der Zeolith mit einer NaCl-Lösung regeneriert. Es wurde hierbei in den Ansätzen 1-3 die Konzentration der NaCl-Lösung variiert (50, 75 und 100 g NaCl/ L).

Nach jedem weiteren Beladungsschritt des regenerierten Zeoliths wurde das zuvor genutzte Regenerat erneut eingesetzt.



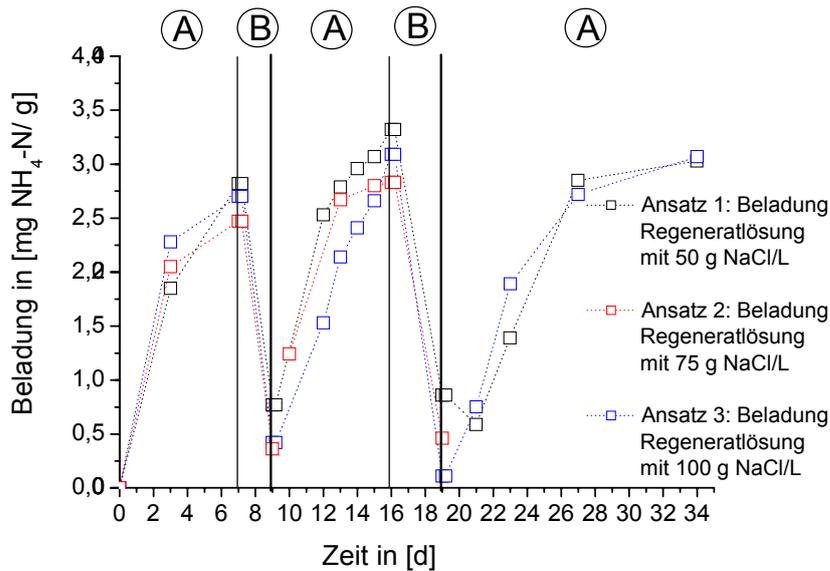


Abb. 7.6 und 7.7: Beladungs- und Regenerationsversuch für Zeolith mit Ammonium im „Gleichgewicht“. Die Ammoniumausgangskonzentration betrug in allen Ansätzen  $C_0(\text{NH}_4\text{-N}) = 180$  mg/L. Variiert wurde die Konzentration der zur mehrmaligen Regeneration eingesetzten NaCl-Lösung. Oben: Abnahme der Ammoniumkonzentration in Phase A (Austausch  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{NH}_4^+$ ) und Zunahme der Ammoniumkonzentration in Phase B (Regeneration: Austausch  $\text{NH}_4^+$  gegen  $\text{Na}^+$ ). Unten: Zunahme der Beladung in Phase A und Abnahme der Beladung Phase B (Regeneration).

Aus Abbildung 7.7 wird ersichtlich, dass nach jedem Regenerationsschritt mit NaCl (Phase B) keine Abnahme der Ammoniumaufnahmefähigkeit des Zeoliths eingetreten war. Es konnten wiederholt Beladungen von 2,5-3 mg  $\text{NH}_4\text{-N/g}$  erzielt werden. Ebenfalls die Kinetik der Ammoniumaufnahme (Abb. 7.7) wurde nicht beeinträchtigt.

Eine Variation der NaCl-Konzentration im Bereich von 50-100 g/L ergab keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Wiedereinsetzbarkeit der Regenerierlösung. Eine Aufkonzentration von Ammonium in der Regenerierlösung war problemlos möglich. Eine obere Grenze der Aufkonzentration von Ammonium im Regenerat wurde nicht ermittelt; es ist aber davon auszugehen, dass aufgrund des Konzentrationsunterschiedes von NaCl im Bereich von g/L und Ammonium im Bereich von mg/L ein vielfacher Einsatz der Regenerierlösung bei praktischen Anwendungen möglich ist.

## 7.1.4 Untersuchung einer kaskadenartigen Regeneration mit Natriumchlorid

Zur Ermittlung der Regenerationskapazität von mit Ammonium beladenem natürlichen Zeolith mittels Natriumchlorid wurden kaskadenartige Versuche Entladung mit gleichbleibenden Natriumchlorid-Konzentrationen durchgeführt (Reaktorbeschreibung Kap. 4.2.7). Hierbei wurde zunächst Zeolith mit Ammonium beladen und dann mittels mehrmaligem (vier Mal) Durchleiten von Natriumchloridlösung bei einer Natrium-Konzentration von ca. 8,1 g/l regeneriert. Die direkt aus den HachLange-Küvettentests ermittelten Ergebnisse wurden gemäß Gl. 4 umgerechnet und für die Beladung als auch für die beiden Regenerationsversuche in Abb. 7.8 dargestellt. Man sieht hier sehr deutlich die schnelle Adsorption des Ammoniums an das Zeolith innerhalb von 30 Minuten, wie auch die (nicht ganz so schnelle) Regeneration und Ammoniumabgabe an das Salzwasser.

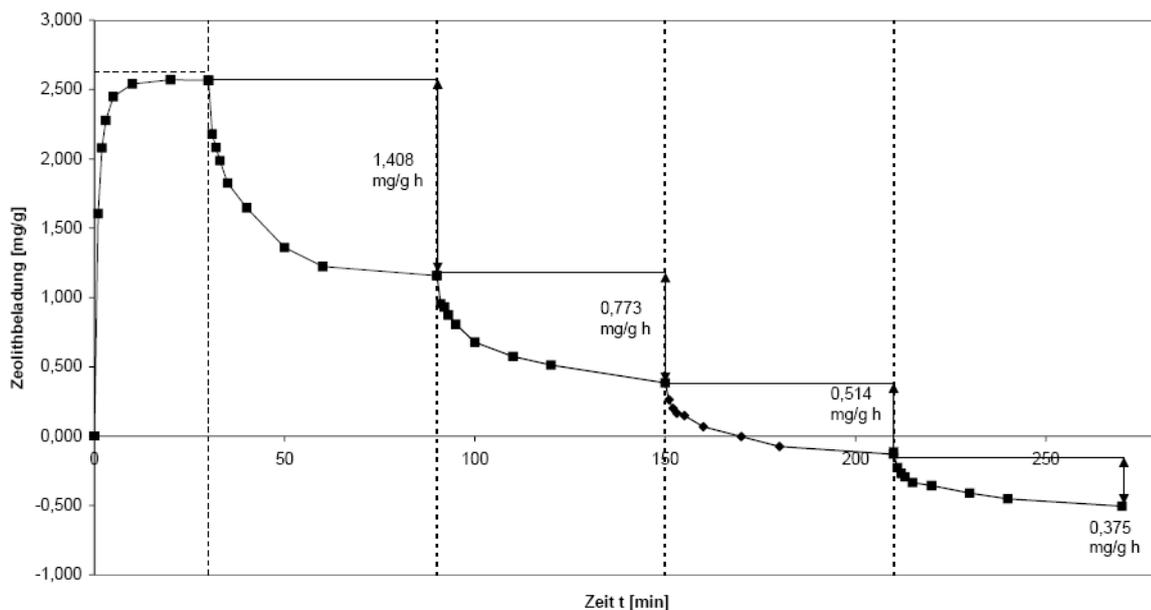


Abb. 7.8: Darstellung der Zeolithbeladung während einer vierstufigen NaCl-Regeneration von 5,0 g natürlichem (mit NaCl vorbehandeltem) Zeolith über die Zeit bei ca. 15,0 °C

Neben der Beladungsphase in den ersten 30 Minuten sind weiterhin die vier aufeinanderfolgenden Regenerationsphasen à jeweils 60 Minuten aufgetragen. Dabei wurde das schon mehrfach beladene und mit Natriumchlorid regenerierte Zeolith zunächst auf ca. 2,5 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/g<sub>Zeolith</sub> beladen und dann in vier aufeinanderfolgenden Zyklen regeneriert. Hierbei ist der bei jedem Zyklus erreichte

Regenerationserfolg kleiner geworden. Das Erreichen einer negativen Beladung ist dabei auf die unvollständige Regeneration in Vorversuchen zurückzuführen.

Um das Regenerationsverhalten näher zu untersuchen, wurde der Verlauf der einzelnen Regenerationskurven prozentual über die Zeit aufgetragen (Abb. 7.9).

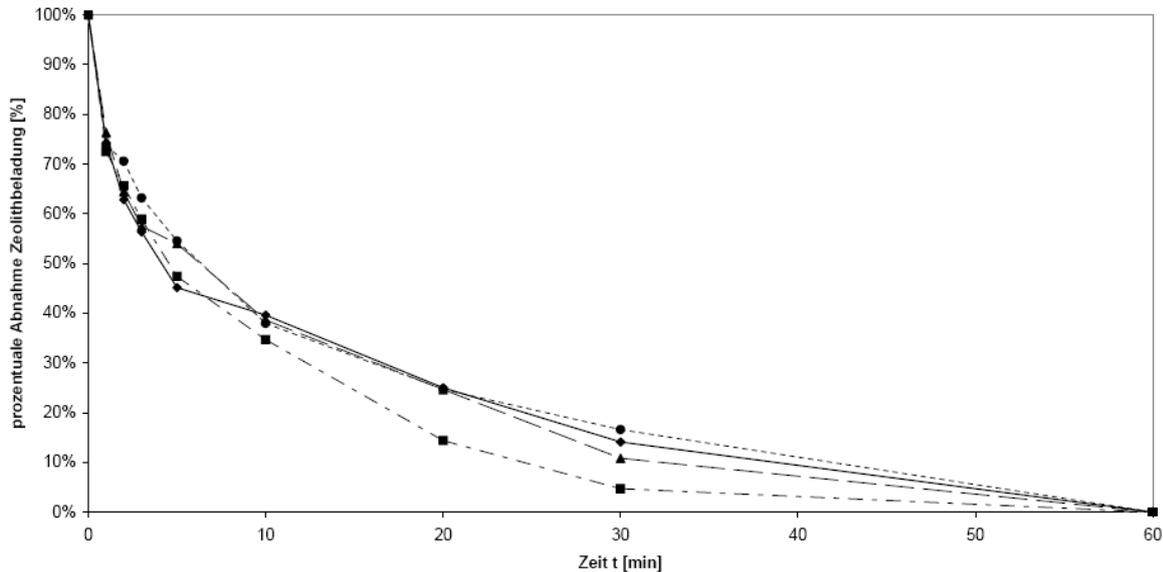


Abb. 7.9: Darstellung der prozentualen Abnahme der Zeolithbeladung von 5,0 g natürlichem (mit NaCl vorbehandeltem) Zeolith über die Zeit bei ca. 15,0 °C bei einer mehrstufigen NaCl-Regeneration

Bei dieser Darstellung ist der Effekt der Konzentrationsbeeinflussung der Ionenaustauschregeneration minimiert, so dass der nahezu gleichförmige Regenerationsverlauf der einzelnen Kurven verdeutlicht wird. Die Konzentration an Ammonium und Natrium auf dem Zeolith wie auch in der Regenerationslösung scheinen daher zwar einen Einfluss auf den Absolutbetrag der Ammoniumregeneration zu haben, jedoch ist die Reaktionskinetik der NaCl-Regeneration sehr gleichförmig. Trägt man die Absolutbeträge der Zeolithbeladungsabnahme über die Zeit auf (Abb. 7.10), lassen sich gute Abschätzungsmodelle für eine vollständige Regeneration berechnen.

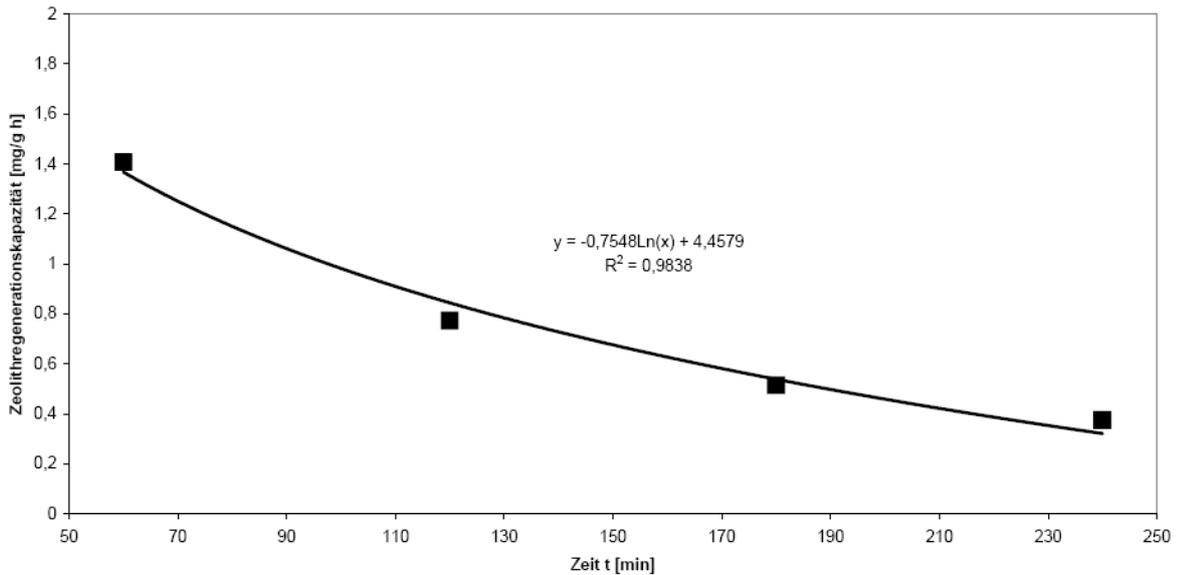


Abb. 7.10: Darstellung der Veränderung der Zeolithregenerationskapazität während einer vierstufigen NaCl-Regeneration von 5,0 g natürlichem (mit NaCl vorbehandeltem) Zeolith über die Zeit bei ca. 15,0 °C

Parallel zur Messung des Ammoniumgehalts wurde die Leitfähigkeit der Salzlösung untersucht [ms/cm] und die Messwerte denen der Abnahme der Zeolithbeladung in Abb. 7.11 gegenübergestellt. Sehr schön ist hierbei die Korrelation erkennbar, so dass nach dem Übergang der Regeneration in die stationäre Phase auch die Leitfähigkeit keine Änderungen vollzieht.

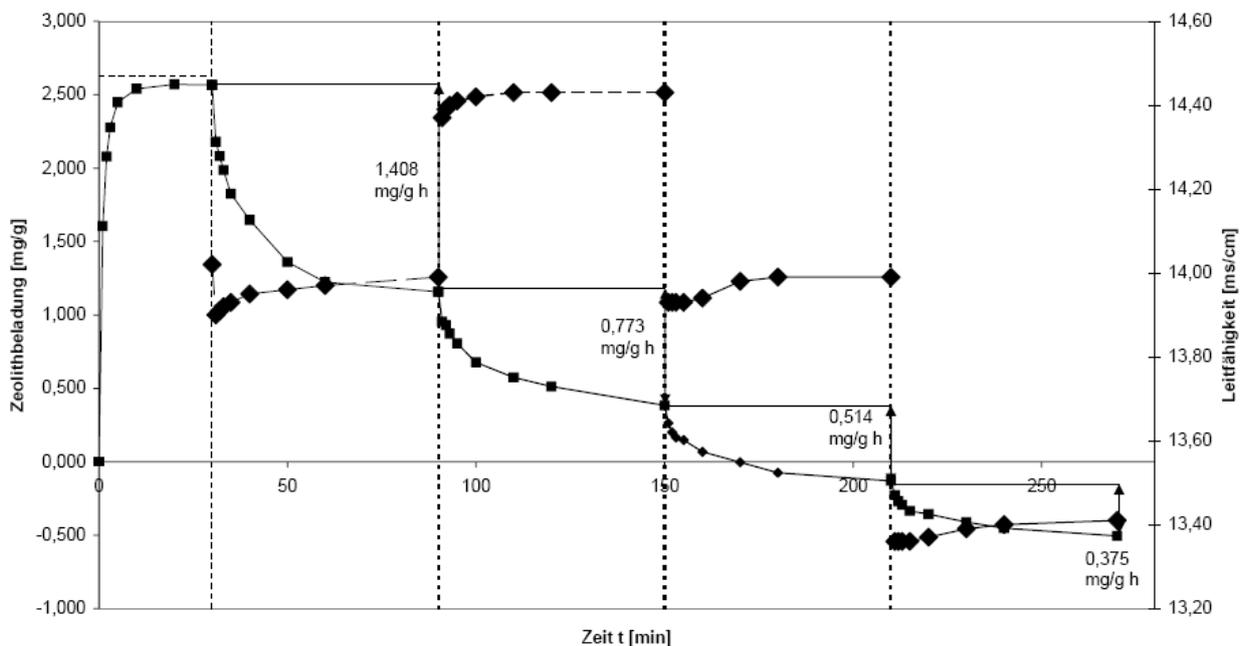


Abb. 7.11: Darstellung der Zeolithbeladung während einer vierstufigen NaCl-Regeneration von 5,0 g natürlichem (mit NaCl vorbehandeltem) Zeolith über die Zeit bei ca. 15,0 °C

Es zeigt sich in dieser Darstellung sehr gut der Zusammenhang zwischen Ammoniumzunahme in der Regenerationslösung und einem Anstieg der Leitfähigkeit. Die Absoluthöhe der Leitfähigkeitskurven ist dabei mit der geringfügig unterschiedlichen Natriumchloridkonzentration in den verschiedenen Regenerationslösungen zu erklären, die sich aufgrund von Messungenauigkeiten bei der Versuchsdurchführung nicht vermeiden ließen. Man erkennt trotzdem leicht, dass mit Erreichen des Gleichgewichtszustandes von Ammonium und Natrium in der Regenerationslösung auch eine Stagnation der Leitfähigkeitsänderung einhergeht. In Abb. 7.12 und Abb. 7.13 sind die ermittelten Zahlen noch einmal getrennt von den Ammoniummesswerten bzw. in direktem Vergleich zueinander dargestellt.

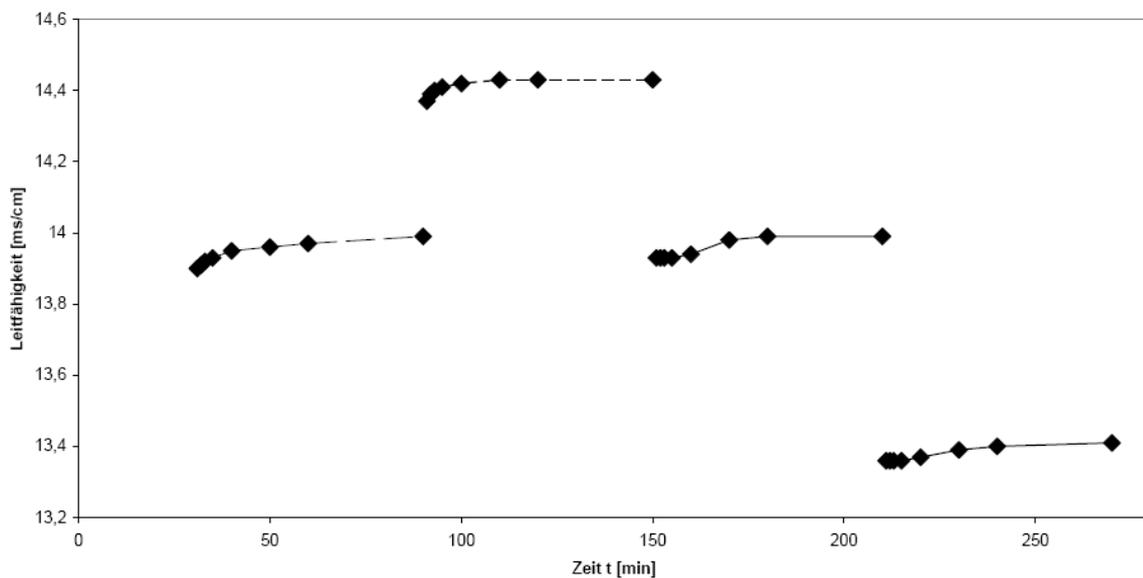


Abb. 7.12: Darstellung der Leitfähigkeitsänderung während einer vierstufigen NaCl- Regeneration von 5,0 g natürlichem (mit NaCl vorbehandeltem) Zeolith über die Zeit bei ca. 15,0 °C

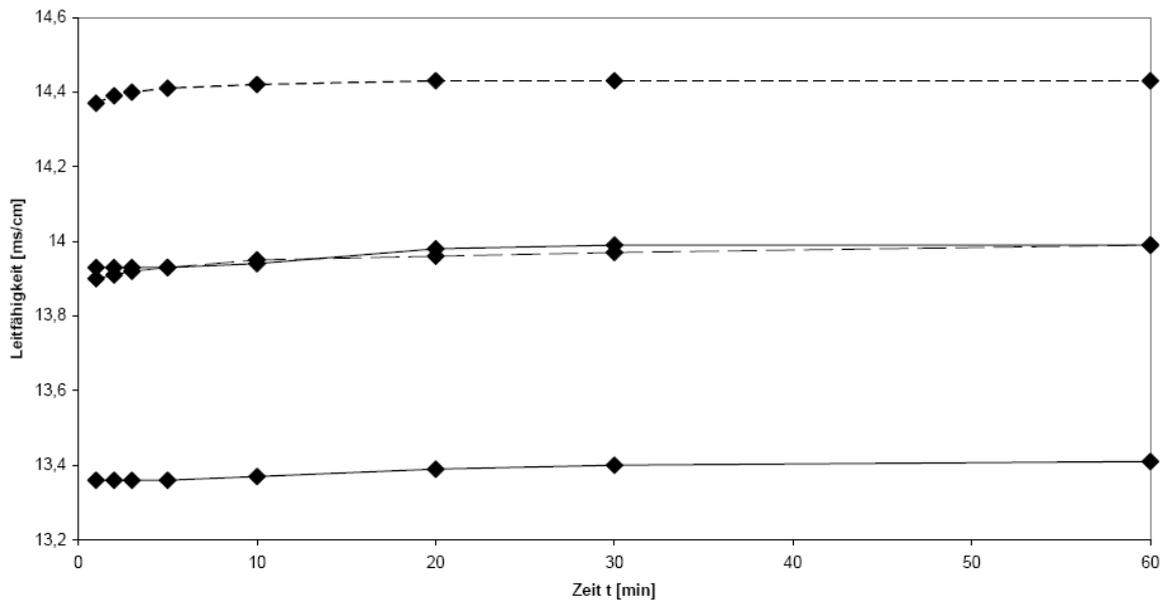


Abb. 7.13: Darstellung der Zeolithbeladung während einer vierstufigen NaCl-Regeneration von 5,0 g natürlichem (mit NaCl vorbehandeltem) Zeolith über die Zeit bei ca. 15,0 °C

Detaillierter betrachtet und prozentual normiert dargestellt, ergeben die Leitfähigkeitsmesswerte die in [Abb. 7.14](#) dargestellte Graphik.

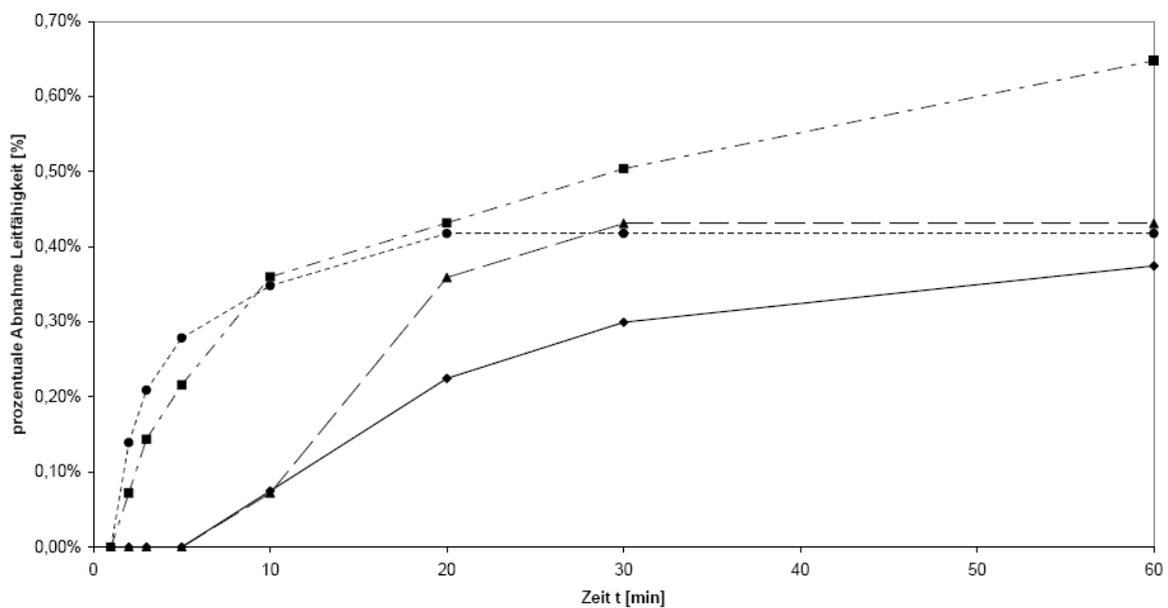


Abb. 7.14: Darstellung der prozentualen Zunahme der Leitfähigkeit über die Zeit bei einer mehrstufigen NaCl-Regeneration

Von kleinen Messungenauigkeiten abgesehen ergibt sich hier parallel zum in [Abb. 7.12](#) gezeigten Verhalten der Abnahme der Zeolithbeladung durch die Anwendung

einer mehrmaligen Natriumchloridregeneration ein gutes, nahezu gleichförmiges Verhalten, was auf einen mathematisch verifizierbaren Prozess hinweist.

Wie bereits in Vorversuchen ermittelt, war es möglich natürlichen Zeolith mittels Durchleiten von Natriumchloridhaltigem Wasser zu regenerieren. Es zeigte sich hierbei erneut, dass die Beladung unter Standardbedingungen schneller verläuft als die Regeneration. Allerdings konnte gezeigt werden, dass sich eine Regeneration des Zeoliths mittels wiederholtem Durchleiten von NaCl-Lösung signifikant optimieren ließ. War der erste Regenerationsdurchlauf in der Lage ca. 1,4 mg/g des Ammoniums aus dem Zeolith wiedergewinnen, konnten mit dem zweiten Versuch hervorragende 0,7 mg/g des Ammoniums extrahiert werden. Interessant ist z.B. die zügige Einstellung eines  $\text{NH}_4^+ / \text{Na}^+$  - Gleichgewichts in der Regenerationslösung, die allerdings keine eine vollständig Regeneration in ein bis zwei Schritten zulässt. Nur ein Mehrstufiges Verfahren ist geeignet, Zeolith optimal zu regenerieren.

Dieses Regenerationsverhalten wirft interessante Fragen zum Beladungs-, wie auch zu Regenerationsverhalten von natürlichem Zeolith auf, die sich im Dauerbetrieb bei dem geplanten Verfahren als wichtig erweisen könnten. Es bleibt daher zu klären, in wie weit sich ein Gleichgewicht zwischen Regeneration und Beladung einstellen wird, wenn die Beladungsgrenze erreicht wird, bzw. wenn man dem Beladungsmaximum nahe kommt. Ferner ist die Abhängigkeit des Regenerationsprozesses mit NaCl von der steigenden  $\text{NH}_4$ -Konzentration in der wässrigen Salzlösung von Interesse und muss in den nächsten Schritten untersucht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Regeneration von natürlichem Zeolith mittels Natriumchlorid sehr gut geeignet ist eine gute und schnelle Regeneration zu ermöglichen. Allerdings ist diese Regeneration noch mittels z.B. Temperatur zu optimieren und der Analytik ist mehr Aufmerksamkeit zu widmen. Es müssen noch Versuche zum Verbleib des Ammoniums auf dem Zeolith nach unvollständiger Regeneration unternommen werden, und es ist zu klären, wie viel Natriumchlorid tatsächlich benötigt wird, um effektiv zu regenerieren. Hier ist die Untergrenze zu ermitteln, bei der Natrium-Ionen zwar im Überschuss vorhanden, aber für die Prozessführung (Stichwort: Chloridkorrosion, Chloridkonzentration im Ablauf,

Materialkosten und Umweltschadpotential) nötig sind. Auch hier sind von daher noch weitere Versuche nötig.

## 7.2 Regeneration mittels pH-Verschiebung

Ziel dieser Versuche war die Ermittlung der Desorptionsisotherme von mit Ammonium beladenem Zeolith mittels Natriumchloridlösung und Ammoniakstrippung nach vorheriger pH-Korrektur (Kap. 4.2.11).

Abb. 7.15 zeigt die Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 2,0 mg/g. Es wurden drei verschiedene Versuche durchgeführt, die ersten beiden mit Versuchsaufbau 1 (beide Male mit pH-Verschiebung, allerdings einmal mit und einmal ohne zusätzliche Natriumchloridzugabe). Hierbei zeigte sich, dass ohne zusätzliches Natriumchlorid kaum Ammoniak frei wird und entsprechend kaum Veränderungen in der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure messbar waren. Dahingegen ließen sich nach erfolgter Natronlaugedosierung und gleichzeitiger Natriumchloridzugabe innerhalb einer Stunde sehr gute Regenerationserfolge erzielen. Hierbei zeigte sich, dass der erste Reaktor zwar in den ersten 30 Minuten mehr Ammoniak freisetzt, während der zweite Reaktor erst in der Zeiten Hälfte sehr gute Performance zeigt.

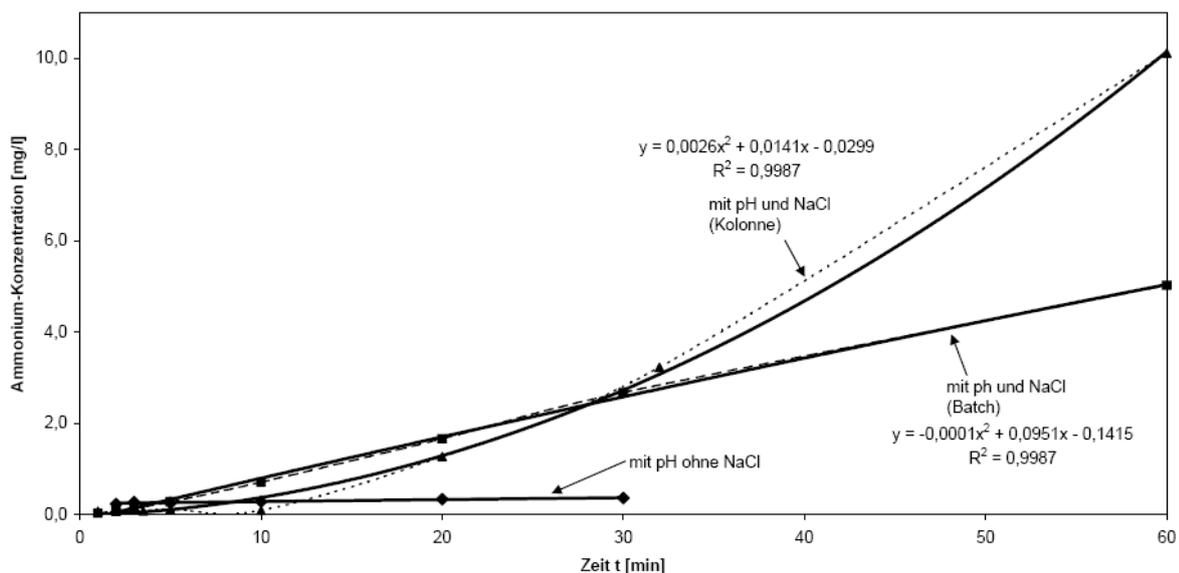


Abb. 7.15: Darstellung der Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 2,0 mg/g

Rechnet man aus den gemessenen Ammoniumkonzentrationen im Säurestripper zurück auf die tatsächliche Zeolithbeladung, ergeben sich die in Abb. 7.16 bis Abb. 7.18 dargestellten Diagramme.

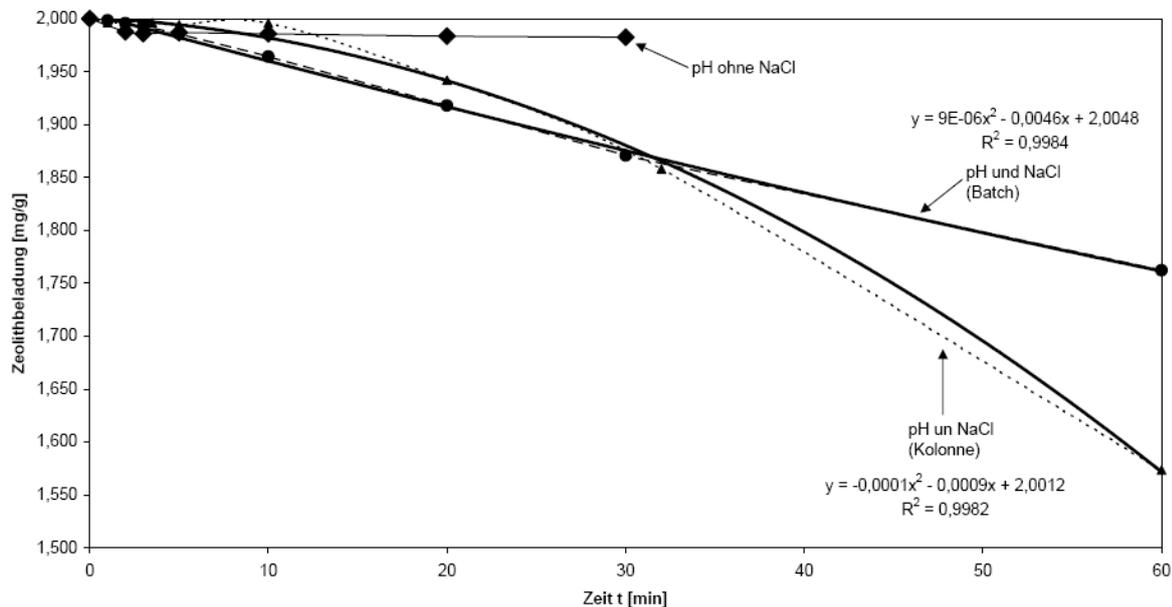


Abb. 7.16: Darstellung der Veränderung der Zeolithbeladung über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 2,0 mg/g

In Abbildung 7.16 erkennt man hierbei die sehr gute Approximierbarkeit der Versuchsdaten mittels quadratischer Gleichungen mit einem Bestimmtheitsmaß von  $> 0,998$ . Ferner erkennt man eine Abnahme der Zeolithbeladung von 11,9 % (erster Versuchsaufbau) resp. 21,4 % (zweiter Versuchsaufbau). Löst man des weiteren die Gleichungen nach  $f(x) = 0$  auf, ergibt sich für den ersten Versuchsaufbau eine komplette Regenerationszeit von 137 min bzw. bei zweiten Versuchsaufbau von 281 min um das gesamte Ammonium wiederzugewinnen.

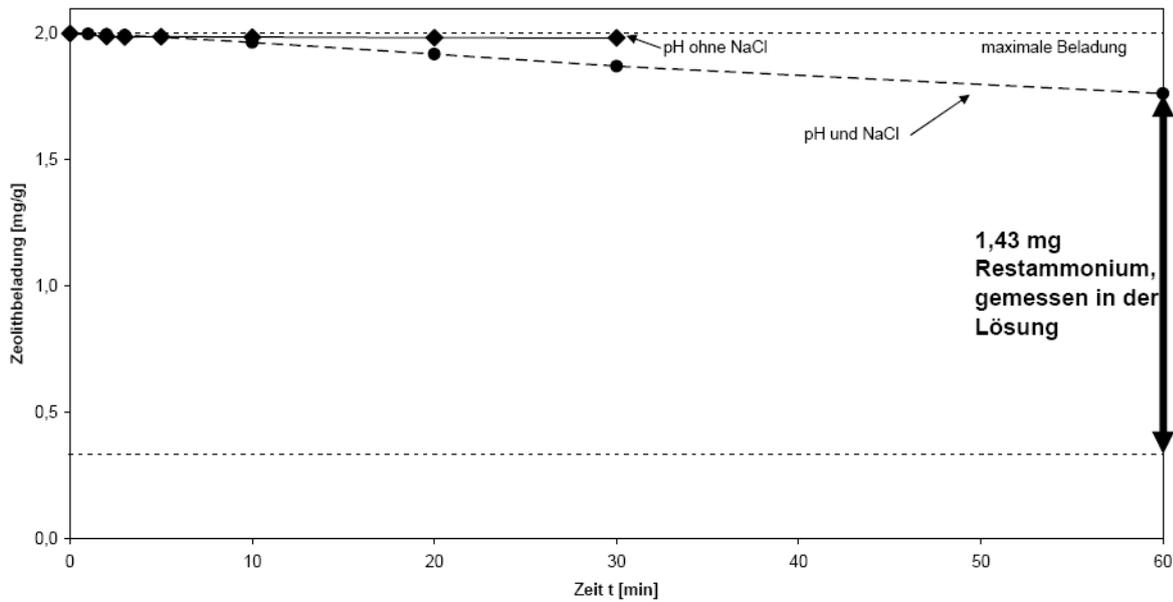


Abb. 7.17: Darstellung des Regenerationserfolgs bei einer Zeolithgesamtbeladung von 2,0 mg/g mit dem ersten Versuchsaufbau

Berücksichtigt man ferner die Menge an Ammonium/Ammoniak in der Salzlösung (Abb. 7.17 und Abb. 7.18), ergibt sich beim zweiten Versuchsaufbau ein Regenerationserfolg von 64,9 % und beim ersten Versuchsaufbau von 83,4 %.

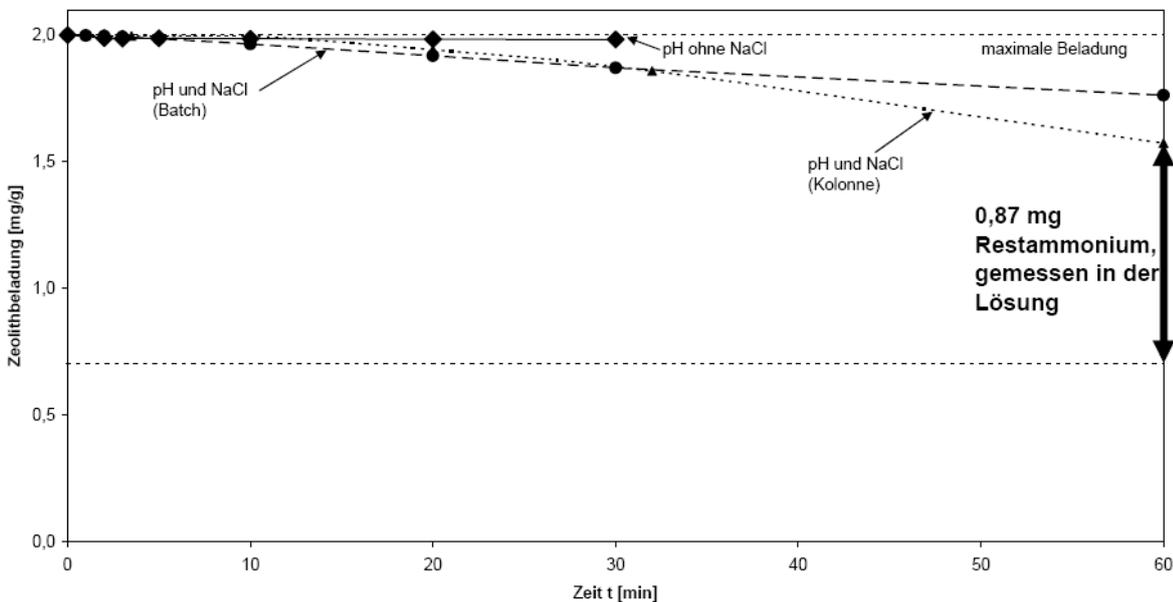


Abb. 7.18: Darstellung des Regenerationserfolgs bei einer Zeolithgesamtbeladung von 2,0 mg/g mit dem zweiten Versuchsaufbau

Wie sich bei dieser Versuchsreihe gezeigt hat, ist die Regeneration bzw. Extraktion mittels pH-Korrektur in den alkalischen Bereich ( $> 11$ ) keine besonders effektive Verfahrensführung. Erst durch die Kombination aus pH-Korrektur und Natriumchlorid-

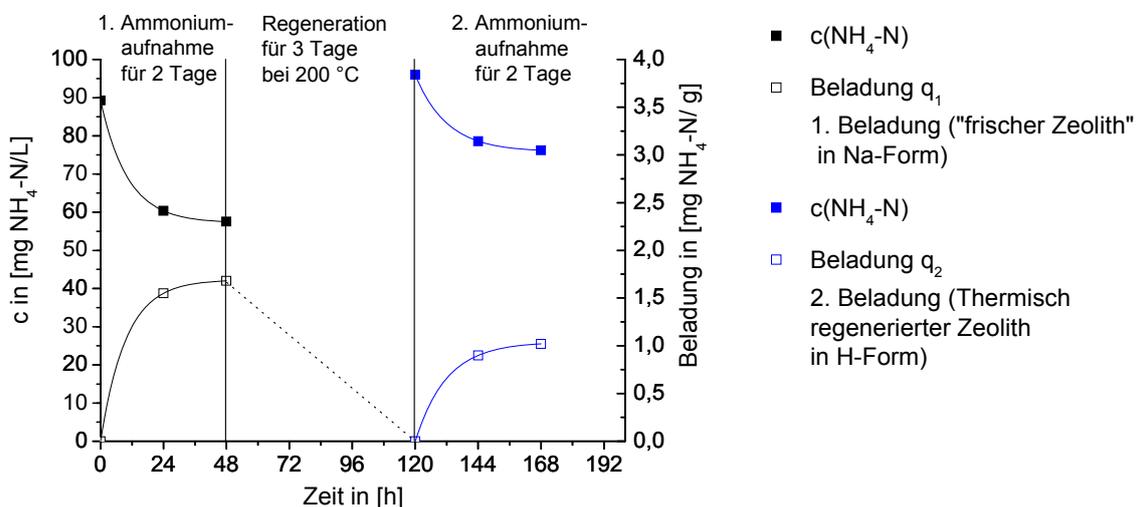
Zugabe werden hervorragende Regenerationserfolge erzielt. So lässt sich anhand der guten Übereinstimmung ( $R > 0,998$ ) mit quadratischen Gleichungen zur Approximierung der Messwerte eine Regeneration innerhalb von 137 Minuten ermitteln. Ferner kann aufgrund der Erfahrungen mit der NaCl-Regeneration und der thermischen Regeneration mit Warmwasser vermutet werden, dass sich durch eine mehrstufige Prozessführung noch weiteres Optimierungspotential vorhanden ist.

## 7.3 Regeneration mit Temperatur

### 7.3.1 Vorversuche zur thermischen Regeneration des Zeoliths

Untersucht werden sollte die Regeneration eines mit Ammonium beladenen Zeoliths durch Temperaturbehandlung im Ofen.

Als Ionenaustauscher wurde Zeolith der Fa. Zeocem in der Fraktion 1-2,5 mm eingesetzt. Im Batchversuch wurden 14 g Zeolith mit 600 mL einer Ammoniumlösung der Konzentration  $C(\text{NH}_4\text{-N}) = 90 \text{ mg/L}$  beladen. Anschließend wurde der Zeolith bei  $200^\circ\text{C}$  für 3 Tage thermisch regeneriert und der Batchversuch wiederholt.



**Abb. 7.19:** Zeolith wurde im Batchversuch beladen und anschließend bei  $200^\circ\text{C}$  für 3 Tage im Ofen regeneriert. Es folgte eine erneute Beladung im Batchversuch. Die Ausgangskonzentrationen lagen bei  $90 \text{ mg NH}_4\text{-N/L}$ . Die Kontaktzeit betrug jeweils 2 Tage zur Gleichgewichtseinstellung.

Für den „frischen“ Zeolith wurde im „Gleichgewicht“ (2 Tage Kontaktzeit) eine Beladung von  $1,66 \text{ mg NH}_4\text{-N/g}$  erzielt. Nach thermischer Regeneration wurde in der

selber Kontaktzeit eine erneute Beladung des Zeoliths mit 1,02 mg NH<sub>4</sub>-N/ g möglich (Abb. 7.20). Folglich wurden 2/3 der Aufnahmekapazität regeneriert.

Die Art der Vorbehandlung bzw. die monokationische Belegung der Austauscherstellen im Zeolith hat einen wesentlichen Einfluss auf die Ammoniumaufnahme (z.B. OLDENBURG, 1999). Durch die Regeneration im Ofen wurde der Zeolith von seiner ursprünglichen Na-Form in die zur Ammoniumaufnahme ungünstigere H-Form überführt. Folglich konnte nur eine geringere erneute Beladung des Zeoliths erzielt werden.

### 7.3.2 Regeneration mit Warmwasser

Zur Ermittlung der Regenerationskapazität von mit Ammonium beladenem natürlichen Zeolith wurden Versuche Extraktionsversuche mit Warmwasser durchgeführt. Hierbei wurde verschieden stark beladene Zeolithe mit Warmwasser bei Temperaturen zwischen 40°C und 60°C behandelt und das Desorptionsverhalten untersucht.

Die Messwerte sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 7.21 bis Abb. 7.26) graphisch dargestellt.

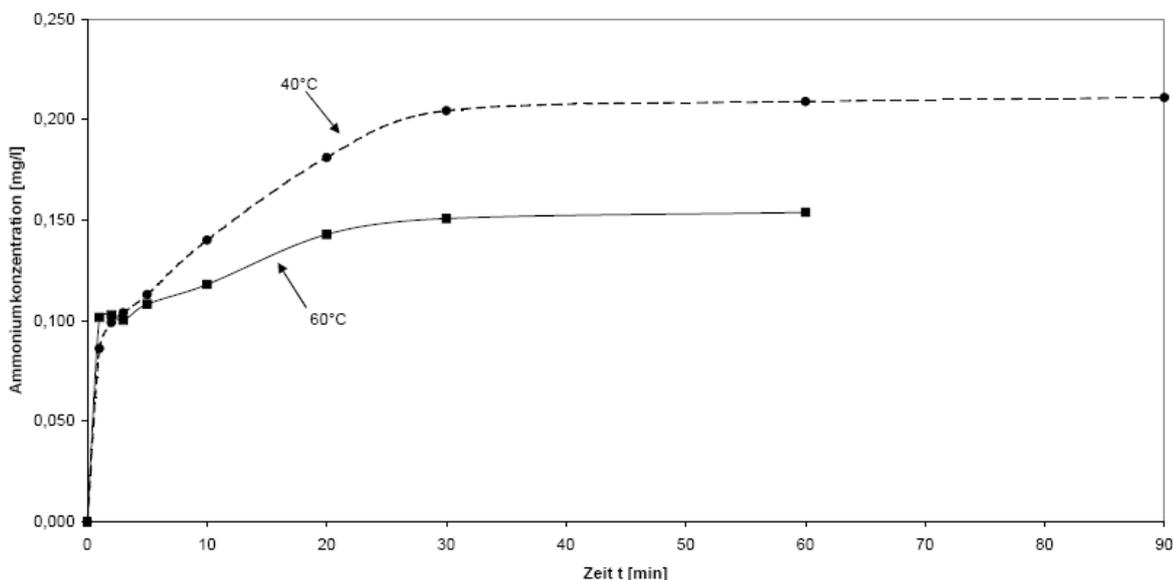


Abb. 7.21: Darstellung der Ammoniumkonzentrationsänderung im Vorrats- und Auffanggefäß während der Regeneration von mit 0,2 mg/g beladenem Zeolith bei Temperaturen von 40°C und 60°C mit Warmwasser

In Abb. 7.21 ist die Veränderung der Ammoniumkonzentration im Regenerationswasser bei einer Zeolithbeladung von 0,2 mg/g bzw. in Abb. 7.22 von

2,0 mg/g dargestellt. Bei beiden Versuchen stieg der Ammoniumgehalt in den ersten 30 Minuten nahezu konstant an, um sich dann auf gleichmäßigem Niveau kaum noch zu ändern. Nach einer Stunde Versuchzeit unterschied sich die Ammoniumkonzentration kaum von der nach dreißig Minuten.

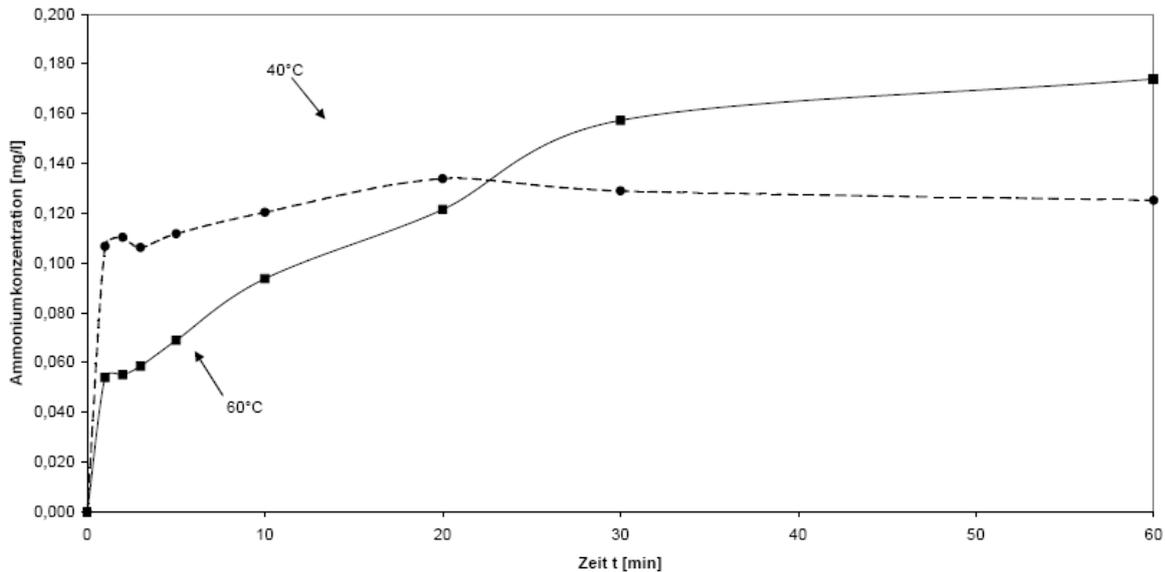


Abb. 7.22: Darstellung der Ammoniumkonzentrationsänderung im Vorrats- und Auffanggefäß während der Regeneration von mit 2,0 mg/g beladenem Zeolith bei Temperaturen von 40°C und 60°C mit Warmwasser

Stellt man beiden Versuchsreihen direkt gegenüber (Abb. 7.23) wird der etwas uneinheitliche Charakter bei der Ammoniumextraktion deutlich. Obwohl um den Faktor 10 höher beladen, ist die Rücklösung des Ammoniums in einem vergleichbarem Bereich wie der bei geringer Beladung. Auch der Einfluss der Temperatur ist nicht eindeutig feststellbar.

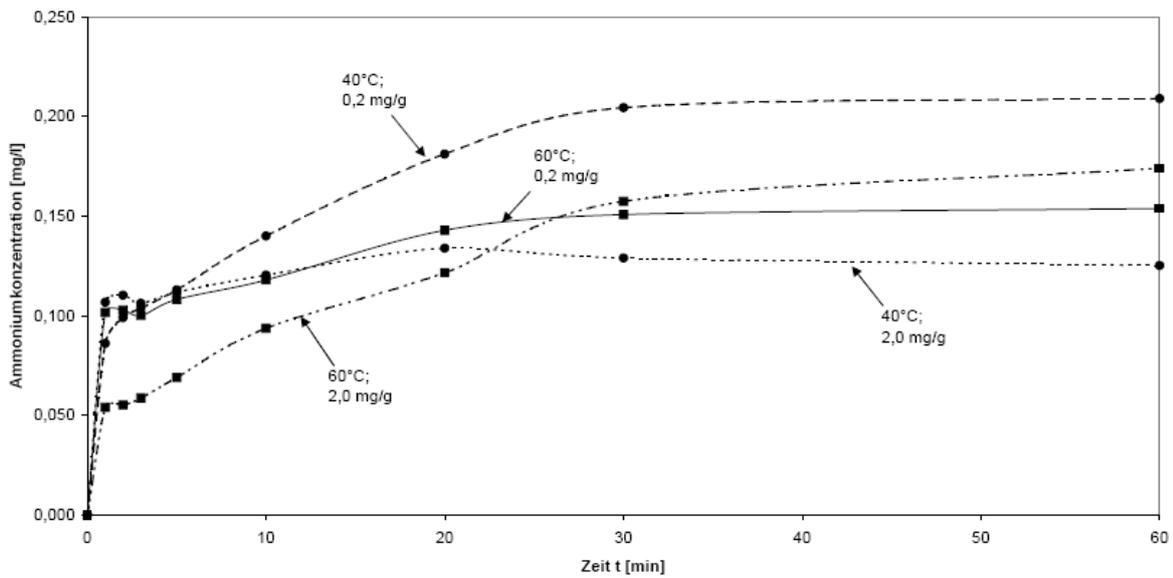


Abb. 7.23: Gesamtdarstellung der Ammoniumkonzentrationsänderung im Vorrats- und Auffanggefäß während der Regeneration von mit 0,2 mg/g und 2,0 mg/g beladenem Zeolith bei Temperaturen von 40°C und 60°C mit Warmwasser

Vielmehr scheint es sich um zwei Bereiche zu handeln, in denen die Konzentration zunächst ansteigt ( die ersten 30 Minuten) um danach linear zu stagnieren. Dieser Zusammenhang ist in [Abb. 7.24](#) schematisch dargestellt.

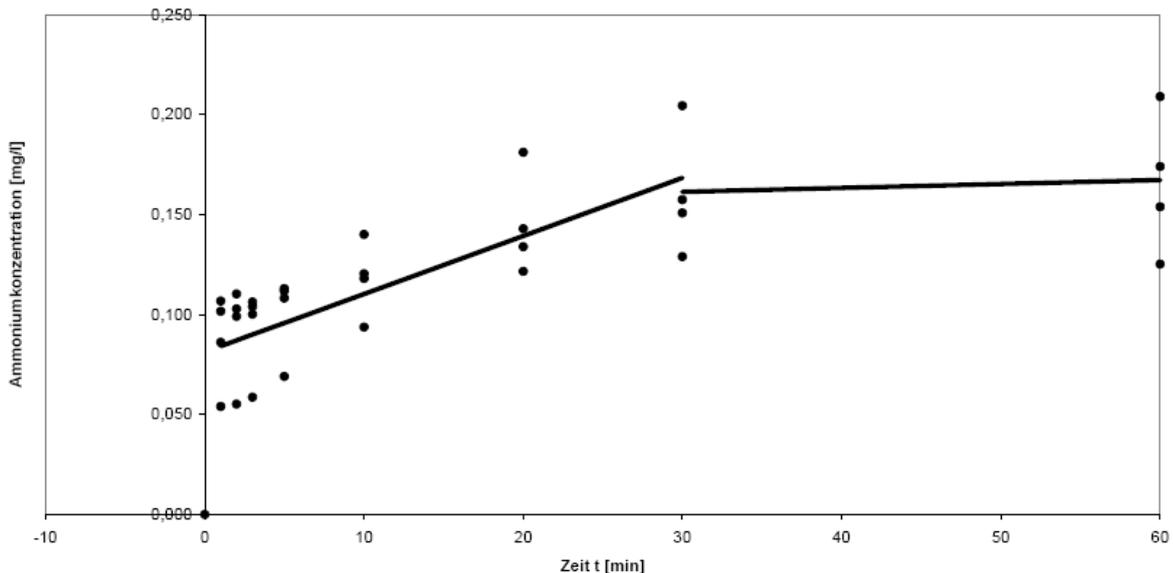


Abb. 7.24: Trendlinien der Ammoniumkonzentrationsänderung im Vorrats- und Auffanggefäß während der Regeneration von mit 0,2 mg/g und 2,0 mg/g beladenem Zeolith bei Temperaturen von 40°C und 60°C mit Warmwasser

Rechnet man die Ammonium in absolute Zeolithbeladung bzw. –regeneration um, ergeben sich die in Abb. 7.25 und Abb. 7.26 dargestellten Zusammenhänge.

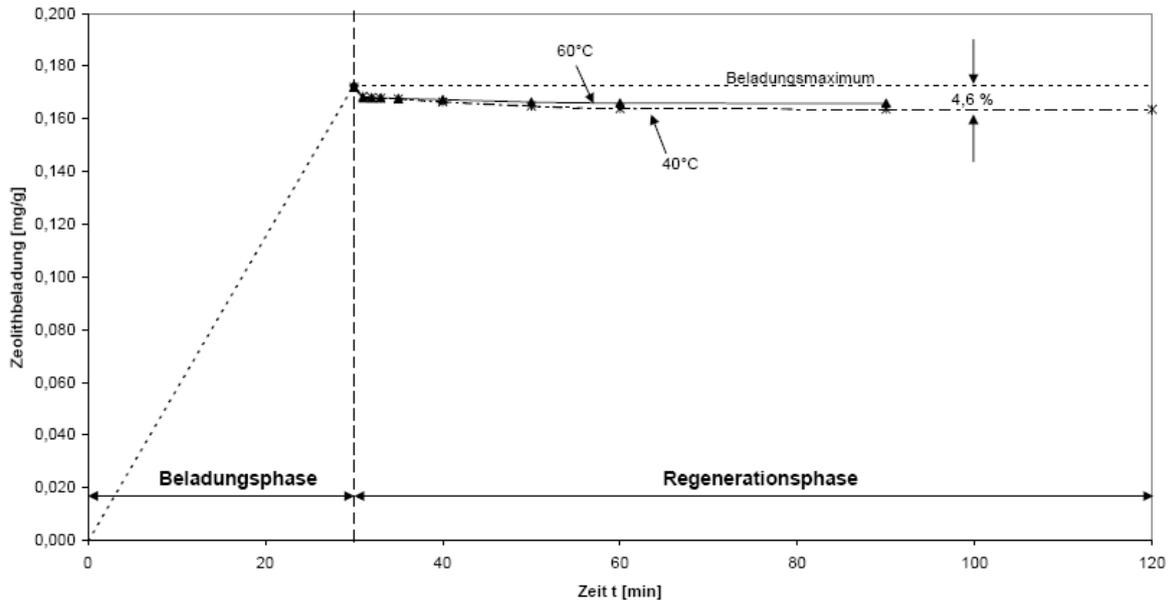


Abb. 7.25: Darstellung der Zeolithbeladung während der Regeneration von mit 0,2 mg/g beladenem Zeolith bei Temperaturen von 40°C und 60°C mit Warmwasser

Entsprechend der Anfangsbeladung nimmt die Zeolithbeladung nur um ca. 4,6 % (bei 0,2 mg/g; Abb. 7.25) bzw. - da sich die Ammoniumkonzentrationen während der beiden Versuchsreihen kaum unterschieden haben – um 0,24 bis 0,38 % bei 2,0 mg/g (Abb. 7.26) ab.

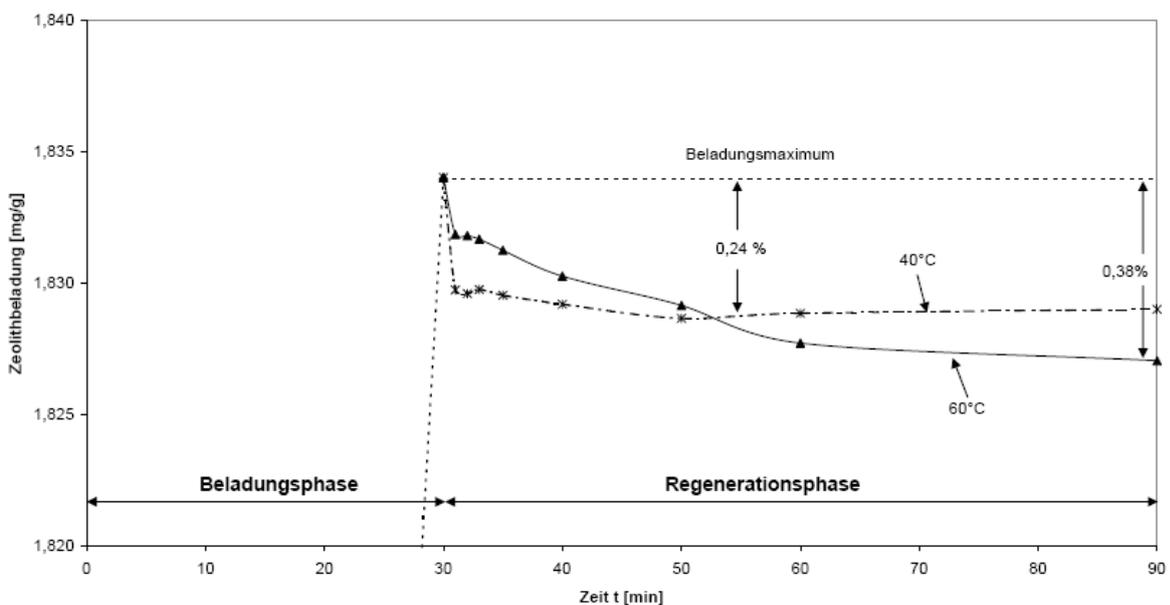


Abb. 7.26: detaillierte Darstellung des Zeolithbeladung während der Regeneration von mit 2,0 mg/g beladenem Zeolith bei Temperaturen von 40°C und 60°C mit Warmwasser

In den beschriebenen Versuchen wurde der Regenerationserfolg von mit Ammonium beladenem natürlichem Zeolith mit Warmwasser bei 40°C und 60°C untersucht. Drei Erkenntnisse haben sich hierbei heraus kristallisiert. Zum einen konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Temperaturen ermittelt werden, und insgesamt scheint die Warmwasserregeneration unabhängig von der Beladungsmenge des Zeoliths zu sein. Sowohl bei den Versuchen mit 0,2 und 2,0 mg/g, sowohl bei 40 °C und 60°C, ergaben sich die in Abb. 7.26 dargestellte Wertebereiche. Hierbei fällt auch der zweigliedrige Regenerationsprozess auf, bei dem innerhalb der ersten 30 Minuten eine starke Abnahme zu erkennen ist, während in der nachfolgenden Versuchszeit kaum noch Änderungen in der Ammoniumkonzentration ermittelt werden konnten. Da es mit Warmwasser also nur möglich ist ca. 750 mg/h vom Zeolith zu extrahieren, erscheint der gewählte Ansatz mit möglichst geringen Absolutbeladungen zu arbeiten richtig. In weiteren Versuchen sollte daher ermittelt werden, wie sich die Warmwasserregeneration weiter optimieren lässt und wie sich Warmwasser zur Regeneration eines Zeolithreaktors im Halbtechnischen Versuchsmaßstab einsetzen lässt.

### **7.3.3 Untersuchungen zur Regeneration mit Heißluft**

Zur Ermittlung der Desorptionsisotherme von mit Ammonium beladenem Zeolith wurden Untersuchungen zur Regeneration mit Heißluft bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Thermoreaktor an der TUHH (Kap. 4.2.8) durchgeführt.

Abb. 7.27 zeigt die Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit, bei Temperaturen von 80°C, 100°C und 150°C mit einer Zeolithbeladung von ca. 0,2 mg/g. Es wurde in dieser Versuchsreihe ebenfalls ein Versuch mit 60°C durchgeführt, der allerdings aufgrund von Messwertunterschreitung nicht ausgewertet werden konnte.

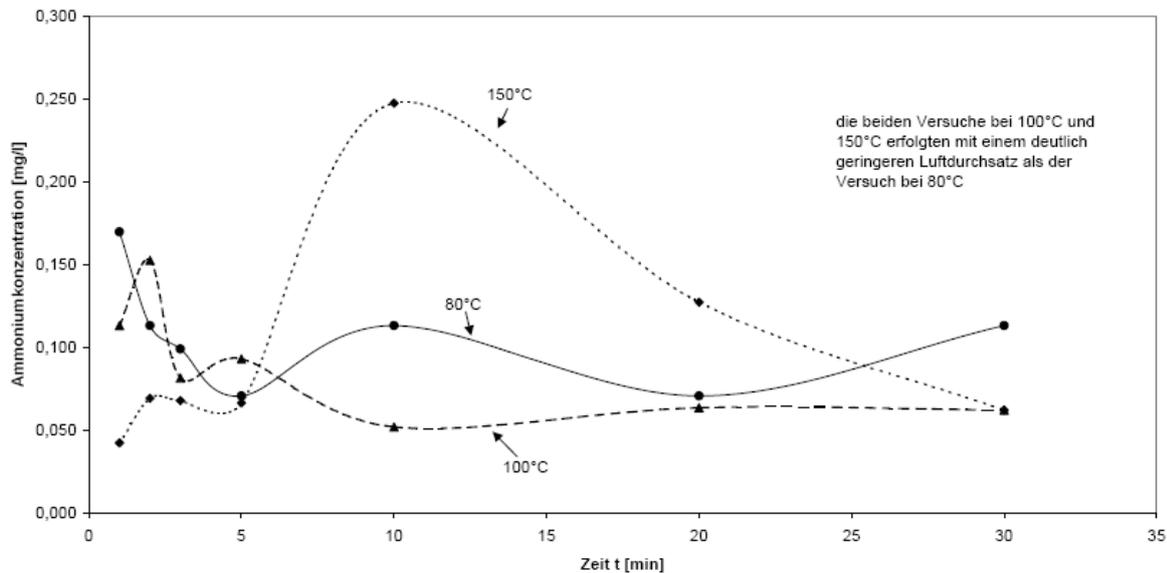


Abb. 7.27: Darstellung der Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 0,2 mg/g

In Abb. 7.28 ist ebenfalls die Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure in über die Zeit, bei Temperaturen von 100°C, 150°C, 200°C und 250°C mit einer gesteigerten Zeolithbeladung von ca. 2,0 mg/g dargestellt. Dies war erforderlich geworden, da sich bei Zeolithbeladungen von ca. 0,2 mg/g der untere Meßbereich der verwendeten HachLange-Küvettentest erreicht und teilweise auch unterschritten worden war.

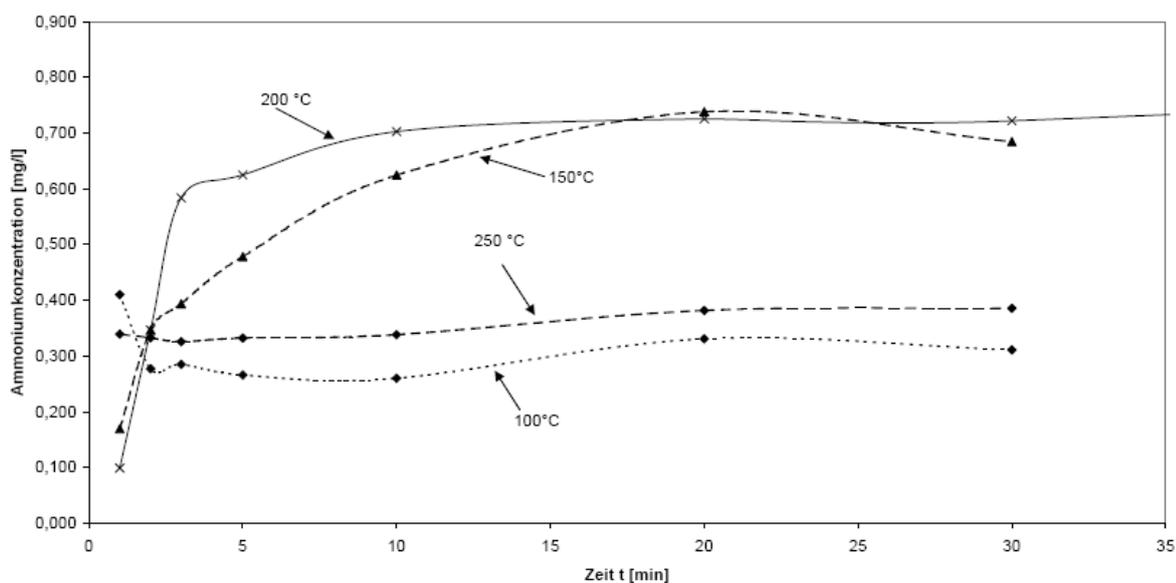


Abb. 7.28: Darstellung der Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 2,0 mg/g

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgende Gesamtdarstellung (Abb. 7.29), in der bei verschiedenen Temperaturen sehr schön die Abhängigkeit der Regenerationsversuche von der Beladungsmenge des Zeoliths sichtbar wird.

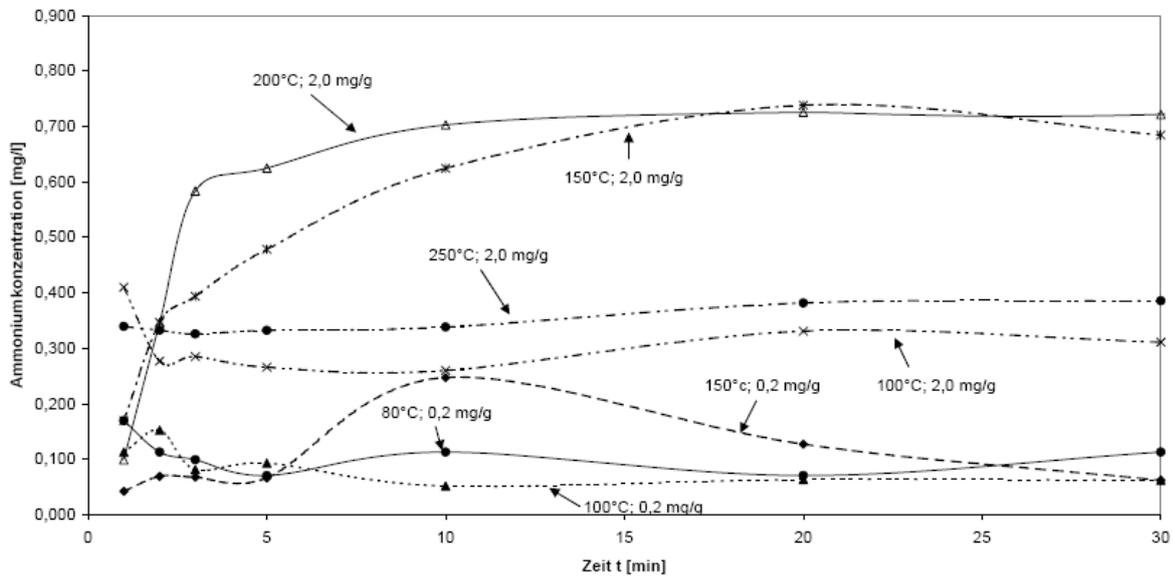


Abb. 7.29: Gesamtübersicht der Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit aller Versuche zur thermischen Regeneration mit Heißluft

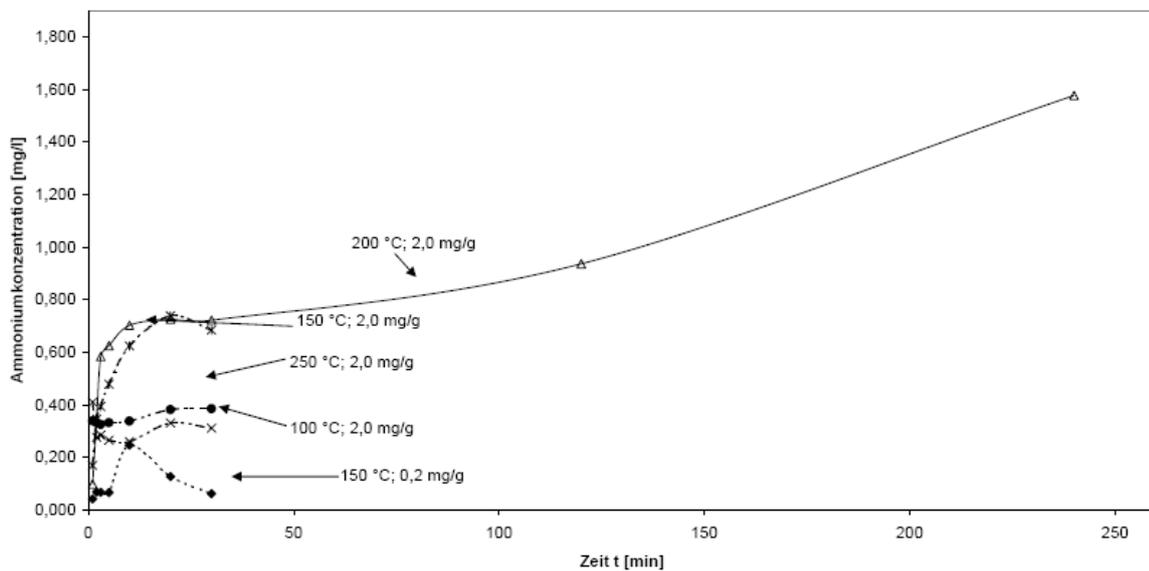


Abb. 7.30: Darstellung der Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit während eines Dauerversuchs bei 200°C bei einer Zeolithbeladung von 2,0 mg/g

Während eines Dauerversuchs über insgesamt sechs Stunden ergaben sich die in Abb. 7.30 und Abb. 7.31 aufgetragenen Kurven, die sich entgegen dem Trend der ersten 30 Minuten sehr gut linear approximieren ließen (Abb. 7.31).

Deutlich zu erkennen ist hierbei der zunächst stärkere Anstieg bei 150°C und 200°C innerhalb der ersten ca. 3 Minuten, mit einer leichten Abschwächung bis in die zwanzigste Minute, gefolgt von einer konstanten Phase bis zum Abbruch der Versuche. Bei 100°C und 250°C traten dahingegen kaum Änderungen ein, der Verlauf lässt sich mathematisch annähernd konstant annähern.

Umgerechnet auf die zuvor erzielte Beladung des Zeoliths mit Ammonium, ergibt sich aus den oben dargestellten Werten für die Versuche bei 150°C und 200°C (Abb. 7.28 und Abb. 7.29) die Abnahme der Zeolithbeladung über die Zeit (obere Kurve in Abb. 7.31) bzw. der Anstieg der Ammoniumkonzentration in der Stripplösung (untere Kurve in Abb. 7.32).

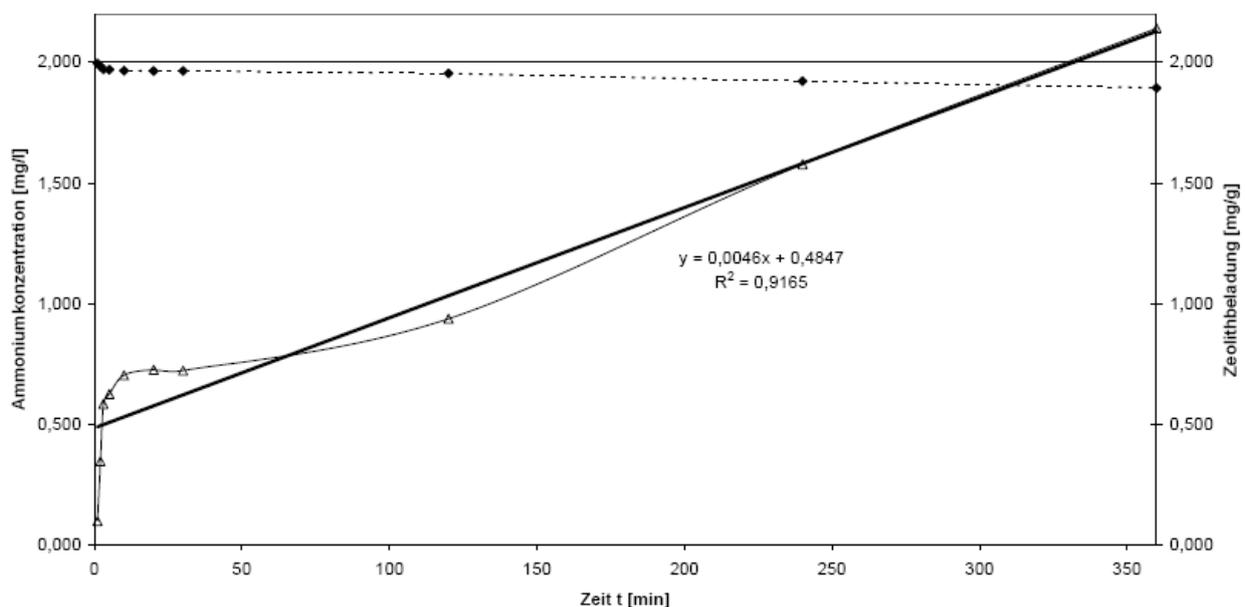


Abb. 7.31: Darstellung der Abnahme der Zeolithbeladung über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 2,0 mg/g

Das Maximum der Kurve scheint hierbei noch lange nicht erreicht, allerdings ist aufgrund der Linearität der Kurve bei gleichzeitig sehr geringer Regenerationskapazität (siehe auch Abb. 7.31) keine weitere Probenahme erfolgt.

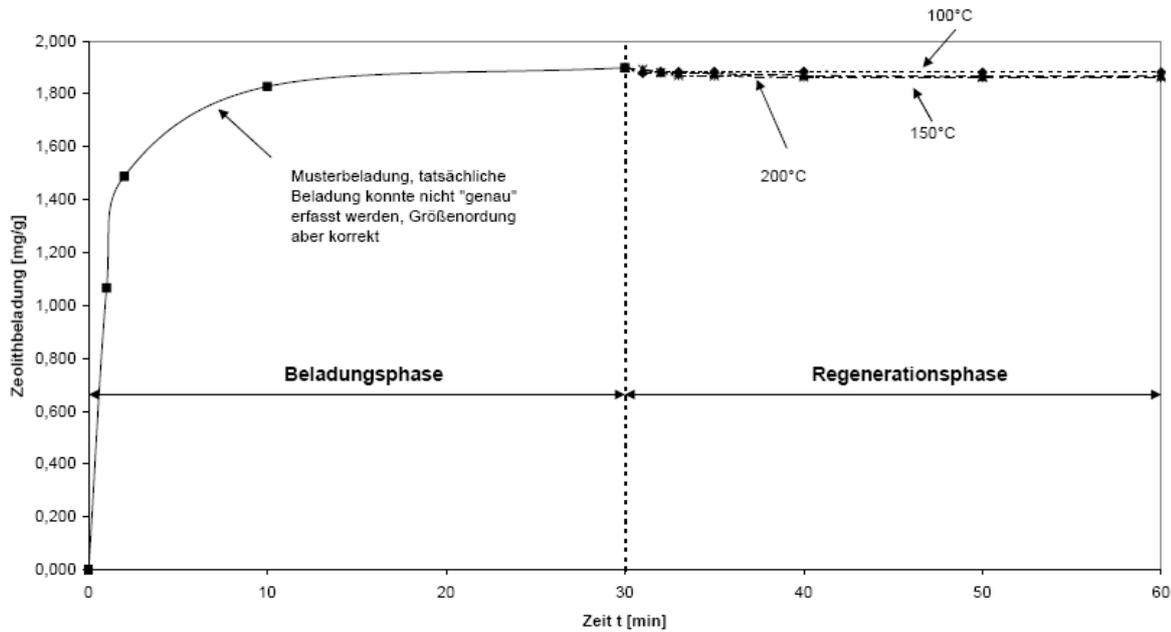


Abb. 7.32: Darstellung der Abnahme der Zeolithbeladung über die durchströmte Luftmenge bei einer Zeolithbeladung von 2,0 mg/g

Stellt man die Werte der tatsächlichen Beladung in Relation zum gesamten auf dem Zeolith adsorbierten Ammonium, fällt die im Vergleich zur Beladung äußerst geringe Abnahme der Zeolithbeladung selbst bei den besten Regenerationskurven mit 150°C bzw 200°C auf, die sich nach Ablauf der angestrebten Regenerationszeit von 30 Minuten auf ca. 98 % des Anfangswertes einpendeln. Nach der gleichen Zeit, in der das Zeolith 98 % des in der Lösung vorhandenen Ammoniums adsorbiert hat, war es mittels der thermischen Heißluftregeneration nur möglich 2 % Ammonium wiederzugewinnen. Entsprechend zur Abnahme der Ammoniumkonzentration in der Stripplösung ist bei einer Versuchstemperatur von 100 °C bzw. 250 °C keine signifikante Veränderung zu beobachten.

Wie erwartet, war es möglich natürliches Zeolith mittels Heißluft bei erhöhten Temperaturen zu regenerieren. Es hat sich aber herausgestellt, dass die – Verfahrensbedingt vorgesehene Zeitspanne von ca. 30 Minuten - für die Regeneration von mit Ammonium beladenem Zeolith mit Heißluft nicht ausreicht, um eine vollständige Regeneration, und damit auch eine vollständige Wiedergewinnung von Ammonium zu erreichen. Ferner konnte nur in einem Temperaturfenster zwischen 150°C und 200°C ein nachweisbarer Regenerationseffekt beobachtet werden, bei Temperaturen darunter (100°C) und darüber (250°C) traten keine

nennenswerten Änderungen ein. Ferner lieferten Temperaturen unter 100°C ebenfalls keine verwertbaren Daten, so dass von weiteren Versuchen in diesem Temperaturbereich abgesehen wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass noch weitere Versuche zur thermischen Regeneration von natürlichem Zeolith durchgeführt werden müssen, um einen deutlich besseren Wirkungsgrad zu erzielen und das angestrebte Verfahren technisch sinnvoll umzusetzen.

### 7.3.4 Untersuchungen zur Regeneration mit Heißdampf

Zur Ermittlung der Desorptionsisotherme von mit Ammonium beladenem Zeolith wurden Untersuchungen zur Regeneration mit Heißdampf bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Abb. 7.33 zeigt die Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit, bei Temperaturen von 150°C und 200°C mit einer Zeolithbeladung von ca. 2,0 mg/g.

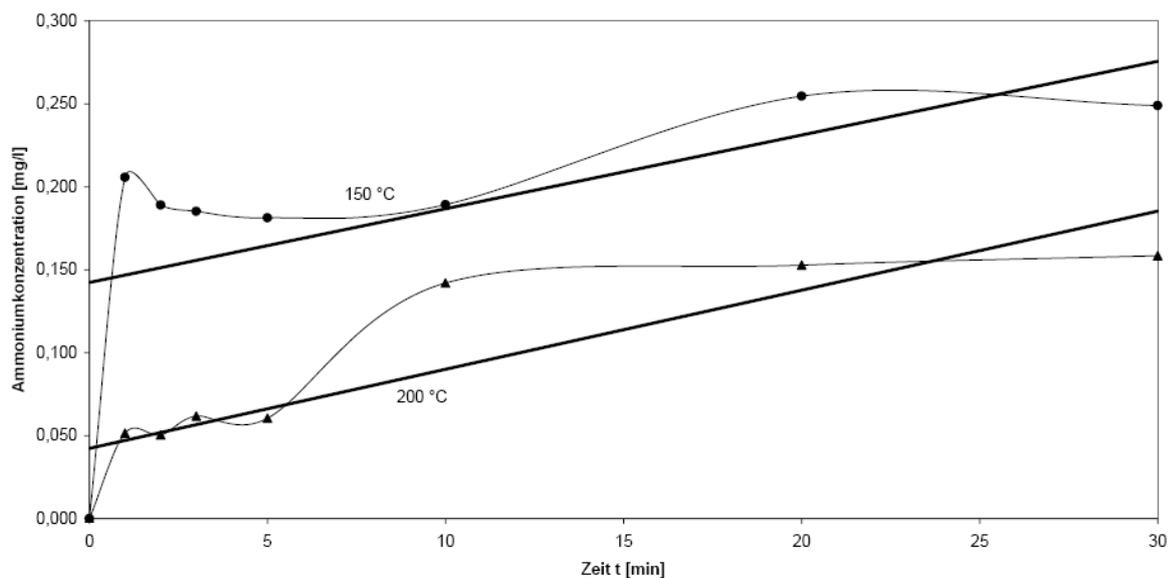


Abb. 7.33: Darstellung der Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 2,0 mg/g

Gut erkennbar ist der der nahezu parallele Verlauf der Trendgeraden, und den häufig bei thermischen Regenerationsverfahren beobachteten Sprung zu Beginn des Versuchs. Ferner fällt auf, dass sich im Laufe der Versuchszeit die zunächst stark um die Trendgerade streuenden Messwerte sich immer weiter anschmiegen.

Rechnet man die so ermittelten Werte in die theoretische Zeolithbeladung um (Abb. 7.34), so lässt sich gut der bessere Regenerationserfolg bei 150 °C gegenüber 200 °C verdeutlichen. Auch hier verlaufen die Trendgeraden nahezu parallel in einem Abstand von 0,001 mg/g.

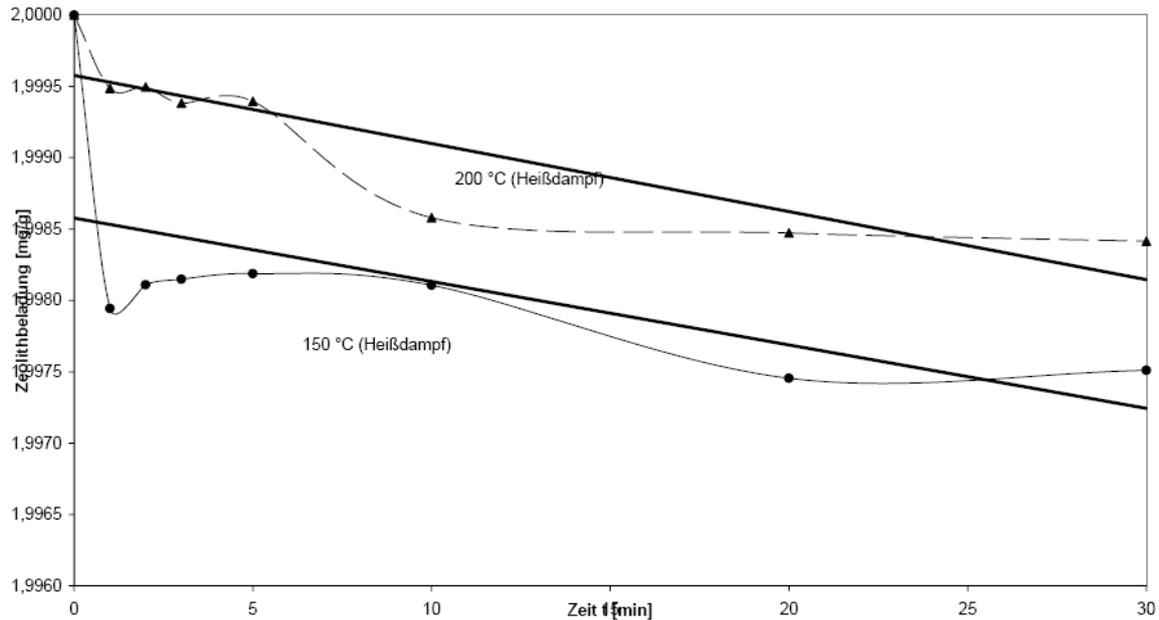


Abb. 7.34: Darstellung der Zeolithbeladung über die Zeit

Stellt man diese Werte denen in den Heißluftversuchen ermittelten Werten gegenüber (Abb. 7.35), fällt das insgesamt niedrigere Niveau auf. Beiden Versuchen gemein ist das insgesamt bessere Abschneiden bei 150 °C, wenngleich der sprunghafte Anstieg bzw. Abfall der Zeolithbeladung bei den Heißdampfversuchen ausbleibt.

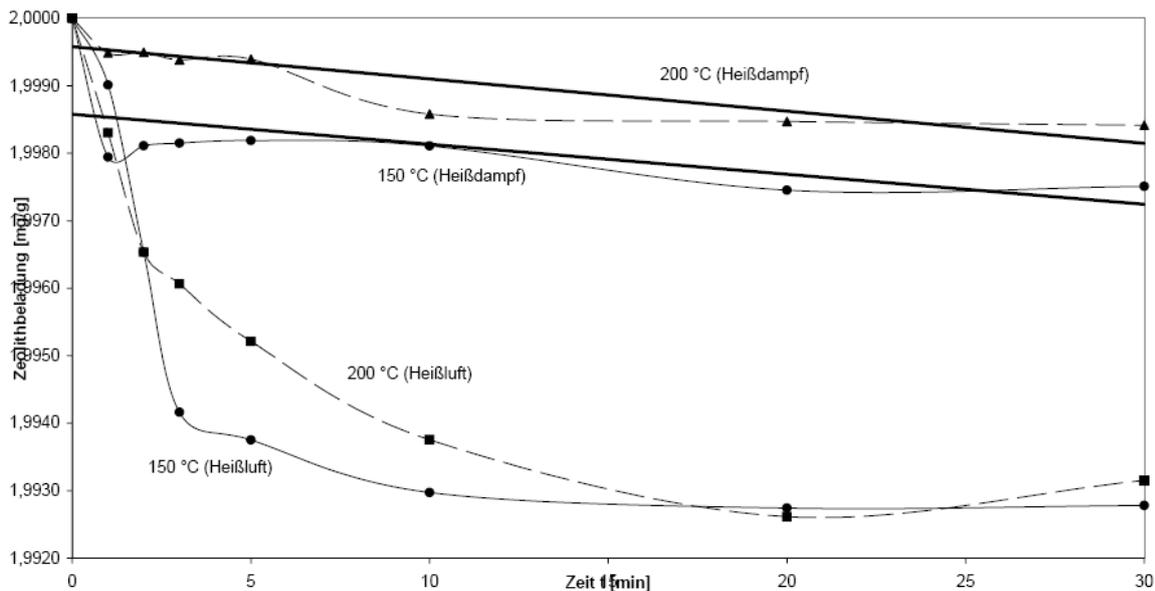


Abb. 7.35: Gegenüberstellung der Veränderung der Zeolithbeladung zwischen den Versuchen mit Heißdampf und Heißluft bei 150 °C und 200 °C

Wie erwartet, war es möglich natürliches Zeolith mittels Heißdampf bei erhöhten Temperaturen zu regenerieren. Es hat sich aber herausgestellt, dass die – Verfahrensbedingt vorgesehene Zeitspanne von ca. 30 Minuten - für die Regeneration von mit Ammonium beladenem Zeolith mit Heißdampf nicht ausreicht, um eine vollständige Regeneration, und damit auch eine vollständige Wiedergewinnung von Ammonium zu erreichen. Ferner erwies sich die Regeneration mit Heißdampf im Vergleich zur Regeneration mit Heißluft bei Temperaturen von 150°C und 200°C als geringer.

Dies lässt sich vermutlich mit der zu geringen Dampfentwicklung erklären, da sich nach Beendigung der Versuche kaum Wasserverlust in der Füllkörperkolonne (Autoklav) messen ließ. Auch ist die Zunahme an Kondensat in den Säurestrippern zu erging, als dass tatsächlich eine signifikante Dampfmenge produziert und zur Regeneration zu Verfügung gestanden hätte. Es ist zu vermuten, dass der Dampfdruck allein nicht ausreicht, um eine genügende Anfeuchtung der Regenerationsluft zu bewirken, so dass anstatt mit 80 °C in Folgeversuchen Temperaturen > 100 °C erfolversprechender sein werden.

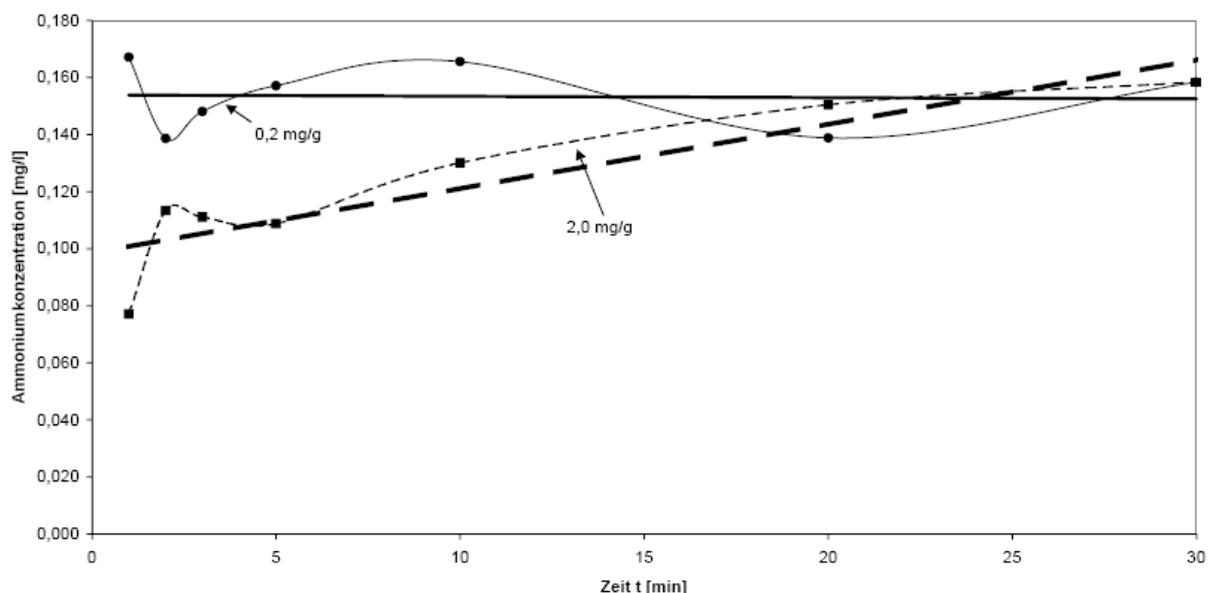
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass gerade im Bereich der thermischen Regeneration noch weitere Versuche mit natürlichem Zeolith durchgeführt werden müssen, um das neue Verfahren wirtschaftlich und technisch optimiert voranbringen zu können.

### 7.3.5 Untersuchungen zur Regeneration mit überkritischem Kohlendioxid

Zur Ermittlung der Regenerationskapazität von mit Ammonium beladenem natürlichen Zeolith wurden Extraktionsversuche mittels überkritischem Kohlendioxid durchgeführt. Hierbei wurde verschieden stark beladene Zeolithe mit überkritischem Kohlendioxid (60°C, 200 bar) als Lösungsmittel behandelt und das Desorptionsverhalten (Reaktorbeschreibung in Kap. 4.2.8) untersucht.

Die Messwerte der oben genannten Versuche sind in den nachfolgenden Abbildungen ([Abb. 7.36](#) und [Abb. 7.37](#)) graphisch dargestellt.

[Abb. 7.36](#) zeigt die Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit, bei einer Temperatur von 60°C und 200 bar Überdruck bei einer Zeolithbeladung von ca. 0,2 mg/g und 2,0 mg/g.



*Abb. 7.36: Darstellung der Veränderung der Ammoniumkonzentration in der Schwefelsäure über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 0,2 mg/g und 2,0 mg/g mittels überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel*

Gut zu erkennen ist bei beiden Kurven die sehr geringe Änderung in der Konzentration, im ersten Versuch mit 0,2 mg/g Zeolithbeladung mit keiner Veränderung, und im zweiten Versuch mit leicht ansteigender Tendenz.

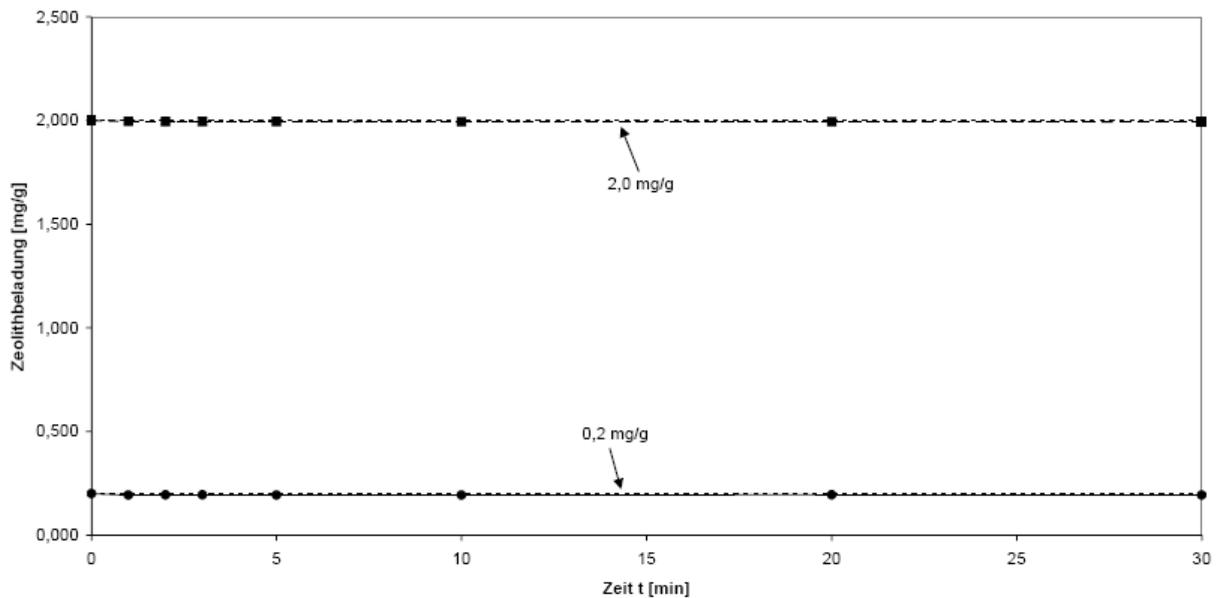


Abb. 7.37: Darstellung der Zeolithbeladung über die Zeit bei einer Zeolithbeladung von 0,2 mg/g und 2,0 mg/g mittels überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel

Beide Kurven wurden allerdings an der Untergrenze der kleinsten zur Verfügung stehenden HachLange-Küvettentest gemessen und ergeben, umgerechnet auf die Zeolithbeladung nach Gl. 4 die in [Abb. 7.37](#) dargestellten Kurvenverlauf.

Es wurde in beiden Versuchen keine nennenswerte Menge ( $< 0,3\%$  bei 0,2 mg/g und 2,0 mg/g) an Ammonium vom Zeolith entfernt. Trotz 200 bar Druck und  $60^{\circ}\text{C}$  – in der thermischen Verfahrenstechnik optimale Bedingungen für den Einsatz zur Extraktion von z.B. wertvollen Pflanzenrohstoffen, konnten keine signifikanten Veränderung bei der Zeolithregenerations bzw. der Ammoniumabnahme beobachtet werden.

Entgegen der Erwartung, und den guten Erfahrungen mit überkritischen Kohlendioxid als Lösungsmittel, war es nicht möglich natürliches Zeolith zu regenerieren. Eine vollständige Regeneration, und damit auch eine vollständige Wiedergewinnung von Ammonium konnte nicht erreicht werden. Die gefundenen Ammoniumkonzentrationen im Strippwasser lässt sich wahrscheinlich auf Ammoniumhaltiges Wasser zurückführen, das auf dem Gasweg aus der Kolonne ausgetragen worden ist. Dieses Wasser fällt unvermeidbar bei der Beladung des Zeoliths mit Ammonium im Vorfeld der Versuche an, wobei eine Temperaturbehandlung (Trocknung) des Zeoliths im Vorfeld der Versuche bisher wenig ratsam erschien.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass noch weitere Versuche zur thermischen Regeneration von natürlichem Zeolith durchgeführt werden müssen, um einen deutlich besseren Wirkungsgrad als bei den bisher erforschten Varianten zu erzielen und das angestrebte Verfahren technisch sinnvoll umzusetzen.

## **8 Rücklösung von Ammoniakgas in Phosphorsäure zur Düngemittelherstellung**

### **8.1 Vorversuche zur Ermittlung eines alternativen Überwachungsverfahrens**

Zur Ermittlung der unter Laborbedingungen erreichbaren maximalen Regenerationskapazität von natürlichem Zeolith wurden Vorversuche als Batchversuch durchgeführt. Ziel war es, die Zusammenhänge zwischen pH-Wert,  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration und Leitfähigkeit zu ermitteln.

Acht Bechergläser (à 100 ml) wurden in ansteigender Verdünnung mit Natronlauge befüllt (Abb. 8.1). Hierzu wurden 100 ml einer 1 Molaren Natronlauge (NaOH) in ein Becherglas gegeben, 10 ml abpipettiert und im nächsten Becherglas mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt (= 0,1 Molare NaOH). Auf diese Weise wurde eine Verdünnungsreihe mit absteigendem pH-Wert erzeugt (pH 14 bis pH 7). Anschließend wurde in jedem Becherglas der pH-Wert gemessen und protokolliert.

Im nächsten Schritt wurde jedem Becherglas  $\text{NH}_4^+$ -Standardlösung mit einem Gehalt von 1000  $\text{mg}_{\text{NH}_4}/\text{l}$  zugegeben und die Leitfähigkeit gemessen.

Die Menge an  $\text{NH}_4^+$ -Standardlösung betrug dabei insgesamt 0,5; 1,0 und 5,0 ml. Die Temperatur betrug ca. 21 °C, als Messgerät für pH-Wert und Leitfähigkeit wurde ein WTW pH-Meter 192 bzw. WTW Conductometer LF 191 eingesetzt.

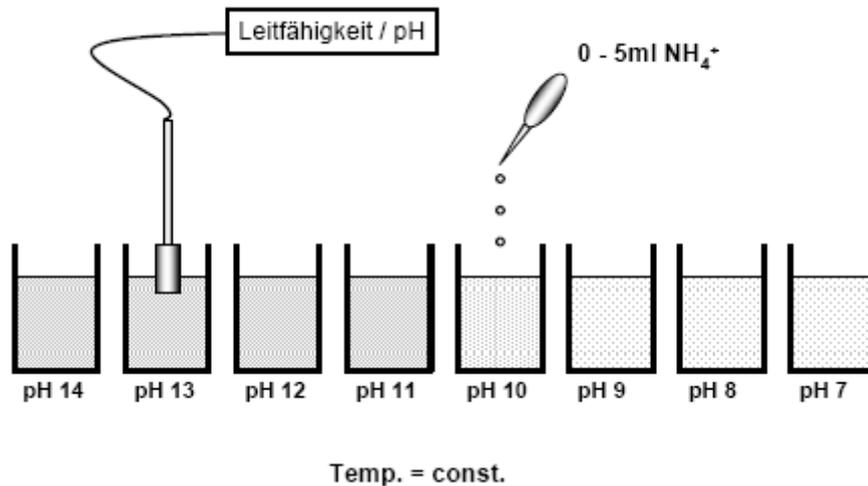


Abb. 8.1: Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Ammoniumkonzentration

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 8.2 dargestellt. Die gemessenen pH-Werte stimmten sehr gut ( $R^2= 0,9787$ ) mit den NaOH-Konzentrationen in den unterschiedlichen Verdünnungsstufen überein (Abb. 8.2).

Die gemessenen Leitfähigkeiten der verschiedenen  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen wiesen ebenfalls sehr gut übereinstimmende Eigenschaften auf. Es können jeweils drei Kurvenbereiche beobachtet werden (Abb. 8.2 – 8.4):

- Einen linear abfallenden Bereich, der sich eng an die gemessene „Null“-Konzentration anschmiegt, bzw. bei dem die Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen den Einfluss der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen überwiegt,
- einen Übergangsbereich und
- einen nahezu konstanten Bereich, in dem die  $\text{OH}^-$ -Konzentration ihren Einfluss verloren hat und sich nur noch die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration für die Leitfähigkeit verantwortlich zeichnet.

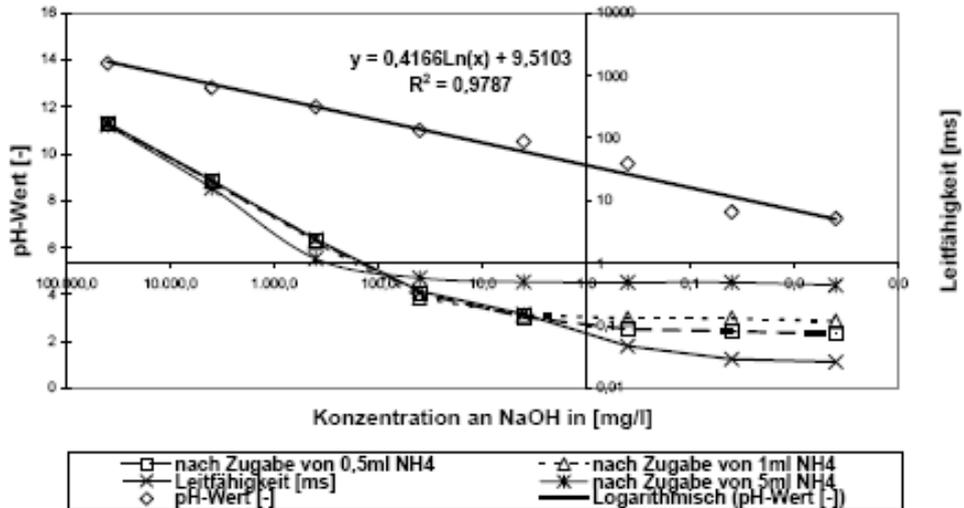


Abb. 8.2: Darstellung der ermittelten pH-Werte sowie der Leitfähigkeitsmesswerte in x-normaler Natronlauge nach Zugabe unterschiedlicher NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Mengen in Abhängigkeit der OH--Konzentration

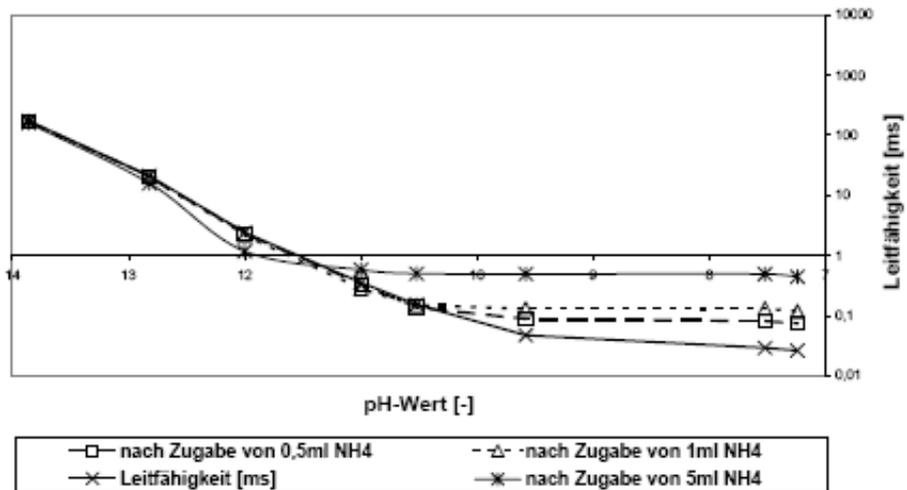


Abb. 8.3: Darstellung der ermittelten Leitfähigkeitsmesswerte in x-normaler Natronlauge nach Zugabe unterschiedlicher NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Mengen in Abhängigkeit des pH-Wertes

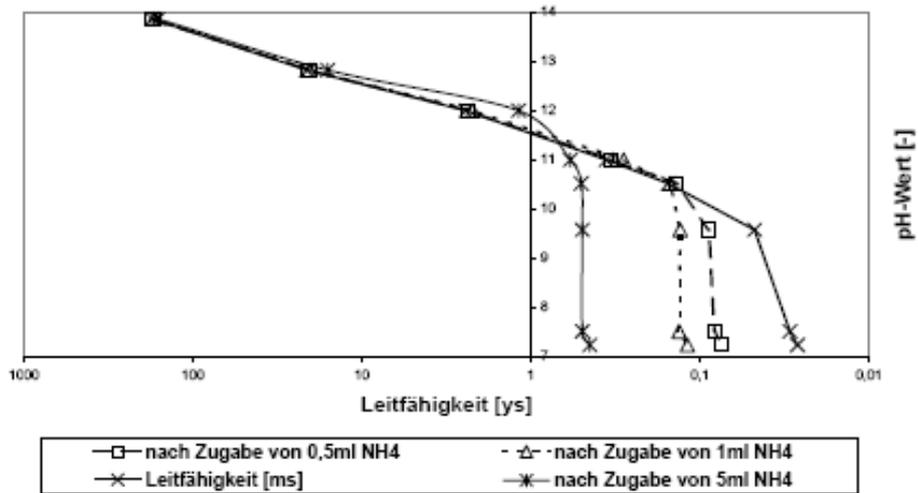


Abb. 8.4: Darstellung des ermittelten pH-Wertes in x-normaler Natronlauge nach Zugabe unterschiedlicher  $\text{NH}_4^+$ -Mengen in Abhängigkeit der Leitfähigkeit

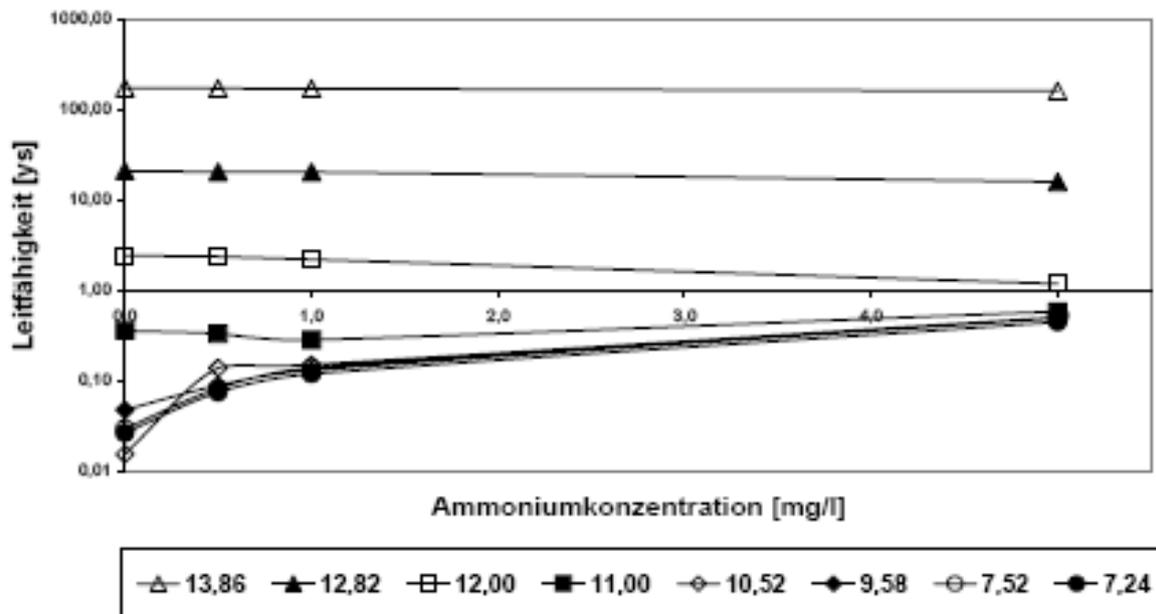


Abb. 8.5: Darstellung der ermittelten Leitfähigkeitsmesswerte in x-normaler Natronlauge nach Zugabe unterschiedlicher  $\text{NH}_4^+$ -Mengen in Abhängigkeit der Ammoniumkonzentration

In Abb. 8.5 sind die ermittelten Leitfähigkeitsmesswerte in Abhängigkeit der Ammoniumkonzentration halblogarithmisch aufgetragen. Auch hier erkennt man drei unterschiedliche Kurven in verschiedenen pH-Bereichen:

- pH 14 - 12,5 Die Kurven verlaufen fast parallel zur x-Achse, und fallen nur minimal bei steigender Ammoniumkonzentration ab.
- pH 12 – 10 Übergangsbereich, bei dem kein klarer Trend der Kurven erkennbar ist.
- pH 9,5 – 7 die Kurven liegen - unabhängig vom pH-Wert - sehr dicht beisammen und steigen (exponential) bei sich vergrößernder Ammoniumkonzentration um eine log-Stufe leicht an.

Zum besseren Verständnis des vorliegenden Prozesses wurde weiterhin eine mathematische Modellierung der  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{OH}^-$  Ionenkonzentration in der Lösung vorgenommen (Abb. 8.6).

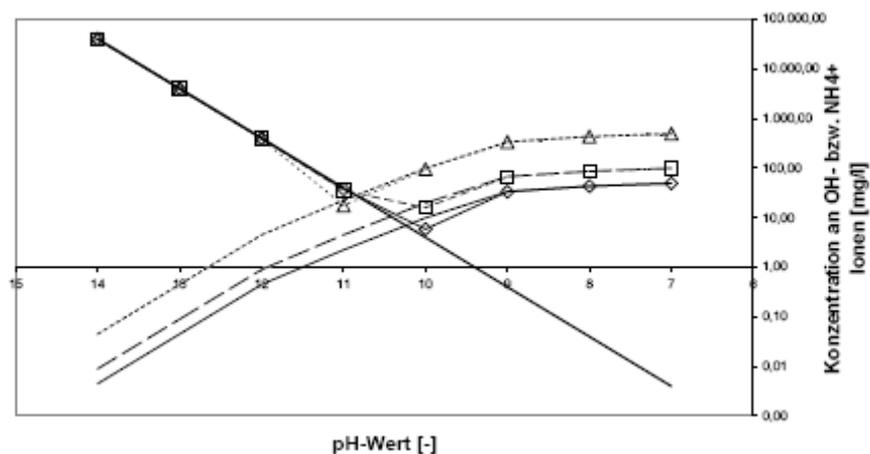


Abb. 8.6: Darstellung der rechnerischen Leitfähigkeit in x-normaler Natronlauge nach Zugabe unterschiedlicher  $\text{NH}_4^+$ -Mengen

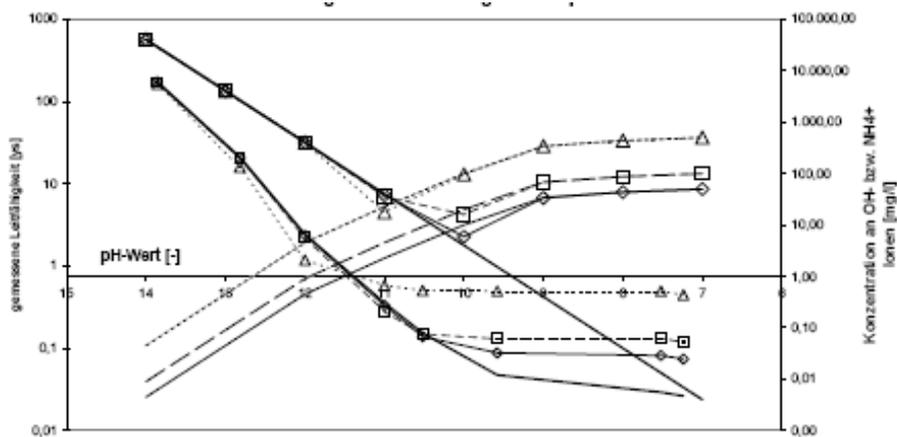


Abb. 8.7: Gegenüberstellung der rechnerischen Leitfähigkeit und der tatsächlich gemessenen Leitfähigkeit in x-normaler Natronlauge nach Zugabe unterschiedlicher  $\text{NH}_4^+$ -Mengen

Diese Modellierung wurde in [Abb. 8.6](#) dargestellt und in [Abb. 8.7](#) den gemessenen Werten (aus [Abb. 8.2](#)) gegenübergestellt. Hierbei konnten gerade im mittleren „Übergangsbereich“ zwischen pH 12 und pH 10 gute Übereinstimmungen erzielt werden. Im Bereich zwischen 9,5 und 7 wurden keine Übereinstimmung beobachtet.

Um Versuche zur Regenerationsfähigkeit von Zeolith durchführen zu können, wurden in Batchversuchen die Zusammenhänge zwischen pH-Wert,  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration und Leitfähigkeit ermittelt.

Hierbei erwiesen sich vor allem die mathematischen Modellierungen beim Verständnis der Leitfähigkeitsmesswerte als hilfreich. Scheinbar kommt es im Übergangsbereich zwischen pH 12 und pH 10 zu einer Veränderung der Leitfähigkeit, da es hier zu einer Reaktion zwischen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{OH}^-$  Ionen zu kommen scheint, so dass das sich bildende Ammoniumhydroxid nicht mehr zur Veränderung der Leitfähigkeit beiträgt.

Es lässt sich daher verallgemeinern, dass bei hohen pH-Werten (wie erwartet), nahezu kein Ammonium vorliegt, bzw. dass dessen Konzentration so gering ist, dass es auf die Leitfähigkeit keinen Einfluss ausübt.

Weiterhin ist die Konzentration an Ammonium bei pH-Werten kleiner 9,5 so hoch, dass die Konzentration an  $\text{OH}^-$  Ionen keinen großen Einfluss mehr ausübt und vernachlässigt werden kann.

Der Übergangsbereich zwischen diesen beiden Extremen bedarf allerdings noch weiterer Untersuchungen, da gerade der Bereich zwischen pH 9,5 und pH 12 für den

Einsatz von Natronlauge als Regenerationsflüssigkeit sinnvoll und wirtschaftlich erscheint. Es müssen also im Folgenden weitere Untersuchungen zu pH und Leitfähigkeit in Abhängigkeit der  $\text{NH}_4^+$  Konzentration im Bereich zwischen pH 12 und 9,5 durchgeführt werden, um ein besseres Verständnis der vorliegenden Prozesse zu bekommen.

## 8.2 Untersuchungen zur Absorption von Ammoniak im Schwefelsäurewäscher

Im Zuge der Entwicklung eines kontinuierlich betriebenen Ionentauschers mit angeschlossener Regeneration und Absorption des ausgestrippten Ammoniums in Schwefel- bzw. Phosphorsäure, wurde eine indirekte, nicht auf Ammoniumkonzentrationsmessungen beruhende Kontrollmethode gesucht. Auf diese Weise sollte der Erfolg der Strippung kontrolliert und eine leicht zu automatisierende Methode gefunden werden, wann das Lösungsgleichgewicht von Ammonium in der Säure erreicht ist und wann das Ammoniumphosphat / -sulfat gegen neue Säure getauscht werden muss.

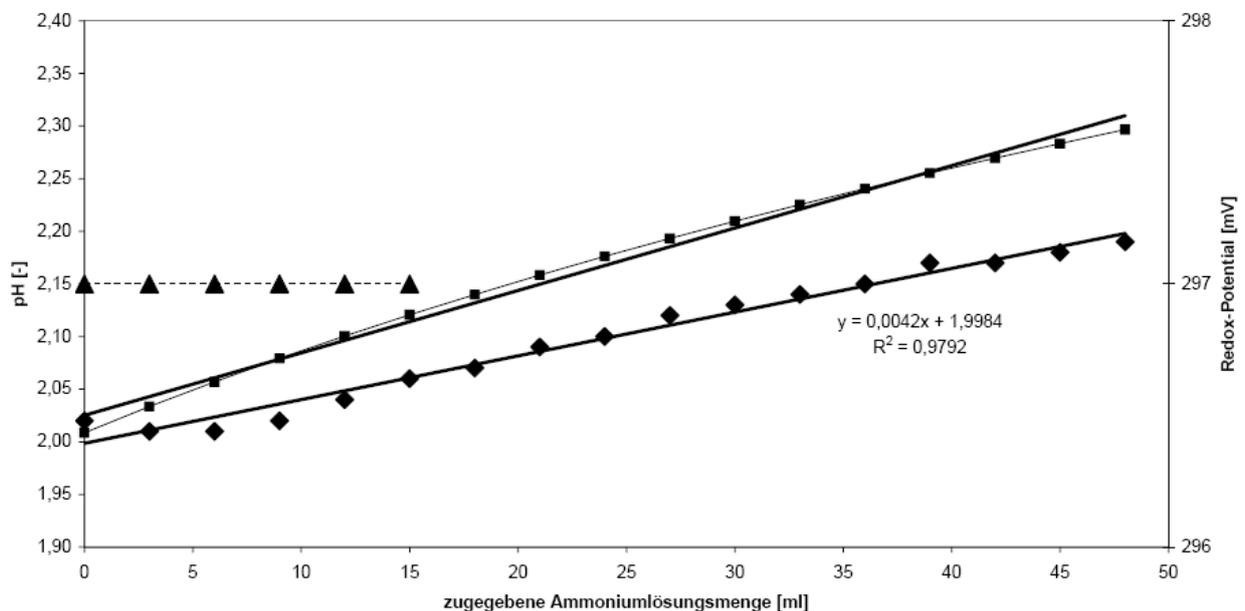


Abb. 8.8:

Hierzu wurde parallel zur zugegebenen Ammoniummenge in die Referenz-Schwefelsäure der pH-Wert und die Leitfähigkeit gemessen. Die so gewonnenen Daten sind in Abb. 8.8 (untere Kurve) dargestellt, und verdeutlichen sehr gut den fast

linearen Anstieg mit zunehmender Ammoniumkonzentration. Im Vergleich dazu wurde der sich ergebende pH-Wert errechnet, der sich theoretisch aus der Zugabe von Ammonium zu Schwefelsäure ergibt (obere Kurve). Beide Kurven zeigen sehr gute Übereinstimmungen, so dass mittels pH-Überwachung ein sicheres und genaues Mittel zur Prozesskontrolle und -steuerung gefunden wurde, mit dem ohne direkte Ammoniumbestimmung kostengünstig eine Zustands- und Absorptionsanalyse durchgeführt werden kann. Die parallel hierzu durchgeführte Messung der Änderung des Redoxpotentials ergab die obere linke Kurve, was sich jedoch als wenig geeignetes Mittel zu Erfolgskontrolle bei der Ammoniumabsorption erwies .

## 9 Beschreibung des Projektverlaufes

Der Projektbeginn des Projektes Az. 23090-23 der Delphin Umwelttechnik GmbH mit dem Antragstitel „Innovative Gewinnung von Stickstoff aus industriellen Spülwässern und Grundwässern mittels Ionenaustauscheranlage zur Verwertung des Stickstoffs als Düngemittel“ war der 12.07.2005. Die Laufzeit war mit 18 Monaten angesetzt.

Wie geplant wurde die für ein solches Projekt notwendige Literaturrecherche innerhalb der ersten Monate durchgeführt (Kap. 13). Dies war notwendig, um fundierte Grundlagen und aktuelle Forschungsergebnisse der letzten Jahre zu sichten und in Hinblick auf das geplante Forschungsvorhaben zu bewerten. Hauptaugenmerk lag hierbei auf dem Erwerb eines tiefer gehenden Verständnisses des Ionenaustauschs und der beteiligten Gleichgewichtsreaktionen. Gerade in Hinblick auf die Auswahl geeigneter Zeolithe, speziell der schon in vorab durchgeführten Recherchen aufgrund ihrer hohen Ammoniumadsorptivität als besonders geeignet beschriebenen Klinoptilolithe, fand eine gezielte Untersuchung der Literaturquellen statt. Der praktische Vergleich physikalisch-chemischer Parameter und ein intensiver Überblick über die auf dem Markt angebotenen und in der Industrie angewendeten Ionentauscher führte zur Durchführung erster Studien und Versuche zur Ammoniumadsorption im Labormaßstab. Die hierfür notwendigen – zunächst noch relativ kleinen – Versuchsanlagen wurden konzipiert und von den am Projekt beteiligten Fachkräften zusammengebaut.

Hierbei wurde u.a. einige der in den Kapiteln 5 bis 8 beschriebenen Versuche zur Ermittlung geeigneter Zeolith und Vorversuche zur Regeneration durchgeführt. Weiterhin konnten Proben echten Hamburger Grundwasser gezogen und mit Hilfe der hauseigenen Laborkräfte chemisch analysiert werden. Im Einzelnen umfassten die durchgeführten Arbeiten:

- Fertigstellung erster Versuchsanlagen im Labormaßstab zur Ammonium-Adsorption an natürliche und künstliche Ionenaustauscher
- Bau der Versuchsanlagen zur Zeolithregeneration und Planung der Ammonium-Düngemittelproduktion im Labormaßstab

- Beginn der Vorversuche zum Ionenaustausch und zur Regeneration mittels pH-Wert-Änderung, Natriumchlorid-Regeneration und zur thermischen Regeneration bei 105 °C.

Ferner wurden erste aufschlussreiche Versuche zur Ammoniumadsorption mit realem Grundwasser aus einem Bauvorhaben im Hamburger Hafengebiet durchgeführt. Die Versuche wurden neben den anderen bis dahin ermittelten Ergebnissen der Literaturrecherche detailliert im Zwischenbericht vom April 2006 zusammengefasst.

In den darauffolgenden Monaten der zweiten Versuchsperiode konnte mit dem Bau größerer und teil-automatisierter Anlagenteile begonnen werden. Zunächst wurde ein ca. 3,0 m hoher Versuchsreaktor zur Elimination von Ammonium aus Abwasser im hauseigenen Labor errichtet und die verfahrenstechnischen Parameter zum Betrieb erprobt. Ferner konnte im Zuge der Entwicklung eines innovativen Regenerationsverfahrens die Zusammenarbeit mit Prof. Brunner von der Technischen Universität Hamburg-Harburg begonnen werden. Hier, im Fachbereich „Thermische Verfahrenstechnik (VT II)“, war es möglich gezielte Versuche zur thermischen Extraktion von Ammonium aus natürlichen Ionenaustauschermaterialien durchzuführen. Da die durch den Fachbereich zur Verfügung gestellten Labore und Versuchapparaturen allerdings auch von den Mitarbeitern im Zuge der Forschung und Lehre genutzt wurden, kam es zu einer Verzögerung im Projektzeitplan, der eine Verlängerung der Projektlaufzeit um weitere drei Monate unumgänglich machte. So verlängerte sich die Projektlaufzeit zu Gunsten einer detaillierteren Untersuchung wichtiger Teilaspekte zur Regeneration vom ursprünglich vorgesehenen 12.01.2007 auf den 12.04.2007.

Die Arbeiten zur Regeneration und vor allem zur Düngemittelproduktion mittels Ammonium-Adsorption an Phosphate bzw. Sulfate wurde untersucht und mehrere Möglichkeiten zur indirekten Erfolgskontrolle gefunden. Dies wird besonders in Hinblick auf die vollautomatische Prozessführung und die Kontrolle einzelner Teilschritte in der späteren Gesamtanlage von Bedeutung sein.

Entgegen der allgemein in der Literatur geäußerten Meinung, dass es sich bei dem Ionenaustausch um einen einfachen, beherrschbaren und leicht beschreibbaren Prozess handelt, können wir uns nach diesem Projekt in dieser Form nicht mehr anschließen. Die verschiedenen, teils parallel ablaufenden und die Reaktionskinetik

bestimmenden Gleichgewichtsreaktionen, sind überaus komplex und nicht nach wenigen Versuchsreihen zu verstehen. Gerade in Hinblick auf die Regeneration sind noch viele komplexe Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten zu entschlüsseln, die – wie sich im Nachhinein herausstellte – in der Kürze der bisher zur Verfügung stehenden Zeit nicht durchzuführen war. Dies betrifft einerseits natürlich den Aufwand an Zeit und Mannstunden, allerdings in zunehmenden Maße auch die vorzuhaltende Analytik und die Komplexität der in den Versuchsanlagen parallel ablaufenden Prozesse. Dabei wurde bewusst auf eine Hochschulforschung zu Gunsten einer Zielgerichteten Produktentwicklung verzichtet. Schon die Schwierigkeit der Untersuchung von Ammonium / Ammoniak und den Ionenaustauschprozess an natürliche Zeolithe in Hinblick auf die Wechselwirkungen zwischen pH-Wert, Temperatur, Druck stellen sehr viele verschiedene Kombinationen dar, die zunächst einzeln, dann aber in Kombination mit und gegeneinander erforscht werden mussten.

Die Ergebnisse konnten aber die seitens der Delphin Umwelttechnik in sie gesteckten Erwartungen voll erfüllen, und lassen uns ein positives Fazit ziehen. Die erreichten Ergebnisse haben das Projekt einen großen Schritt weiter gebracht und haben die Kenntnisse und Fähigkeiten der Mitarbeiter zum Verständnis und zum erfolgreichen Abschluss der Entwicklungsarbeit in naher Zukunft weiter gebracht.

## **10 Rechenbeispiel**

Das folgende Rechenbeispiel soll einen Hinweis von den zu erwartenden Stoffströmen bzw. Fließraten und Kosten vermitteln, wie sie sich nach Abschluss der Untersuchungen aus den vorliegenden Messwerten ableiten lassen. Als Beispiel dient hier eine Anfrage zur Abwasserbehandlung einer kleinen Baugrube, die zu Beginn des Forschungsvorhabens während der Baumaßnahmen im Zuge des Ausbaus des Hamburger Hafengebietes (Abb. 10.1 und 10.2) in der Nähe der „Hamburger Speicherstadt“ an die Delphin Umwelttechnik gerichtet wurde.



Abb. 10.1: Baustelle Hafencity, Grundwasserhaltung im Tidebereich des Hamburger Hafens

Basierend auf den Erfahrungen mit Baugruben bzw. mit Grundwässern im Gebiet des Hamburger Hafens wird von einer durchschnittlichen Ammoniumkonzentration im Grundwasser von  $C_{(\text{NH}_4\text{-N})} = 35 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{L}$  ausgegangen. Ferner wird ein Zulauf von  $Q_{\text{Zu}} = 1.000 \text{ m}^3/\text{d} \sim 42.000 \text{ l}/\text{h}$  angesetzt, was auf Schätzwerten der Infiltrationsgeschwindigkeit des anstehenden Bodens während der Baumaßnahme beruht. Es ergibt sich somit eine abzureinigende Fracht von  $1.458 \text{ g}_{\text{NH}_4}/\text{h}$ . Ferner gehen wir davon aus, dass alle 20 Minuten ein automatischer Austausch des kompletten Zeolithvorrates im Reaktor gegen regeneriertes Material erfolgt.



Abb. 10.2: Baustelle Hamburger Hafencity vor Beginn der Tiefbaumaßnahmen

Bei einer durchschnittlich angestrebten theoretischen Beladung von  $0,2 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{g}_{\text{Zeolith}}$  ergibt sich ein Zeolithbedarf von  $1.458 \text{ g}_{\text{NH}_4} / 0,2 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{g}_{\text{Zeolith}} = 7.290 \text{ kg}$  Zeolith pro Stunde (je ein Drittel =  $2.430 \text{ kg}$  im Reaktor, ein Drittel in der Regeneration und ein Drittel in Vorhaltung). Führt man die in Kap. 7.2 beschriebene Regeneration in Anlehnung der in Kap. 4.2.11 beschriebenen Verfahrensführung mit Natriumchlorid und pH-Korrektur durch, entspräche dies bei einer Beaufschlagung von  $2,0 \text{ l}$  Regenerationslösung auf  $1,0 \text{ kg}$  Zeolith einer Spülwassermenge von:

$$2.430 \text{ kg}_{\text{Zeolith}} \times 2,0 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{Zeolith}} = 4,86 \text{ m}^3 \text{ Spülwasser}$$

Hinzu kämen bei einer Salzkonzentration von  $8,1 \text{ g/l} \rightarrow 39,4 \text{ kg}_{\text{NaCl}}$ , die allerdings deutlich länger als die hier angesetzte Stunde Reaktionszeit bis zur nötigen Nachschärfung der Lake zur Verfügung steht.

Selbst wenn man von einer Verdopplung der Regenerationslösungsmenge aufgrund der Durchführung einer 2-stufigen Regeneration ausgeht, sind die zu strippenden Wassermengen kleiner als  $10,0 \text{ m}^3$ .

Geht man ferner von einer vergleichbaren Reaktionszeit wie in den Versuchen aus, ist bei einer Zeolithbeladung von  $0,2 \text{ mg/g}$  eine vollständige Regeneration in  $137 \text{ min} / 10 = 13,7$  Minuten erreicht. Diese Zeit ist ausreichend, um den Regenerationsprozess zeitlich synchron mit dem Ionentauscher am Laufen zu halten. Es müssten lediglich in Abhängigkeit der Regenerationsleistung Salz, Natronlauge (Anfangsmenge =  $100 \text{ l}$  für  $10 \text{ m}^3$  Wasser zum Einstellen eines pH-Wertes größer 11) nachgeschärft werden.

Auf diese Weise ist es dann möglich, Ammonium aus nicht oder nur schwer behandelbaren Abwässern auszustrippen, und in Form von  $5,3 \text{ kg/d}$  Di-Ammoniumphosphat wiederzugewinnen.

Dabei hätte der Ionentauscher ein Volumen von  $2.430 \text{ kg} / 0,95 \text{ m}^3/\text{kg} = 2,3 \text{ m}^3$ . Dies entspricht bei einem gewählten Durchmesser von  $0,70 \text{ m}$  und unter Berücksichtigung einer 30%igen Bettexpansion einer Höhe von  $1,95 \text{ m}$ . Geht man von einem vergleichbaren Größenverhältnis von Ionentauscher und Regenerationsstripper (Höhe ca.  $3,5 \text{ m}$ ) sowie Phosphatabsorber aus, ergibt sich ein Bodenbedarf von lediglich  $4,6 \text{ m}^2$ , zu dem nur noch die Vorratsbehälter mit einer gewählten Grundfläche von  $2,0 \text{ m}^2$  hinzuaddiert werden müssen.

An Fixkosten sind in diesem Fall neben den Anschaffungskosten vor allem die Energiekosten für die Pumpen und die Kosten für die Verbrauchskemikalien anzuführen.

Die Kosten für die Chemikalien setzten sich wie folgt zusammen:

Natriumchlorid:	7,88 kg/d	3,94 €/d
Annahme: wird alle 5 Tage nachgeschärft		
Natronlauge:	3,3 kg/d	6,60 €/d
Annahme: wird alle 30 Tage nachgeschärft		
Zeolith (neu):	266 kg/d	40,- €/d
Annahme: kann nahezu unbegrenzt eingesetzt werden, hier wird der einmalige Neuanschaffungspreis auf 30 d verteilt angesetzt und 10 % Materialzuschlag hinzugerechnet, um evtl. Materialverluste auszugleichen		
Phosphorsäure:	3,97 kg/d	4,- €/d
Annahme: täglicher Bedarf		
<b>Gesamtchemikalienkosten pro Tag:</b>		<b>54,54 €/d</b>

Hinzu müssen die durchschnittlichen Energiekosten für die elektrischen Aggregate und Maschinen gerechnet werden, im Einzelnen:

Rezirkulationspumpe Ionentauscher	0,3 kW/h	0,77 €/d
Kompressor zur Transportluftversorgung	0,12 kW/h	0,31 €/d
Rezirkulationspumpe Regenerationslösung	0,3 kW/h	0,77 €/d
Rezirkulationspumpe Adsorbtiionsstripper (Ammoniumphosphatlösung)	0,3 kW/h	0,77 €/d
Anlagensteuerung	0,1 kW/h	0,26 €/d
<b>Gesamtenergiekosten pro Tag:</b>		<b>2,88 €/d</b>

→ **Fixkosten pro m<sup>3</sup> behandeltes Abwasser:** **0,057 €/m<sup>3</sup>**

Insgesamt ergeben sich so für das vorgestellte Abwasserbehandlungs- und Ammoniumregenerationsverfahrens Eigenkosten von ca. 6 Cent/m<sup>3</sup>, von denen die Erlöse aus dem Verkauf des Düngemittels nicht einbezogen wurden, da für Transport und Lagerung ebenfalls noch Kosten anfallen können, die hier mit dem Erlös verrechnet wurden. Rechnet man ferner ca. 100.000,- € Investitionskosten für die oben beschriebene Anlage hinzu, ergibt sich bei einer Lebensdauer von 3 Jahren (1.000 Tage Laufzeit) eine Abschreibesumme von 100,- €/d.

Für die beschriebene 30-tägige Baumaßnahme ergibt dies Eigenkosten für das Abwassers von 0,157 €/m<sup>3</sup>, was entgegen den derzeitigen Hamburger Entsorgungskosten von ca. 2,50 €/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> eine signifikante Unterschreitung und in Hinblick auf den Umweltschutz eine deutlich Natur verträglichere Lösung dieses Abwasserproblems darstellt.

## **11 Zusammenfassung und Diskussion**

### ***11.1 Erkenntnisse zum Verfahrenskonzept***

Im Gegensatz zu den biologischen Verfahren der Ammoniumelimination arbeiten Ionenaustauscher (Zeolith) auch unter ungünstigen Bedingungen zuverlässig. Die innovative Verfahrensführung basiert auf einer Kombination aus einem expandierten Zeolithbett mit Luftheber, bei der das Zeolith lediglich als „Transportmedium“ für das Ammonium und dessen Aufkonzentrierung für die nachgeschaltete Stripstufe genutzt wird, und einer Regenerationseinheit. Durch stetige Entnahme und Zudosierung neuen Zeoliths in Kombination mit einer synchronen Regeneration, kann der bisherige Nachteil von Zeolith (seine geringe Ammonium-Aufnahmekapazität) umgangen und hochwertiger Dünger produziert werden. Im Folgenden daher eine detaillierte Übersicht über die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Untersuchungen im Zuge des Projektes 23090-23.

#### **11.1.1 Expandiertes Bett:**

Um den Betrieb eines kontinuierlich betriebenen Ionenaustauschreaktors mit nachgeschalteter Zeolithregeneration optimal planen zu können, wurden Vorversuche zur Ermittlung der Bettexpansion in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt.

Im Labormaßstab war es problemlos möglich für alle untersuchten Zeolithfraktionen im Bereich von 0,2-5 mm ein um 30% expandiertes Bett ohne weitere Luftzufuhr zu erzeugen. Je größer die Körner hierbei wurden, desto mehr Energie in Form erhöhten Durchflusses musste jedoch aufgebracht werden, um den gewünschten Expansionsgrad zu erreichen. Der Einsatz der Fraktion 0,5-1 mm erwies sich hier bisher als der empfehlenswerteste.

Hierbei konnte ein sehr gut linearisierbarer Zusammenhang zwischen Aufstromgeschwindigkeit und Bettexpansion im Bereich zwischen 55 m/h und 90m/h erzielt werden. Darunter war das Zeolithbett nur partiell expandiert, darüber wurden die einzelnen Körner zu stark verwirbelt, so dass keine klare Wirbelschichtgrenze messbar war.

Mit einer Aufstromgeschwindigkeit von 60 m/h bei 30% Bettexpansion wurden allerdings die bekannten Werte aus der Literatur nicht verifiziert. Kabakchiev gibt z.B. für eine 30%ige Expansion ca. 30 m/h als Mittelwert an. Dies ist evtl. auf den relativ geringen Durchmesser des Reaktors zurückzuführen, der aufgrund der hohen Scherkräfte (im Verhältnis zur durchgepumpten Fluidmenge) eine höhere Wandreibung hervorgerufen hat, die nur durch eine höhere Aufstromgeschwindigkeit kompensiert werden konnte.

Lag eine große Unförmigkeit innerhalb der verwendeten Zeolithkorngrößenverteilung vor, kam es über die Höhe zu einer Klassierung bzw. zu einer Entmischung, wobei die Grobanteile nach unten, und die Feianteile nach oben getrennt wurden. Feinstanteile, und vor allem Mahlstaub aus dem Reiben einzelner Zeolithkörner aneinander konnte nicht im System gehalten werden und wurde ausgetragen. Dieser Zeolithstaub erwies sich – obwohl aufgrund seiner großen Reaktivität durchaus die Adsorption beschleunigend - während der Dauerversuche als unerwünscht, da er nur sehr schwer abtrenn und sedimentierbar ist, und die Reaktionsprozess in der Versuchsanlage aufgrund der Trübung nicht genau beobachtet werden konnten. In vielen Versuchen war es daher erforderlich, vor Versuchsbeginn das verwendete Zeolith mit destilliertem Wasser zu waschen, zu trocknen und erst danach einzuwiegen. In unseren Versuchen zeigte sich ferner, dass es zu keiner verbesserten Kinetik der Ammoniumaufnahme beim expandierten Bett gegenüber einem Festbett gekommen war. Dies lässt sich bisher nur mit ungeeigneten Randparametern des Versuchsreaktors erklären, da z.B. während der thermischen Regeneration gerade die Schwierigkeiten mit der Zwickelbildung innerhalb des

Festbettes keine ausreichende Grenzschichterneuerung auftreten konnte. Denn da das Aluminium, durchschnittlich zu ca. 3 bis 7 % im Zeolith enthalten, innerhalb der Siliziumtetraeder des Zeoliths maßgeblich für die Adsorptionskraft von Ammonium verantwortlich ist, und es daher auf der Oberfläche nicht großflächig sondern immer nur sporadisch „eingestreut“ vorkommt, ist eine möglichst gleichmäßige Umspülung des Zeoliths mit Ammoniumlösung – wie sie nur in einem Wirbelbett erzeugt werden kann - unumgänglich.

### **11.1.2 Luftheber:**

Der Einsatz eines Lufthebers hat sich nach ersten Problemen bei der Dimensionierung der Steigrohrleitung, wie auch der optimalen Gestaltung des Lufteinlasses, als äußerst effektives und leicht steuerbares Mittel zur Zeolithentnahme erwiesen. Eine obere Grenze für den entnehmbaren Korndurchmesser mittels der Laboranlage war nach Anpassungsarbeiten am Heber für größere Zeolithkörnungen (größerer Durchmesser) und einer Vergrößerung des maximalen Luftdurchsatzes in jedem Falle möglich. Die Zeolithentnahme erfolgte jeweils sehr schnell innerhalb weniger Sekunden, wobei sich ein kontinuierlicher Entnahmestrom einstellte. Es bleibt daher zu überlegen, ob bei halbtechnischen Versuchsanlagen eine kontinuierliche Zeolithentnahme mit einem kleinen Heber oder eine maximale, allerdings zeitlich getaktete Entnahme als wirtschaftlicher bzw. verfahrenstechnisch sinnvoller erweist.

Es bleibt weiterhin festzustellen, dass das Zeolith fast vollständig aus dem Reaktor entnommen werden kann, und danach leicht auf einem Bogensieb vom Wasser getrennt werden konnte. Zwar fehlt noch der Transportmechanismus zur nachfolgend beschriebenen Nachschärfeinrichtung, in Ermangelung einer ausreichend groß dimensionierten Pilot-Regenerationsanlage wurde diese Arbeit bei den durchgeführten Versuchen ohne Probleme händisch durchgeführt.

### **11.1.3 Nachschärfmechanismus**

Es wurden verschiedene Nachschärfeinrichtungen zur Aufstockung des durch den Luftheber entnommenen beladenen Zeolith zur neuen, regenerierten Zeolith getestet. Zwei Verfahrensvarianten haben sich hierbei bewährt. Zum einen die kontinuierliche Förderung frischen Zeolithmaterials mittels einer Stellmotor getriebenen

Förderschnecke (Prinzip der archimedischen Schnecke), zum anderen mittels einer Beladung durch Druckluft.

Bei dem Prinzip der Förderschnecke kam es nur zu zweierlei erwähnenswerten Problemen der Verfahrensführung: Zum einen konnte bei dem vorliegenden Reaktor ein gewisser Abtrieb an Material durch den Rezirkulationsüberlauf des Ionenauschreaktor nie ganz verhindert werden, zum anderen kam es durch die Förderschnecke zu Abrieb an Ionenauschermaterial, was zu einer Trübung des Wassers innerhalb des Reaktors führte, und die Beobachtung der Prozesse innerhalb des Reaktors schwierig machte. Dieser Effekt überlagerte sich allerdings auch etwas mit dem Abrieb, der durch das Wirbelbett nie ganz auszuschließen war. In weiteren Versuchen muss daher ggf. auf noch festeres Material zurückgegriffen werden, als das sich nach den Voruntersuchungen als optimal klassifizierte Material.

Der druckluftbetriebene Versuchsaufbau, zeigte in Bezug auf Abtrieb und Abrieb keinerlei Schwierigkeiten, allerdings war das Be- und Entladen nur getaktet möglich, da immer erst Zeolith mit Wasser gemischt, druckdicht verschlossen und dann mittels Druckluft in den Reaktor gedrückt werden konnte.

Zusammenfassend bleibt die Variante mit der Förderschnecke die favorisierte Nachschärfvariante, da sie insgesamt weniger aufwändig und damit weniger anfällig ist. Die Probleme des Abtriebes waren Reaktorbedingt, und aufgrund der vorgegebenen Geometrie im Reaktorkopf hier in gewissem Maße unvermeidlich - aber in Nachfolgereaktoren leicht zu vermeiden. Und durch die Auswahl eines mechanisch stabileren Zeoliths ist auch der Eingangs erwähnte Nachteil leicht zu beseitigen.

## **11.2 Ammoniumaufnahme durch Zeolithe**

In verschiedenen Rohr- und Batchreaktoren wurden Beladungsversuche mit natürlichem Zeolith und synthetischem Abwasser durchgeführt. Dabei wurden u.a.:

- ein Vergleich verschiedenener Ammonium-Beladungsformen durchgeführt.
- die maximale Beladungskapazität ermittelt.
- der Einfluss der Anfangskonzentration auf die Beladungskinetik untersucht.
- die Kinetik der Ammoniumadsorption aufgenommen.

Bei diesen Untersuchungen konnte u.a. gezeigt werden, dass trotz eines gut erkennbaren Trends zur schnelleren Reaktion bei größeren Zeolithmengen scheinbar kein direkter mathematischer Zusammenhang zwischen Ammoniummenge, Ammoniumkonzentration, Zeolithmenge und Reaktorgestaltung besteht. Gleichwohl zeigte sich, dass es sich bei dem Ionenaustauschprozess um ein sehr schnelles Reinigungsverfahren handelt, das innerhalb weniger Minuten hohe Anfangskonzentrationen zuverlässig abzureinigen in der Lage ist.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse lässt sich daher postulieren, dass es sich bei den Vorgängen des Ionentauschers um deutlich komplexere Vorgänge handelt, als zunächst – auf Grundlage der vorliegenden Fachliteratur – angenommen wurde. Es scheint innerhalb des Zeoliths nicht nur zu Adsorptionsprozessen, sondern gleichzeitig in Abhängigkeit der (beladenen/unbeladenen) Zeolithmenge, der Konzentration an  $\text{NH}_4^+$ -Ionen und der Pumpgeschwindigkeit innerhalb des Bettes zu Auswaschungs- und Regenerationsprozessen zu kommen. Hieraus lässt sich folgern, dass Adsorptionsisotherme von Ionentauschern für das vorliegende Verfahren am besten direkt in Fluidisierten-Bett-Reaktoren oder in sehr flachen Batchreaktoren ermittelt werden müssen, da ansonsten die Prozesse innerhalb der Zeolithsäule, bzw. die Prozesse aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Zeolithkörnern, die Ergebnisse verfälschen.

In den Versuchen zur Ermittlung der maximal erreichbaren Beladungskapazität stellte sich heraus, dass die obere Grenze der Beladungskapazität bei mindestens  $13,5 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{g}_{\text{Zeolith}}$  liegt. Dies ist in sofern interessant, als dass OLDENBURG von einer durchschnittlichen Beladungskapazität von ca. 1,5 bis 2,5 mg/g berichtet. Allerdings ist bekannt, dass innerhalb der natürlichen Zeolithe sehr unterschiedliche Beladungskapazitäten möglich sind, da die für die Beladungskapazität verantwortlich gemachten Aluminiumanteile teilweise stark schwanken. Die Beladung nimmt darüber hinaus scheinbar in Konzentrationsbereichen ab ca.  $100 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{l}$  und mehr andere Formen an, was zu einem geänderten Beladungsverhalten führt. Dies lässt sich vermutlich mit dem höheren „Druck“ der Ammoniumionen erklären, die erst bei höheren Konzentrationen  $> 50 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{l}$  in der Lage sind, tiefer in den Zeolithporen liegende Bindungsstellen zu erreichen.

Anhand der vorliegenden Messwerte liegt der Schluss nahe, dass sich in Abhängigkeit der Ammonium-Anfangskonzentration ein Gleichgewichtszustand mit

dem Zeolith und dem bereits auf dem Zeolith adsorbierten Ammonium einstellt. So ist es trotz erheblich höherer Ammonium-Adsorptionskapazität nicht möglich bei Konzentrationen über 50 mg<sub>NH4</sub>/l einen unteren Grenzwert von 2,0 mg<sub>NH4</sub>/l zu erreichen. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich bei der späterer Anwendung des Verfahrens in Abhängigkeit der möglichen Zulaufkonzentrationen von Bedeutung, da dann ggf. mehrstufige Anlagen vorzuhalten sind, um die notwendige Sicherheit der Anlagenleistung zu gewährleisten.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Natriumform des Ammoniums die eindeutig leistungsfähigere Beladungsform ist, so dass wir uns entschlossen haben, während der nachfolgenden Versuche nicht mehr die natürlichen Mischform aus H- und Na-Form, zu verwenden. Die Natriumform ist deutlich schneller, und erreicht deutlich früher niedrigere Konzentrationen der Ausgangslösung. Allerdings muss noch in weiteren Untersuchungen herausgefunden werden, mit wie wenig Natriumchlorid natürliche Zeolithe vorbehandelt werden müssen, um eine ausreichend hohe und vor allem schnelle Adsorptionsleistung zu erbringen.

### ***11.3 Regeneration von mit Ammonium beladenen Zeolith***

Es wurden verschiedene Formen der Regeneration und z.T. auch Kombination verschiedener Regenerationen miteinander kombiniert. Insgesamt hat sich dabei gezeigt, dass die Regeneration ein sehr komplexer Prozess ist, der allerdings (Stand jetzigen Wissens) um den Faktor 3-5 langsamer abläuft als die Beladung. Wir führen dies auf bisherige Probleme bei der Austauschreaktion von Natrium gegen Ammonium zurück, die z.Z. noch nicht ausreichend untersucht werden konnte

#### **11.3.1 Thermische Extraktion (Regeneration)**

Zur thermischen Regeneration wurden verschiedene Untersuchungen zur Regeneration natürlichen Zeoliths durchgeführt. Hauptaugenmerk lag dabei zunächst auf einer schnellen Regeneration und weniger auf einer wirtschaftlichen, d.h. energetisch sinnvollen Lösung, da der Prozess der thermischen Ammonium-Extraktion zu einem späteren Zeitpunkt leichter in Richtung seiner späteren praktischen Anwendung hin optimiert werden kann. Hierbei wurden aufgrund der guten Erfahrungen des Fachbereichs thermische Verfahrenstechnik der TUHH folgende Extraktionsverfahren vorgeschlagen und verifiziert:

- Ammoniumextraktion mittels überkritischem Kohlendioxid,

- Extraktion mittels Heißluft,
- Ammoniumwiedergewinnung mittels Heißdampf
- Regenerationsversuche mittels Warmwasser

Entgegen aller Erwartung, und den bisherigen guten Erfahrungen des Fachbereiches bei der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel, war es nicht möglich natürliches Zeolith auf diesem relativ neuen verfahrenstechnisch Weg zu regenerieren. Eine vollständige Regeneration, und damit auch eine vollständige Wiedergewinnung von Ammonium konnte nicht erreicht werden. Die gefundenen Ammoniumkonzentrationen im Strippwasser lässt sich wahrscheinlich auf Ammonium haltiges Wasser zurückführen, das auf dem Gasweg aus der Versuchskolonnen ausgeht. Dieses Wasser fällt unvermeidbar bei der Beladung des Zeoliths mit Ammonium im Vorfeld der Versuche an, wobei eine Temperaturbehandlung (Trocknung) des Zeoliths im Vorfeld der Versuche bisher wenig ratsam erschien.

Bei der Regeneration natürlichen Zeoliths mittels Heißluft hat sich herausgestellt, dass die – Verfahrensbedingt vorgesehene Zeitspanne von ca. 30 Minuten - für die Regeneration von mit Ammonium beladenem Zeolith nicht ausreicht, um eine vollständige Regeneration, und damit auch eine vollständige Wiedergewinnung von Ammonium zu erreichen. Ferner konnte nur in einem Temperaturfenster zwischen 150°C und 200°C ein guter Regenerationseffekt beobachtet werden, bei Temperaturen darunter (100°C) und darüber (250°C) traten keine nennenswerten Änderungen ein. Es fiel auf, dass die Ammoniumkonzentration bei Anwesenheit von Wasser sprunghaft zunahm, so dass die verwendete Versuchsanlage auf den Betrieb mit Heißdampf umgebaut wurde.

Auch hier zeigt sich ein gut messbarer Erfolg, allerdings erwies sich die Verfahrensbedingt vorgesehene Zeitspanne von ca. 30 bis 60 Minuten für die Regeneration von mit Ammonium beladenem Zeolith mit Heißdampf ebenfalls als zu gering. Eine vollständige Regeneration, und damit auch eine vollständige Wiedergewinnung von Ammonium, lässt sich allerdings gut mit der zu geringen Dampfentwicklung erklären, da sich nach Beendigung der Versuche kaum ein Wasserverlust in der Füllkörperkolonne nachweisen ließ. Ferner war auch die Zunahme an Kondensat in den Säurestrippern zu gering, als dass tatsächlich eine signifikante Dampfmenge produziert und zur Regeneration zur Verfügung gestanden

hätte. Diese Probleme sind aber durch Variation des Versuchsreaktors leicht zu handhaben und sollen in Kürze nachgeholt werden.

Parallel wurden auch Extraktionsversuche mit Warmwasser bei 40°C und 60°C durchgeführt. Drei Erkenntnisse haben sich hierbei heraus kristallisiert. Zum einen zeigte sich kein eindeutiger Unterschied zwischen den einzelnen Versuchstemperaturen, zum anderen scheint die Warmwasserregeneration insgesamt unabhängig von der Beladungsmenge des Zeoliths zu sein. Sowohl bei den Versuchen mit 0,2 und 2,0 mg/g, sowohl bei 40 °C und 60°C, ergaben sich einheitliche Wertebereiche. Hierbei fällt auch der zweigliedrige Regenerationsprozess auf, bei dem innerhalb der ersten 30 Minuten eine starke Abnahme zu erkennen ist, während in der nachfolgenden Versuchszeit kaum noch Änderungen in der Ammoniumkonzentration ermittelt werden konnten. Da es mit Warmwasser also nur möglich ist ca. 750 mg/h vom Zeolith zu extrahieren, erscheint der gewählte Ansatz mit möglichst geringen Absolutbeladungen zu arbeiten richtig. In weiteren Versuchen sollte daher ermittelt werden, wie sich die Warmwasserregeneration weiter optimieren lässt und wie sich Warmwasser zur Regeneration eines Zeolithreaktors im Halbtechnischen Versuchsmaßstab einsetzen lässt.

Insgesamt fällt auch das Fazit der thermischen Regeneration positiv aus, zumal der Leiter des Fachbereiches, Prof. Brunner, keine grundsätzlichen Bedenken bei der thermischen Regeneration erkennt. Es handelt sich um eine relativ schwache ionische Bindung, die richtig katalysiert einfach und vollständig aufzubrechen ist.

Es hat sich aber – vor allem bei den Heißluft-, bzw. bei den Heißdampfversuchen - gezeigt, dass die säulenartige Kolonne bei der thermischen Regeneration aufgrund der Zwickel- und vor allem der Kanalbildung (channeling) innerhalb der Zeolithpackungen an ihre verfahrenstechnischen Grenzen stoßen. Dazu kommt, dass die Grenzschichternewerung den Geschwindigkeit bestimmenden Schritt bildet und nicht mit der Ammoniakstrippung Schritt halten kann. Dies scheint das vorrangige Problem der bisherigen Versuche zu sein. Der Mechanismus der thermischen Regeneration sieht eine temperaturabhängige Überführung des Ammoniums in Ammoniak, und vor allem die zeitgleich Strippung des selben vor. Da Ammonium und Ammoniak im Gleichgewicht miteinander stehen, muss sich bei selektiver Entfernung des Ammoniak-Anteils automatisch neues aus dem Ammonium bilden, um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten. Diese Kinetik war bei den

bisherigen Versuchen nicht ausreichend katalysiert, so dass es – verstärkt durch die schlechte Erreichbarkeit des Ammoniaks innerhalb der Zeolithsäule (channeling, s. o.) keine ausreichende Anreicherung von Ammoniak im Heißdampf-/luftstrom gegeben hat. In Folgeversuchen sollte sich dies jedoch einfach mittels eines bewegten Bettes, ähnlich einer Wirbelschichtfeuerung, optimieren lassen, so dass wir sicher sind in absehbarer Zeit eine optimierte thermische Regeneration zu verwirklichen.

### **11.3.2 Regeneration durch NaCl:**

Kurze Regenerationszeiten sind zwingend erforderlich, um eine zeitliche Synchronisation von Ammoniumaufnahme sowie Regeneration des Zeolith bei der angestrebten Verfahrensführung zu ermöglichen.

Daher wurde versucht natürliches Zeolith mittels Durchleiten von Natriumchlorid haltigem Wasser zu regenerieren. Auch hierbei hat sich gezeigt, dass die Beladung unter Standardbedingungen schneller verläuft als die Regeneration, so dass nach 20 Minuten noch ca. 30% des zuvor adsorbierten Ammoniums auf dem Zeolith verbleiben. Ferner konnte gezeigt werden, dass aufgrund zu hoher Chloridgehalte die Analytik stark fehlerbehaftet sein kann, so dass mit besonderem Augenmerk und präziserer Analytik gearbeitet werden muss, um verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Im Bereich eines 10.000-fachen Überschusses an Natriumchlorid- gegenüber Ammoniumionen war keine bessere bzw. schnellere Regenerationsleistung als bei 1.000-fachem Überschuss messbar. Vielmehr ergibt sich die umgekehrte, bisher in der Fachliteratur nicht gestellte Frage, wie niedrig der Natriumchloridgehalt noch gewählt werden kann, um noch eine wirtschaftliche Regeneration zu ermöglichen.

Darüber hinaus lies sich in weiteren Regenerationsversuchen mit Natriumchlorid mittels wiederholtem (kaskadenartigen) Durchleiten von NaCl-Lösung eine signifikant bessere Regeneration durchführen, als dies in einem einstufigen Prozess möglich wäre. War der erste Regenerationsdurchlauf in der Lage ca. 1,4 mg/g des Ammoniums aus dem Zeolith wiedergewinnen, konnten mit dem zweiten Versuch erneut 0,7 mg/g des Ammoniums extrahiert werden. Interessant war hierbei vor allem die zügige Einstellung eines  $\text{NH}_4^+ / \text{Na}^+$  - Gleichgewichts in der Regenerationslösung, die allerdings keine vollständig Regeneration in ein bis zwei Schritten zuließ. Nur ein mehrstufiges Verfahren ist daher geeignet, Zeolith optimal zu regenerieren.

Dieses Regenerationsverhalten wirft insgesamt interessante Fragen zum Beladungs-, wie auch zu Regenerationsverhalten von natürlichem Zeolith auf, was sich bei der Planung des Dauerbetriebes bei dem geplanten Verfahren als wichtig erweisen wird. Es bleibt daher noch zu klären, in wie weit sich ein Gleichgewicht zwischen Regeneration und Beladung einstellen wird, wenn die Beladungsgrenze erreicht wird, bzw. wenn man dem Beladungsmaximum nahe kommt. Ferner ist die Abhängigkeit des Regenerationsprozesses mit NaCl von der steigenden  $\text{NH}_4$ -Konzentration in der wässrigen Salzlösung von Interesse und muss in den weiteren Schritten untersucht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Regeneration von natürlichem Zeolith mittels Natriumchlorid gut geeignet ist eine gute und schnelle Regeneration zu ermöglichen. Allerdings ist diese Regeneration noch mittels z.B. Temperatur zu optimieren und der Analytik ist mehr Aufmerksamkeit zu widmen. Es müssen noch Versuche zum Verbleib des Ammoniums auf dem Zeolith nach unvollständiger Regeneration unternommen werden, und es ist zu klären, wie viel Natriumchlorid tatsächlich benötigt wird, um effektiv zu regenerieren. Hier ist die Untergrenze zu ermitteln, bei der Natrium-Ionen zwar im Überschuss vorhanden, aber für die Prozessführung (Stichwort: Chloridkorrosion, Chloridkonzentration im Ablauf, Materialkosten und Umweltschadpotential) nötig sind.

### **11.3.3 Regeneration durch pH-Wert-Änderung:**

Wie sich bei den Versuchen zur Zeolithregeneration mittels ausschließlicher pH-Wert-Änderung gezeigt hat, ist diese Regeneration bzw. Extraktion im alkalischen Bereich ( $> 11$ ) keine sehr effektive Verfahrensführung. Erst durch die Kombination aus pH-Korrektur und Natriumchlorid-Zugabe werden hervorragende Regenerationserfolge erzielt. So lässt sich anhand der guten Übereinstimmung ( $R > 0,998$ ) quadratischer Gleichungen zur Approximierung der Messwerte eine Regeneration innerhalb von 137 Minuten ermitteln. Ferner kann aufgrund der Erfahrungen mit der NaCl-Regeneration und der thermischen Regeneration mit Warmwasser vermutet werden, dass sich durch eine mehrstufige Prozessführung noch weiteres Optimierungspotential vorhanden ist.

Die vorliegenden Ergebnisse der pH-Korrektur mit Natriumchloridzugabe sind die bisher besten Ergebnisse im Zuge der Regenerationsuntersuchungen natürlicher Zeolithe und sind in das Rechenbeispiel in Kapitel 10 eingeflossen. Gerade in

Kombination bzw. in Erweiterung um die zukünftigen Ergebnisse rechnen wir im Bereich der Kombination verschiedener Verfahren die besten Chancen aus.

## **12 Ausblick**

### ***12.1 Weitere Umsetzung des Verfahrenskonzept***

Das vorgestellte Verfahrenskonzept hat sich im Zuge der vorliegenden Untersuchung als grundsätzlich erfolgreich herausgestellt. Es wurde in Details den Bedürfnissen und Erfordernissen einer optimalen wirtschaftlichen Verfahrensführung angepasst, wobei sich aus den im Vorfeld zur Verfügung stehenden Detailvarianten einige als geeigneter als andere heraus kristallisiert haben. Die Konstruktion des Reaktors bleibt eine Herausforderung. Im Bereich des Reaktorkopfes des Ionentauschers und bei dem Nachschärfsystem wird sicher noch Entwicklungsarbeit geleistet werden müssen, und auch die Abscheidung des Zeolith-Feinstaubs will gelöst werden. Dies sind aber lösbare Probleme aus dem Bereich des Anlagenbaus, in dem große Erfahrung im eigenen Hause vorliegen. Im Bereich des Beladungskinetik von Zeolith müssen vor allem in Hinblick auf die mechanische Festigkeit noch einmal verschiedene Versuchsreihen zur Auswahl optimal geeigneter Zeolith durchgeführt werden.

Es gilt dann mit der bereits bestehenden großen Laborpilotanlage einen kontinuierlichen Rezirkulationskreislauf einzurichten, nachdem Zeolithregenerationseinheit und Ammoniumabsorber fertig gestellt wurden. Ermittelt werden soll die notwendige Rezirkulationsrate, um einen Auslaufwert der Anlage von  $< 2 \text{ mg NH}_4\text{-N}$  bei einem Zulauf von ca.  $35 \text{ mg NH}_4\text{-N}$  gewährleistet werden kann. Die notwendige Rezirkulationsrate ist hierbei u.a. in Relation zur eingesetzten Zeolithmenge zu untersuchen.

Aufgrund der Ergebnisse bei den Versuchen mit echtem Hamburger Grundwasser wird ferner überlegt, den Ionentauscher mit einer Aktivkohleeinheit zu kombinieren. Dies ist erforderlich, da sich neben dem im Grundwasser befindlichem Ammonium auch meist ein Rest-CSB vorkommt, der im vorliegenden Prozess wie auch grundsätzlich im Abwasser unerwünscht ist. Da dieser Rest-CSB, neben anderen gut adsorbierbaren Kohlenwasserstoffen, zu ca. 60 % aus Huminsäuren/Huminstoffen besteht, ist die Integration der Aktivkohle eine naheliegende Lösung des Problems.

Hinzu kommt, dass aus den Untersuchungen des Arbeitsbereiches Gewässerreinigungstechnik, in dem Prof. Dr. Sekoulov Fachbereichsleiter war, sehr gute Ergebnisse zur Niedertemperaturregeneration von mit Huminstoffen beladenen Aktivkohlen vorliegen, die sich sehr gut mit der thermischen Regeneration (ggf. in einem einzigen Schritt) von Ionentauschern (Zeolithen) kombinieren lassen.

## **12.2 Neue Ansätze zur Regeneration**

Aufgrund der guten Ergebnisse und der bereits gewonnenen Erfahrungen im Bereich des Ionenaustausches und der (thermischen) Regeneration, sollte in den nächsten Schritten vor allem die Ammonium-Extraktion von natürlichen Zeolithen noch besser untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde bereits die Zusammenarbeit mit Prof. BRUNNER, an der Technischen Universität Hamburg-Harburg aufgenommen und in den letzten Monaten besonders intensiviert.

In ihm haben wir einen wichtigen und kompetenten Partner der thermischen Verfahrenstechnik zugegen, der als Berater seine umfangreichen Erfahrungen im Bereich thermischer Extraktion, sowie wichtiges Know-How und technische Unterstützung bietet. Nicht zuletzt die Möglichkeit Forschungs- und Meßeinrichtungen des Fachbereichs nutzen zu können und vom verfahrenstechnischen Know-How der (wissenschaftlichen) Mitarbeiter zu profitieren, scheinen Garantien für guten Erfolg.

In dem neu zu entwickelnden Verfahren sollen daher die Selektivität der Aktivkohle für CSB, speziell der Huminstoffe und weiterer unerwünschter Kohlenwasserstoffverbindungen, mit der Ammoniumselektivität natürlicher Zeolithe (Ionentauscher) kombiniert werden, da sich beide Materialien parallel bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen regenerieren lassen. Das so ausgestrippte Ammonium kann dann mit Schwefel- bzw. Phosphorsäure zu hochwertigen Kunstdüngern überführt werden, wohingegen die Huminstoffe verkohlen und so neues Adsorbens für das Verfahren bilden. Andere adsorbierte leichtflüchtige organische Verbindungen können durch die thermische Extraktion als Wertstoffe ebenfalls zurück gewonnen werden.

Neben der zweistufigen Verfahrensführung von Ionentauscher und Aktivkohle in getrennten Reaktoren ist hierbei vor allem die einstufige Verfahrensführung von Interesse. Die sich in einem einstufigen Thermoreaktor bildenden Temperaturgradienten können gezielt für die Regeneration unterschiedlicher

Materialien eingesetzt werden. Es kommt so zu keiner Vermischung beider Materialien und das sich einstellende Temperaturgefälle ließe wirtschaftlich eine segmentierte Regeneration von unten (Aktivkohle bei Temperaturen von 600 °C bis 300°C) nach oben (Ionentauscher bei Temperaturen von 200 °C bis 100 °C) zu.

## 13 Literatur

**Abe, M.;** (1995)

Ion Exchange Selectivity of Inorganic Ion Exchanger, aus: Ion Exchange Processes: Advances and Applications (1995), Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85186-445-7

**Appl, M.;** (1999)

Ammonia, Principles and Industrial Practice, Wiley-VCH, Weinheim, New York, ISBN 3-527-29593-3

**Arden, T. V.;** (1991)

Raw Water Treatment by Ion Exchange, aus: Ion Exchangers, Dorfner, K., Walter de Gruyter Verlag Berlin; 1991, ISBN 3-11-010341-9

**Asano, M.; Nakamura, K.; Katou, Y.; Mizutani, H.; Ike, T.;** (2005)

Decomposition System of Nitrogen Compounds in Waste Water with Electrolysis, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Technical Review Vol. 42, No. 4, Nov. 2005

**ATV-Handbuch Industrieabwasser**, Grundlagen, 4. Auflage 1999, Ernst & Sohn Verlag, ISBN 3-433-01464-7

**Bailly, M.; Tondeur, D.;** (1985)

Reversibility and Performances in Productive Ion-Exchange Chromatography, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Ball, M.; Harries, R. R.** (1988)

Ion exchange resin assessment, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Battaglin, G.; Berti, M.; Della Mae, G.; Mazzoldi, P.; Guglielmi, M.;** (1985)

Analysis of Ion Exchange Phenomena Occurring in Silicate Glasses Immersed in a Molten Salt Bath, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Belér Baykal, B.; Akca Guven, D.;** (1997)

Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater, Water Science and Technology, Vol. 35, No.7, pp. 47-54, IAWQ

**Belér Baykal, B.; Bayram, S.; Akkaymak, E.; Cinar, S.;** (2004)

Removal of ammonium from human urine through ion exchange with clinoptilolite and its recover for further reuse Water Science and Technology, Vol. 50, No. 6, pp. 149-156

**Belér Baykal, B.; Oldenburg, M.; Sekoulov, I.;** (1996)

The use of ion exchange in ammonia removal under constant and variable loads;

Environmental Technology, Vol. 17, pp. 717-726

**Bolto, B.; Pawlowski, L.;** (1985)

Ion Exchange for the Recycling of Wastewater Constituents, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Botica, C.; Tattersall, J.;** (2002)

Carbon removal technology for Western Australia  
Water 21, June 2002, pp.33-34

**Brost, H. R.; Hoffmann, H.; Mann, Th.; Hartinger, L.; Nagel, R.; Junge, W.;** (1994)

Abwasserbehandlung mit Ionentauschern und Adsorberharzen  
Korrespondenz Abwasser, 10/94, 41. Jahrgang, pp. 1802-1810

**Cala, P. M.; Grinstein, S.;** (1998)

Coupling between  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  and  $\text{Cl}/\text{HCO}_3$  exchange in pH and volume regulation, aus:  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  Exchange, Grinstein, S., CRC Press, Inc., ISBN 0-8493-4701-7

**Calmon, C.;** (1985)

Ion Exchange Towards The Twenty First Century, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Calmon, C.;** (1984)

Impact of improved ion-exchange materials and new techniques on separation performance, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Calmon, C., Gold, H.;** (1979)

Ion Exchange for Pollution Control, Volume 1, CRC Press, Inc., ISBN 0-8493-5153-7

**Calmon, C., Gold, H.;** (1979)

Ion Exchange for Pollution Control, Volume 2, CRC Press, Inc., ISBN 0-8493-5154-5

**Cassidy, R. T.; Holmes, E. S.;** (1984)

Twenty-five years of progress in “adiabatic” adsorption processes, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Çelen, I.; Türker, M.;** (2001)

Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents  
Environmental Technology, Vol. 22, pp. 1263-1272

**Çelik, M. S.; Özdemir, B.; Turan, M.; Koyuncu, I.; Atesok, G.; Sarikaya, H. Z.;** (2001)

Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidized bed column reactors, Water Science and Technology: Water Supply, Vol. 1, No. 1, pp. 81-88

**Cerofolini, G.;** (2000)

Adsorption on Ion-Bombarded Silica, aus: Adsorption on Silica Surfaces, Papirer, E.; Surfactant Science Series, Vol. 90, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, ISBN 0-8247-0003-1

**Cochran, T. W.; Kabel, R. L.; Danner, R. P.;** (1984)

Vacancy solution theory of adsorption using flory-huggins activity coefficient equations, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Converse, C. D.; Gammon, N.; Syre, J. D.;** (1937)

The use of ion exchange materials in studies on corn nutrition  
Department of agronomy, Ohio Agricultural Experiment Station, U. S. Department of Agriculture, pp. 114-121

**Cooney, E.L.; Booker, N.A.; Shallcross, D.C.; Stevens, G.W.;** (1999)

Ammonia Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite. II. Pilot-Scale Study Using Continuous Packed Column Process, Separation Science and Technology, Vol. 34(14), pp. 2741-2760

**Corrubba, R. V.; Urbanic, J. E.; Wagner, N. J.; Zanitsch, R. H.;** (1984)

Perspectives of activated carbon – past, present and future, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Cox, M.; Murgatroyd, D.;** (1987)

The removal of nitrate ions from potable waters by ion exchange using the duolite resin RES 196, aus: Recent developments in Ion Exchange, Williams, P. A.; Hudson, M. J.; (1987), Elsevier Applied Science Publishers LTD, ISBN 1-85166-101-8

**Damadian, R.;** (1971)

Biological Ion Exchanger Resins; III. Molecular interpretation of cellular Ion Exchange  
Biophysical Journal, Vol. 11, pp. 773-785

**Danowski, T. S.; Greenman, L. ; Peters, J. H.; Mateer, F. M.;** (1951)

An introduction to experimental and clinical studies of carboxylic cation exchange resins  
Journal of Clin. Invest., 1951, pp. 979-983

**Davydov, V. Y.;** (2000)

Adsorption on Silica Surfaces, aus: Adsorption on Silica Surfaces, Papirer, E.; Surfactant Science Series, Vol. 90, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, ISBN 0-8247-0003-1

**Dearie, W. M.; Prunac, A. C.;** (1987)

Design and operation of Amberpack, a new packed bed system for high efficiency ion exchange processes, aus: Recent developments in Ion Exchange, Williams, P. A.; Hudson, M. J.; (1987), Elsevier Applied Science Publishers LTD, ISBN 1-85166-101-8

- Demeestere, K.; Smet, E.; van Langehove, H.; Galbacs, Z.;** (2001)  
Optimization of magnesium ammonium phosphate precipitation and its applicability to the removal of ammonium  
Environmental Technology, Vol. 22, pp. 1419-1428
- Demir, A.; Günay, A.; Debik, E.;** (2002)  
Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite,  
Water SA, Vol. 28, No. 3, July 2002
- DeSilva, F. J.;** (1999)  
Essentials of the Ion Exchange  
presented at the 25<sup>th</sup> Annual WQA Conference March 17, 1999
- DeSilva, F. J.;** (1997)  
Removing Organics with Ion Exchange Resins  
Water Conditioning & Purification Magazine, 1997
- Dolgen, D.; Alpaslan, N.;** (2006)  
Combining fluidized and fixed film processes in a single biofilm reactor for organic matter removal, Environmental Engineering Science
- Dorfner, K.;** (1991)  
Ion Exchangers, aus: Ion Exchangers, Dorfner, K., Walter de Gruyter Verlag Berlin; 1991, ISBN 3-11-010341-9
- Douhal, M. S.;** (1988)  
A method for the prediction of maximum transfer parameters in an ion exchange process, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9
- Dubbeldam, D.; Beerdsen, E.; Calero, S.; Smit, B.;** (2005)  
Molecular path control in zeolite membranes  
PNAS, Vol. 102, No. 35, pp. 12317-12320
- Duyvesteyn, S.;** (1998)  
Some Recent Developments in Ion-Exchange Resins  
Journal of the Minerals, Metals and Material Society, pp. 62, October 1998
- Dyer, A.; Jamil, M.;** (1988)  
Inorganic anion exchangers for the treatment of radioactive wastes, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9
- Dyer, A.; Malik, S. A.; Araya, A.; McConville, T. J.;** (1987)  
New Anion Exchangers of Zeolitic Type, aus: Recent developments in Ion Exchange, Williams, P. A.; Hudson, M. J.; (1987), Elsevier Applied Science Publishers LTD, ISBN 1-85166-101-8
- El Shafei, G. M. S.;** (2000)

Silica Surface Chemical Properties, aus: Adsorption on Silica Surfaces, Papirer, E.; Surfactant Science Series, Vol. 90, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, ISBN 0-8247-0003-1

**Emmett, J. R.;** (1985)

Anion Resin Kinetics at High Flow Rates, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**EPA Technology Transfer Seminar Publication;** (1974)

Physical-Chemical Nitrogen Removal,  
Wastewater Treatment,; chapter 1; pp. 1-25

**Epel, D.;** (1998)

The role of  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  exchange and intracellular pH changes in fertilization, aus:  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  Exchange, Grinstein, S., CRC Press, Inc., ISBN 0-8493-4701-7

**Fach, E.; Waldman, W. J.; Williams, M.; Long, J.; Meister, R. K.; Dutta, P. K.;**  
(2002)

Analysis of the biological and chemical reactivity of zeolite-based aluminosilicate fibers and particulates, Environmental Health Perspectives, Vol. 110, No. 11, pp. 1087-1096

**Fernández, N.; Fernández-Polanco, F.; Montalvo, S. J.; Toledano, D.;** (2001)

Use of activated carbon and natural zeolite as support materials, in an anaerobic fluidized bed reactor, for vinasse treatment

Water Science and Technology, Vol. 44, No. 4, pp. 1-6

**Flanigen, E. M.;** (2001)

Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective, aus: Introduction to zeolite science and practice, 2nd completely revised and expanded edition, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137, van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; Elsevier Verlag, Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-82421-9

**Flemming, H.-C.;** (1988)

Microbes on ion exchangers, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Galeazzi, L.;** (1985)

Ion Exchange in the Food Industry, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Gisvold, B.; Ödegaard, H.; Föllesdal; M.**

Enhancing the removal of ammonia in nitrifying biofilters by the use of a zeolite containing expanded clay aggregate filtermedia

**Goworek, J.;** (2000)

Thermogravimetric Approach for Determining Porosity of Silica Gels, aus: Adsorption on Silica Surfaces, Papirer, E.; Surfactant Science Series, Vol. 90, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, ISBN 0-8247-0003-1

**Graham, E. E.;** (1985)

Application of the Stefan-Maxwell Equations to Multicomponent Ion Exchange, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Grassmann, P.; Widmer, F.;** (1974)

Einführung in die thermische Verfahrenstechnik, zweite Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, ISBN 3-11-004214-2

**Günther, Lothar;** (1998)

Emissionsquellen reduziert, Sicherheitskonzepte für dampfregenerierte Adsorptionsanlagen, Chemie-Anlagen + Verfahren (cav), 4/98, pp. 102-103

**Guirguinov, T.; Arsov, R.; Mihailov, G.;** (2004)

Environmental Protection Technologies for Coastal Areas IV, Water Science & Technology, IWA Publishing, ISBN 1-84339-496-0

**Guthrie Jr., G. D.;** (1997)

Mineral Properties and Their Contributions to Particle Toxicity Environmental Health Perspectives, Vol. 105, No. 5, pp. 1003-1011

**Hagen, K.; Höll, W. H.;** (2006)

CARIX-20 Jahre umweltfreundliche Ionenaustauschertechnologie GWF – Wasser Abwasser, Vol. 147, No. 10, pp. 648-653

**Harland, C. E.;** (1994)

Ion Exchange – Theory and Practice, 2nd edition, Royal Society of Chemistry Paperbacks, Herts, England, ISBN 0-85186-484-8

**Harries, R. R.;** (1988)

The role of pH in ion exchange kinetics, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Harries, R. R.; Ball, M.;** (1987)

Equilibrium versus kinetics in water purifications, aus: .; Recent developments in Ion Exchange, Williams, P. A.; Hudson, M. J.; (1987), Elsevier Applied Science Publishers LTD, ISBN 1-85166-101-8

**Hartinger, Ludwig** (1991)

Ionenaustauschverfahren, Kapitel 7.2 Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, pp.438-459, Carl Hanser Verlag

**Heggemann, M.;** (2001)

Desodorierung: Mathematische-mechanische Modellierung, Experimente Dissertation Universität Paderborn

**Heintz, A.; Reinhard, G.;** (1990)

Chemie und Umwelt, Friedrich Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig/Wiesbaden

**Helfferich, F. G.;** (1984)

Conceptual view of column behavior in multicomponent adsorption of ion-exchange systems, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Helfferich, F. G.; Hwang, Y.-L.;** (1991)

Ion Exchange Kinetics, aus: Ion Exchangers, Dorfner, K., Walter de Gruyter Verlag Berlin; 1991, ISBN 3-11-010341-9

**Helfferich, F. G.; Hwang, Y.-L.;** (1988)

Ion exchangers as catalysts, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Helmer, R.; Sekoulov, I.;** (1977)

Weitergehende Abwasserreinigung, Deutscher Fachschriften Verlag, Braun & Co.KG, Mainz / Wiesbaden, ISBN 3-8078-8055-0

**Höll, W.; Horst, J.;** (1987)

Elimination of Heavy Metals by the CARIX Ion Exchange Process, aus: Recent developments in Ion Exchange, Williams, P. A.; Hudson, M. J., Elsevier Applied Science Publishers LTD 1987, ISBN 1-85166-101-8

**Höll, W. H.; Horst, J.; Nagel, S.; Shishen, M.;** (1988)

Conversion of cation exchange resins to the magnesium form using  $Mg(OH)_2$  and  $CO_2$ , aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Hofmann, K. A., Rüdorff, W.;** (1973)

Anorganische Chemie, 21. Auflage, Friedrich Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig/Wiesbaden

**Holleman, A. F.; Wiberg, E.;** (1976)

Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81-90. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York

**Holst, H.-J., Sekoulov, I.** (1990)

Abschlussbericht zum BMFT-Projekt O2-WA8719, Untersuchungen zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Aktivkohleadsorbern bei der Abwasserreinigung durch den Einsatz nicht-poröser Silikonkautschukmembranen, Technische Universität Hamburg-Harburg

**Holst, H.-J., Sekoulov, I.** (1994)

Abschlussbericht zum BMFT-Projekt O2-WA9010/6, Untersuchungen zur Aktivkohle-Adsorption, -Regeneration und Wiederverwendung beim Einsatz zur Elimination des CSB aus kommunalem Abwasser, Technische Universität Hamburg-Harburg

**Hudson, M.;** (1985)

The Use of Some Coordination Copolymers in Hydrometallurgy, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Hunter, W.;** (1988)

Ion exchange decolorizing in the cane sugar industry, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Houwen, J. A. M. van der; Valsami-Jones, E.;** (2001)

The application of calcium phosphate precipitation chemistry to phosphorus recovery: The influence of organic ligands, Environmental Technology, Vol. 22, pp. 1325-1335

**Icenhower, J. P.; Dove, P. M.;** (2000)

Water Behavior at Silica Surfaces, aus: Adsorption on Silica Surfaces, Papirer, E.; Surfactant Science Series, Vol. 90, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, ISBN 0-8247-0003-1

**Ingleziakis, V. J.; Pouloupoulos, S. G.;** (2006)

Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, Heidelberg, ISBN-10 0-444-52783-4

**Irwin, L.; Berger, E. Y.; Rosenberg, B.; Jackenthal, R.;** (1949)

The effect of a cation exchange resin on electrolyte balance and its use in edematous states, J. Am. Chem. Soc., pp. 1403-1411

**Jacobs, J. H.;** (1993)

Spectroscopic Studies of the Proton-Ammonium Interaction in Zeolite Y, Dissertation an der Technischen Universität Eindhoven

**Jacobs, W. P. J. H.; Haan, J. W. van; Ven, L. J. M. van de; Santen, R. A. van;** (1993)

Interaction of NH<sub>3</sub> with Brønstedt Acid Sites in Different Cages of Zeolite Y as Studies by H MAS NMR, Journal Phys. Chem. 1993, vol. 97, pp. 10394-10402

**Jacobs, P. A.; Santen, R. A. van;** (1989)

Zeolites: Facts, Figures, Future, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 49, Part B, Elsevier Verlag Amsterdam, 1989

**Jørgensen, S. E.;** (1979)

Ion Exchange, Chapter 7, Studies in Environmental Science 5, Industrial Waste Water Management, pp.81-95, Elsevier Scientific Publishing Company

**Jorgensen, T.C.; Weatherly, L.R.;** (2003)

Ammonia Removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants, Water Research 37, pp. 1723-1728

**Kadlec, V.; Hübner, P.;** (1988)

Combined ion exchange-precipitation process for minimizing liquid wastes in water treatment, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Kettrup, A. A.; Grote, M.; Kicinski, H. G.;** (1988)

Tailor-made chemically modified silica and selective ion exchangers – synthesis, characterization and application, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Koningsveld, H. van;** (2001)

How to Build Zeolites, aus: Introduction to zeolite science and practice, 2nd completely revised and expanded edition, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137, van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; Elsevier Verlag, Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-82421-9

**Klein, G.;** (1984)

Multicomponent fixed-bed sorption with variable initial and feed compositions. Computer prediction of local-equilibrium behaviour, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Kleinsorge, M.;** (2000)

Anwendung metallhaltiger Silikate als Katalysatoren oder Sorbentien, Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum, 2000

**Korkisch, J.;** (1989)

Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume I, CRC Press, Inc.; ISBN 0-8493-3191-9

**Korkisch, J.;** (1989)

Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume II, CRC Press, Inc.; ISBN 0-8493-3192-7

**Korkisch, J.;** (1989)

Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume III, CRC Press, Inc.; ISBN 0-8493-3193-59

**Korkisch, J.;** (1989)

Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume IV, CRC Press, Inc.; ISBN 0-8493-3194-3

**Korkisch, J.;** (1989)

Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume V, CRC Press, Inc.; ISBN 0-8493-3195-1

**Korkisch, J.;** (1989)

Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume VI, CRC Press, Inc.; ISBN 0-8493-3196-X

**Külaots, I.; Gao, Y.-M.; Hurt, R.H.; Suuberg, E.M.;** (2001)

Adsorption of Ammonia on Coal Fly Ash,  
201 International Ash Utilization Symposium, Centre for Applied Energy Research,  
University of Kentucky, Paper #59

**Kunin, R.;** (1991)

Ion Exchangers in Industry, aus: Ion Exchangers, Dorfner, K., Walter de Gruyter  
Verlag Berlin; 1991, ISBN 3-11-010341-9

**Kunz, P.;** (1995)

Behandlung von Abwasser, Umweltschutz Entsorgungstechnik, 3. überarbeitete  
Auflage, Vogel Buchverlag, ISBN 3-8023-1562-6

**Lee, H. S.; Park, S. J.; Yoon, T. I.;** (2002)

An Evaluation for Zeolite Reuse from Excess Sludge in Zeolite Immobilized Activated  
Sludge Process, HWAHAW KONGHAK, Vol. 40, No. 3, June 1992, pp. 394-399

**Lehto, J.;** (1995)

Ion Exchange in the Nuclear Power Industry, aus: Ion Exchange Processes:  
Advances and Applications (1995), Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85186-445-7

**LeVan, M. D.;** (1984)

Channeling and bed-diameter effects in fixed bed adsorber performance, aus:  
Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of  
Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-  
8169-0318-2

**Levenspiel, O.;** (1984)

The Chemical Reactor Omnibook <sup>+</sup>, OSU Book Stores, Inc., Corvallis, Oregon, ISBN  
0-88246-069-9

**Levison, P. R.; Streater, M.; Rowlands, M.; Birch, J.D.;** (1995)

Recent Developments of Ion Exchange Papers, aus: Ion Exchange Processes:  
Advances and Applications (1995), Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85186-445-7

**Li, G.; Lin R.-S.; Kikuchi, E.; Matsukata, M.;** (2005)

Growth mechanism of a preferentially orientated mordenite membrane  
Journal of Zhejiang University Science, 2005, 6B(5), pp. 369-372

**Liberti, L.; Boari, G.; Limoni, N.; Longobardi, C.; Passino, R.;** (1985)

The RIM-NUT Process for Recovery of N/P Fertilizer from Sewage. Start-Up of Bari's  
Plant, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.;  
Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985,  
ISBN 90-247-3229-8

**Liberti, L.; Petruzzelli, D.; De Florio, L.;** (2001)

REM NUT<sup>®</sup> Ion Exchange plus struvite precipitation process  
Environmental Technology, Vol. 22, pp. 1313-1324

**Loureiro, J.; Costa, C.; Dias, M.; Lopes, J.; Rodrigues, A.;** (1985)

Design Methods for Ion Exchange Equipment, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Luz da Silva, D.;** (2003)

Extraction of heavy metals from contaminated soil material and regeneration of ion exchange resins and a biosorbent by means of water and carbon dioxide;  
Dissertation a. d. Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH)

**Maćkowiak J.;** (1991)

Fluiddynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme, Grundlagen der chemischen Technik, Salle + Sauerländer Verlag, Frankfurt am Main, ISBN 3-7935-5512-7

**Maesen, T.; Marcus, B.;** (2001)

The zeolite scene – An overview, aus: Introduction to zeolite science and practice, 2nd completely revised and expanded edition, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137, van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; Elsevier Verlag, Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-82421-9

**Maier, F. J.; B.S.M.E.; B.S.C.E.; F.A.P.H.A.;** (1947)

Methods of removing fluorides from water  
American Journal of Public Health, Vol. 37, pp. 1559-1566

**Mamo, A.; Heeb, T.; Knaebel, K. S.;** (1985)

Equilibrium and Diffusion Rate Effects of Univalent and Divalent Ions in a Bifunctional Resin, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Marszalek, P.E.; Farrell, B.; Verdugo, P.; Fernandez, J. M.;** (1997)

Kinetics of release of serotonin from isolated secretory granules. II. Ion Exchange Determines the diffusivity of serotonin  
Biophysical Journal, Vol. 73, pp. 1169-1183

**Martinola, F.;** (1991)

Waste Water Treatment and Pollution Control by Ion Exchange, aus: Ion Exchangers, Dorfner, K., Walter de Gruyter Verlag Berlin; 1991, ISBN 3-11-010341-9

**McCusker, L. B.; Baerlocher, C.;** (2001)

Zeolite Structures, aus: Introduction to zeolite science and practice, 2nd completely revised and expanded edition, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137, van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; Elsevier Verlag, Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-82421-9

**McDougall, G. J.; Smit, J. van R.;** (1987)

Thermodynamics of ion exchange on ammonium 12-molybdophosphate, aus: Recent developments in Ion Exchange, Williams, P. A.; Hudson, M. J.; (1987), Elsevier Applied Science Publishers LTD, ISBN 1-85166-101-8

**Meuli, K.;** (1985)

The CCS-Ion Exchange Contactor, aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E: Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-3229-8

**Millar, J. R.;** (1987)

The milk of the paradises: some thoughts on water, aus: Recent developments in Ion Exchange, Williams, P. A.; Hudson, M. J., Elsevier Applied Science Publishers LTD 1987, ISBN 1-85166-101-8

**Montrose, M. H.; Murer, H.;** (1998)

Kinetics of  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  exchange, aus:  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  Exchange, Grinstein, S., CRC Press, Inc., ISBN 0-8493-4701-7

**Morrow, B. A.; Gay, I. D.;** (2000)

Infrared and NMR Characterization of the Silica Surface, aus: Adsorption on Silica Surfaces, Papirer, E.; Surfactant Science Series, Vol. 90, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, ISBN 0-8247-0003-1

**Mosell, T.;** (1995)

Molekültransport in Zeolithen, Molekulardynamische Simulation und modifizierte Theorie des aktivierten Komplexes, Dissertation an der Technischen Hochschule Darmstadt

**Mumpton, F. A.;** (1999)

La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 96, pp. 3463-3470

**Muntisov, M.;** (2003)

Technology evaluation – making the choice  
World Water and Environmental Engineering, Sept/Oct. 2003, pp. 42-43

**Muraviev, D.;** (2003)

Conversion of pollutants to fertilizers: ion exchange synthesis of potassium sulphate from acidic mine waters  
Water Science and Technology, Vol. 48, No. 1, pp. 199-206

**Nguyen, M.L.; Tanner, C.C. ;** (1998)

Ammonium removal from Wastewaters using natural New Zealand zeolites  
New Zealand Journal of Agriculture Research, Vol. 41, pp. 427-446

**Okerlund, L. S.; Gillies, R. J.;** (1998)

Measurement of the pH and  $\text{Na}^+$  by nuclear magnetic resonance, aus:  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  Exchange, Grinstein, S., CRC Press, Inc., ISBN 0-8493-4701-7

**Oldenburg, Martin;** (1999)

Einsatz von Gemischen aus Zeolith und Trägermaterial zur Stickstoffelimination  
Dissertation a. d. Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH), Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Nr. 26

**Oltmann Brandorff, G.; Masch, J.;** (2001)

Stickstoff in Oberflächengewässern

herausgegeben von der Umweltbehörde Hamburg, Amt für Umweltschutz –  
Gewässer- und Bodenschutz

**Parsons, S. A.; Wall, F.; Doyle, J.; Oldring, K.; Churchley, J.;** (2001)  
Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works  
Environmental Technology, Vol. 22, pp. 1279-1286

**Partridge, S. M.; Brimley, R.C.;** (1950)  
Displacement chromatography of synthetic ion-exchange resins; Effect of temperature  
on the order of displacement  
Biochemical Journal, Vol. 48, pp. 313-320

**Paterson, R.; Rahman, H.;** (1985)  
The Mechanism of Ion Exchange on Microcrystals of Inorganic Oxide-Hydroxides,  
aus: Fundamentals and Applications of Ion Exchange, Liberti, L.; Millar, R.; Series E:  
Applied Sciences – No. 98, Martin Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, ISBN 90-247-  
3229-8

**Persello, J.;** (2000)  
Surfaces and Interface Structure of Silicas, aus: Adsorption on Silica Surfaces,  
Papirer, E.; Surfactant Science Series, Vol. 90, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000,  
ISBN 0-8247-0003-1

**Petruzzelli, D.; De Florio, L.; Dell'Erba, A.; Liberti, L.; Notarnicola, M.; Sengupta,  
A. K.;** (2003)  
A new phosphate-selective sorbent for the REM NUT<sup>®</sup> Process. Laboratory  
investigation and field experience at a medium size wastewater treatment plant  
Water Science and Technology, Vol. 48, No. 1, pp. 179-184

**Putnam, R. W.;** (1998)  
Basic principles of pH regulation, aus: Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> Exchange, Grinstein, S., CRC Press,  
Inc., ISBN 0-8493-4701-7

**Rahmani, A.R.; Mahvi, A.H.;** (2006)  
Use of ion exchange for removal of ammonium: a biological regeneration of zeolite  
Global NEST Journal, Vol. 8, No. 2, pp. 146-150

**Rees, L. V. C.; Shen, D.;** (2001)  
Adsorption of gases in zeolite molecular sieves, aus: Introduction to zeolite science  
and practice, 2nd completely revised and expanded edition, Studies in Surface  
Science and Catalysis, Vol. 137, van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P. A.;  
Jansen, J. C.; Elsevier Verlag, Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-82421-9

**Rother, E.;** (2005)  
Optimising design and operation of the biofiltration process for municipal wastewater  
treatment;  
Schriftenreihe WAR, Nr. 163; pp. 44-51, 110-123

**Russell, J. M.;** (1998)  
Methods for the study of Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> exchange: Ion fluxes and ion-selective electrodes,  
aus: Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> Exchange, Grinstein, S., CRC Press, Inc., ISBN 0-8493-4701-7

**Ruthven, D. M.;** (1984)

Intracrystalline diffusion in zeolites and carbon molecular sieves, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Ruthven, D. M.; Post, M. F. M.;** (2001)

Diffusion in Zeolite Molecular Sieves, aus: Introduction to zeolite science and practice, 2nd completely revised and expanded edition, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137, van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; Elsevier Verlag, Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-82421-9

**Santen, R. A. van; Graaf, B. van de; Smit, B.;** (2001)

Introduction to zeolite theory and modelling, aus: Introduction to zeolite science and practice, 2nd completely revised and expanded edition, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137, van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; Elsevier Verlag, Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-82421-9

**Schurig, D.;** (2002)

Diffusion in Zeolites - Towards a Microscopic Understanding, Dissertation an der Technischen Universität Eindhoven, 2002

**Shimamura, K.; Tanaka, T.; Miura, Y.; Ishikawa, H.;** (2003)

Development of a high-efficiency phosphorous recovery method using a fluidized-bed crystallized phosphorus removal system  
Water Science and Technology, Vol. 48, No. 1, pp. 163-170

**Sherman, J. D.;** (1999)

Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 96;pp. 3471-3478

**Simon, G. P.;** (1991)

Ion Exchange Training Manual, Chapman and Hall, London, ISBN 0-442-00652-7

**Sircar, S.; Myers, A. L.;** (1984)

Energy distributions for equilibrium adsorption of gases on heterogeneous surfaces, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Skidmore, G. L.; Chase, H. A.;** (1988)

A study of ion exchangers for protein purification, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Smith, J. V.;** (1998)

Atmospheric weathering and silica-coated feldspar: Analogy with zeolite molecular sieves, granite weathering, soil fermentation, ornamental slabs, and ceramics  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 95, pp. 3366-3369

**Smith, J. V.;** (1998)

Biochemical evolution. I. Polymerization on internal, organophilic silica surfaces of dealuminated zeolites and feldspars  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 99, pp. 3370-3375

**Soldatov, V. S.;** (1988)

Ion exchanger mixtures used as artificial nutrient media for plants, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Soldatov, V. S.;** (1991)

Theory of Ion Exchange, aus: Ion Exchangers, Dorfner, K., Walter de Gruyter Verlag Berlin; 1991, ISBN 3-11-010341-9

**Song, H.-C.; Park, J.-W.;** (2001)

Improvement of SO<sub>2</sub>-Removal by solubility change of Ca(OH)<sub>2</sub> in the spray dryer system  
Environmental Technology, Vol. 22, pp. 1001-1006

**Stahlbush, J. R.; Strom, R. M.; Henry, J. B.; Skelly, N. E.;** (1988)

Identification, prediction and consequence of the decomposition products from cation exchange resins, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9

**Stein, W. A.;** (2002)

Benetzung überströmter Feststoffe, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Verfahrenstechnik, Nr. 752; VDI Verlag GmbH, ISBN 3-18-375203-4

**Stendahl, K.; Jäfverström, S.;** (2003)

Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation  
Water Science and Technology, Vol. 48, No. 1, pp. 185-191

**Streat, M.;** (1991)

General Ion Exchange Technology, aus: Ion Exchangers, Dorfner, K., Walter de Gruyter Verlag Berlin; 1991, ISBN 3-11-010341-9

**Stroh, K.; Djeradi, B.;** (2004)

Ammoniak und Ammonium  
herausgegeben vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz, Umweltberatung Bayern, Auguste 2004

**Sweed, N.;** (1984)

Parametric pumping and cycling zone adsorption – a critical analysis, aus: Adsorption and Ion Exchange – Progress and Future Prospects, American Institute of Chemical Engineers (AIChE); Symposium Series No. 233, volume 80, 1984, ISBN 0-8169-0318-2

**Szostak, R.;** (1998)

Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification, Second Edition, Blackie Academic & Professional, London, Weinheim, ISBN 0-7514-0480-2

**Tah-Ben, H.;** (1981)

Salt removal from brackish water by continuous processes with amphoteric, thermally regenerable ion-exchange resins, Dissertation an der University of Delaware, University Microfilms International Press, Ann Arbor, MI;

**Townsend, R. P.;** (1995)

Fundamentals of Ion Exchange, aus: Ion Exchange Processes: Advances and Applications (1995), Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85186-445-7

**Townsend, R. P.; Coker, E. N.;** (2001)

Ion Exchange in Zeolite, aus: Introduction to zeolite science and practice, 2nd completely revised and expanded edition, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137, van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; Elsevier Verlag, Amsterdam, 2001, ISBN 0-444-82421-9

**Trogolo, J.;** (2006)

Filter media: bacterial growth on filters – the solver solution  
Filtration+ Separation, july/august 2006, pp. 28-29

**Tschernich, R. W.;** (1992)

Zeolites of the world, Geoscience Press, Inc., 1992, Phoenix, Arizona, ISBN 0-945005-07-5

**Tsitsishvili, G. V.; Andronaikashvili, T. G.; Kirov, G. N.; Filizova, L. D.;** (1992)

Natural Zeolites, Ellis Horwood Limited, 1992, Chichester, England; ISBN 0-13-612037-7

**Tsugita, R. A.; Ellis, R. H.;** (1981)

Pretreatment of Industrial Wastes, Manual of Practice No. FD-3, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C.

**Ueno, Y.; Fujii, M.;** (2001)

Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant  
Environmental Technology, Vol. 22, pp. 1373-1381

**Unger, K.; Kumar, D.;** (2000)

Brief Historical Review and Current State-of-the-Art of Silica, aus: Adsorption on Silica Surfaces, Papirer, E.; Surfactant Science Series, Vol. 90, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000, ISBN 0-8247-0003-1

**Varel, V. H., Robinson, I. M., Pond, W. G.;** (1987)

Effect of dietary copper sulphate, Aureo SP250, or clinoptilolite on ureolytic bacteria found in the pig large intestine  
Applied and Environmental Microbiology, Vol. 53, No. 9, pp. 2009-2012

**Vidal-Madjar, C.; Jaulmes, A.; Renard, J.; Lemque, R.;** (1995)

Study of the Chromatographic Properties of Proteins on Silica-based Polymeric Ion Exchange Supports, aus: Ion Exchange Processes: Advances and Applications (1995), Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85186-445-7

- Wang, Y.-Y.; Feng, W.-L.; Chiu, T.-M.; Hoh, Y.-C.;** (1988)  
Optimum performance of moving packed bed ion exchange systems, aus: Ion Exchange for Industry, Streat, M., Ellis Horwood Publishers LTD 1988, England, ISBN 0-7458-0353-9
- Wilbourn, J. D.; McGregor, D. B.; Partensky, C.; Rice, J. M.;** (1997)  
IARC Reevaluates Silica and related substances  
Environmental Health Perspectives, Vol. 105, No. 7, pp. 756-759
- Wilsenach, J. A.; Maurer, M.; Larsen, T. A.; van Loosdrecht, M. C. M.;** (2003)  
From waste treatment to integrated resource management  
Water Science and Technology, Vol. 48, No. 1, pp. 1-9
- Wintrich, H.;** (2002)  
Adsorption und Desorption in Füllkörperkolonnen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Verfahrenstechnik, Nr. 767; VDI Verlag GmbH, ISBN 3-18-376703-1
- Wistreich, G.; Lechtman, M. D.; Bartholomew, J.W.; Bils, R. F.;** (1968)  
Disruption of Bacterial Cells by a Synthetic Zeolite  
Applied Microbiology, Sept. 1967, pp. 1269-1275
- Wu, J. S.; Nitorisavut, S.; Langley, W. G.; Yu, S. F.;** (1995)  
Biodenitrification of Brine Waste from Ion Exchange Processing, aus: Ion Exchange Processes: Advances and Applications (1995), Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85186-445-7
- Yan, T. Y.; Shu, P.;** (1987)  
Regeneration of Ion-Exchange in Nonaqueous Media  
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, pp. 753-755
- Yoshino, M.; Yao, M.; Tsuno, H.; Somiya, I.;** (2003)  
Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion  
Water Science and Technology, Vol. 48, No. 1, pp. 171-178
- Zeng, L.; Mangan, C.; Li, X.;** (2006)  
Ammonia recovery from anaerobically digested cattle manure by steam stripping  
Water Science and Technology, Vol. 54, No. 8, pp. 137-145
- Zlokarnik, M.;** (2005)  
Scale-Up, Modellübertragung in der Verfahrenstechnik, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, ISBN-10: 3-527-31422-9