

Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozessabwässern

**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben
AZ 27151 – 21/2**

Karlsruhe, 11.02.2012

Prof. h.c. Dipl.-Ing. Erhard Hoffmann

Dr.-Ing. Tobias Morck

Dr.-Ing. Hans-Jürgen Rapp

Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozessabwässern

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben
AZ 27151 – 21/2

Karlsruhe, 11.02.2012

Prof. h.c. Dipl.-Ing. Erhard Hoffmann

Dr.-Ing. Tobias Morck

Dr.-Ing. Hans-Jürgen Rapp

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	27151	Referat	21	Fördersumme	217.400,00
----	--------------	---------	-----------	-------------	-------------------

Antragstitel **Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozessabwässern**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
2 Jahre und 3 Monate	10.09.2009		
Zwischenberichte	09.03.2009		

Bewilligungsempfänger	DEUKUM GmbH	Tel	+49 7022 470695
	Maybachstr. 5	Fax	+49 7022 470696
	D-72636 Frickenhausen	Projektleitung	
		Dr.-Ing. H.-J. Rapp	
		Bearbeiter	

Kooperationspartner Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
 Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG)
 Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
 Gotthard-Franz-Str. 3, Geb. 50.31
 D-76131 Karlsruhe

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Verfahren zur direkten Nährstoffrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm werden zunehmend untersucht. Dabei steht bisher die Rückgewinnung des Phosphors im Mittelpunkt, da seine weltweiten fossilen Reserven begrenzt sind. Bedingt durch die drastischen Düngerpreissteigerungen der letzten Jahre, ist allerdings ein wachsender Bedarf an recyceltem Stickstoff zu verzeichnen. Wesentliches Ziel des geplanten Vorhabens ist, neben der Entwicklung einer neuen, innovativen und wirtschaftlichen Verfahrenstechnik zur Stickstoffreduktion, das hohe N-Rückgewinnungspotenzial aus verschiedenen Prozessabwässern zu nutzen und einen Beitrag zur Aufrechterhaltung des natürlichen Stickstoffkreislaufes zu leisten. Dies wird mit einer Verfahrenskombination aus Ionenaustausch und Elektrodialyse angestrebt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen der Untersuchungen wird ein Hybridverfahren aus Ionenaustausch und Elektrodialyse getestet. Dabei wird neben der selektiven Wirkung des Zeoliths eine elektrodialytische Regeneration des ammoniumbeladenen Austauschers angestrebt. Der zu regenerierende Ionenaustauscher befindet sich zwischen zwei Kationenaustauschermembranen. Unter der treibenden Kraft des elektrischen Feldes wandern Na⁺-Ionen in die Zeolithkammer und ersetzen die auf dem Ionenaustauscher befindlichen Ammoniumkationen, welche in die Konzentratkammer überführt werden. Hierbei bewegt sich eine gleichförmige Regenerierfront in Richtung Kathode. Die entladenen Kationen reichern sich anschließend in der Konzentratkammer an, wo Ammoniumsulfatlösung produziert wird. Eine Weiterverwendung zu Düngierzwecken soll ermöglicht werden. Denn Ammoniumsulfatlösung ist ein gängiger Bodenhilfsstoff, der zur Schwefel- und Stickstoffdüngung eingesetzt wird. Die Applikation von Ammoniumsulfatlösung zur Depotdüngung wurde in den letzten Jahren mit dem CULTAN-Verfahren erfolgreich zur Praxisreife geführt. Die Versuche zur elektrodialytischen Regenerierbarkeit von Zeolith im elektrischen Feld erfolgten zunächst bei interner Zeolithbeladung im diskontinuierlichen Betrieb. Ist die Aufnahmekapazität von Zeolith erreicht, wurde an den Elektroden eine Gleichspannung angelegt und der Austauscher regeneriert. Die Richtung der Regeneration liegt dabei senkrecht zur Beladungsrichtung. Mit Blick auf eine großtechnische Umsetzung des Verfahrens wurde abschließend die Machbarkeit einer externen Beladungsstufe von Zeolith geprüft. Erst nach der ausgelagerten Beladung im Einrührverfahren wird der ammoniumbeladene Zeolith nun zur elektrodialytischen Regeneration der Elektrodialyseanlage zugeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Hinsichtlich des Regenerationserfolges der elektrodialytischen Regeneration konnten verschiedene Einflussfaktoren ausgemacht werden: (I) Eine höhere Stromdichte führt zu höheren Natriumüberschüssen in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer. Damit steigt der Regenerationsgrad. (II) Befinden sich kleinere Sorbenskörner in der Ionenaustauscherkammer, steigt die Anfangsbeladung zu Beginn der elektrodialytischen Regeneration. Mit der Anfangsbeladung steigt die überführte Masse an Ammonium in den Konzentratkreislauf; zusätzlich sinkt der spezifische Energiebedarf. (III) Über die Prozessabwässer werden neben Ammonium weitere Kationen in das System eingebracht. Dadurch steigt der Regenerationsgrad etwas langsamer und die erzielten Stromausbeuten sind etwas geringer. (IV) Mit einer kontinuierlichen Spülung der Zeolithschüttung ist ein wesentlich niedriger Spannungsabfall über die Ionenaustauscherkammer und damit eine deutliche Effizienzsteigerung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens zu beobachten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Publikationen in Journalen mit Review Prozess:
In Vorbereitung.

Publikationen in Conference Proceedings:

Morck, T.; Hoffmann, E. und Hahn, H.H. (2009): Elimination und Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozesswässern der Schlammmentwässerung. In DWA (Hrsg.): Landesverbandstagung Baden-Württemberg 2009, Baden-Baden.

Dissertationsschriften:

Morck, T. (2011): Stickstoffelimination aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse. Schriftenreihe SWW Karlsruhe, Band 140. Karlsruhe: Verlag Siedlungs-wasserwirtschaft Karlsruhe.

Posterbeiträge:

23. Karlsruher Flockungstage 2009: Abwasserreinigung – Perspektiven, Hilfsstoffe und neue Technologien, 24.-25.11.2009, Karlsruhe.

24. Karlsruher Flockungstage 2010: Ökoeffizienz und Abwasserreinigung: Strategien und Lösungen für die Herausforderungen von Morgen, 16.-17.11.2010, Karlsruhe.

Karlsruher Flussgebietstage 2011: Priority Pollutants in River Basins, 26-27.05.2011, Karlsruhe.

25. Karlsruher Flockungstage 2011: Innovation und Flexibilität – Systemoptimierung und Systemerweiterung, 14.-15.11.2011, Karlsruhe.

Fazit

Die im halbtechnischen Versuch produzierte Ammoniumsulfatlösung könnte einer stofflichen Verwertung zugeführt werden. Nach den Vorgaben der Düngemittelverordnung würde die Produktlösung eine Deklaration als Bodenhilfsstoff erhalten. Fällt der Durchbruch an Regenerationsionen in den Konzentratstrom klein aus, liegt für keinen Nebenbestandteil eine Kennzeichnungspflicht vor. In diesem Fall wurde im Rahmen der erzielten Verfahrenperformance eine abwasserfreie Regenerationstechnik realisiert, die im Vergleich zur Luftstrippung mit einem deutlich geringeren Bedarf an Betriebsmitteln auskommt (bei etwas höherem Strombedarf). Eine funktionierende elektrodialytische Regeneration mit externem Beladungsverfahren konnte mit der gewählten Verfahrensvariante, einer Fest-Flüssig-Trennung innerhalb der Ionenaustauscherkammer über gesinterte Polyethylen-Filtereinsätze, nicht realisiert werden. Hierzu konnten verschiedene Ansatzpunkte für weiterführende Forschungsarbeiten aus den gewonnenen Erkenntnissen abgeleitet werden

Danksagung

Der vorliegende Abschlussbericht wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens „Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozessabwässern“ erarbeitet. Das Projekt wurde zu großen Teilen mit Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (AZ 27151 – 21/2) gefördert. Die Firma DEUKUM GmbH – Komponenten für Umwelt- und Membrantechnik als Projektträger und das Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG), Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) als Kooperationspartner bedanken sich recht herzlich für die finanziellen Zuwendungen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problematik.....	1
1.2	Zielsetzung im DBU-Forschungsprojekt AZ 27151 – 21/2.....	2
2	Stand des Wissens	4
2.1	Verfahren zur Prozessabwasserentstickung	4
2.2	Natürliche Zeolithe in der Abwassertechnik	6
2.3	Elektrodialytische Verfahren zur Ionentrennung.....	8
2.3.1	Prinzip der Elektrodialyse	8
2.3.2	Ionenaustauschermembranen	9
2.3.3	Grenzstromdichte	11
2.3.4	Elektrodialyseverfahren mit Ionenaustauschern.....	13
3	Material und Methoden	15
3.1	Charakterisierung der Prozessabwässer	15
3.2	Charakterisierung des Ionenaustauschers.....	17
3.3	Durchführung der Versuche zur elektrodialytischen Regeneration.....	21
3.3.1	Versuchsanlagen.....	21
3.3.2	Bestimmung der Grenzstromdichte.....	30
3.3.3	Versuche zur elektrodialytischen Regeneration	30
3.3.3.1	Versuche bei interner Zeolithbeladung.....	30
3.3.3.2	Versuche zur verfahrenstechnischen Optimierung.....	33
3.3.3.3	Versuche bei externer Zeolithbeladung.....	34
3.4	Analytik.....	36
4	Ergebnisse und deren Interpretation	38
4.1	Elektrodialytische Regeneration bei interner Zeolithbeladung.....	38

4.1.1	Grenzstromdichte	38
4.1.2	Einfluss der Stromdichte	41
4.1.3	Einfluss der SorbenskorngroÙe.....	44
4.1.4	Einfluss der Prozessabwasserzusammensetzung	49
4.1.5	Wiederbeladung elektrodialytisch regenerierter Austauscher.....	54
4.2	Verfahrenstechnische Optimierung	55
4.3	Elektrodialytische Regeneration bei externer Zeolithbeladung.....	60
5	Diskussion.....	63
5.1	Spezifischer Energiebedarfswert	63
5.2	Produktqualitat der Konzentratlosung	65
5.3	Abgrenzung zum Stand der Technik.....	68
6	Fazit.....	71
7	MaÙnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	73
	Literatur	74

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: US-Preisentwicklung für Stickstoffdünger von 1990 bis 2009 (nach USDA, 2010)	2
Abbildung 2.1: Massenbilanz verschiedener Prozessschritte bei der biologischen Stickstoffelimination (nach Siegrist et al., 2008; erweitert).....	4
Abbildung 2.2: Prinzip der Elektrodialyse.....	9
Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Ionenverteilung und des Potenzialverlaufs zwischen einer Elektrolytlösung und einer Kationenaustauschermembran (nach Schlögl, 1964).....	10
Abbildung 2.4 Schematische Darstellung der Konzentrationspolarisation an der Oberfläche einer Kationenaustauschermembran bei angelegtem elektrischen Feld (nach Rapp, 2006; verändert).....	12
Abbildung 2.5: Bestimmung der Grenzstromdichte	13
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Verfahrensprinzips der elektrodialytische Regeneration eines mit Ammoniumionen beladenen Ionenaustauschers (nach Johann, 1992; verändert)	14
Abbildung 3.1: Schema der Versuchsanlagen zur elektrodialytischen Regeneration	23
Abbildung 3.2: Laborprototypanlage zur elektrodialytischen Regeneration	24
Abbildung 3.3: Halbtechnische Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration	26
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Elektrodialysemoduls mit zwei Zeolithkammern	26
Abbildung 3.5: 3D-Ansicht der Zeolithkammer	27
Abbildung 3.6: Fließschema der Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externem Beladungsverfahren	28
Abbildung 3.7: Halbtechnische Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externer Beladung	29
Abbildung 3.8: Liegend installiertes Elektrodialysemodul.....	29
Abbildung 3.9: Befüllung der Ionenaustauscherkammer zur internen Beladung.....	31
Abbildung 3.10: Frontrichtung der internen Beladung und der elektrodialytischen Regeneration einer Ionenaustauscherschüttung (nach Johann, 1992).....	31
Abbildung 4.1: Grafische Ermittlung der Grenzstromdichte aus gemessenen Strom-Spannungskurven	39
Abbildung 4.2: Grafische Ermittlung der Grenzstromdichte mit der Methode nach Cowan und Brown (1959)	39

Abbildung 4.3: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration bei unterschiedlicher Stromdichte.....	42
Abbildung 4.4: Gemessener zeitlicher Verlauf der regenerierten Ammoniummasse bei elektrodialytischer Regeneration von unterschiedlichen Sorbenskorngößen von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith	45
Abbildung 4.5: Gemessener Verlauf der Stromausbeute als Funktion des Beladungsgrades bei unterschiedlicher Sorbenskorngöße von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith	47
Abbildung 4.6: Gemessener zeitlicher Verlauf der in den Konzentratstrom transportierten Natriummasse bei elektrodialytischer Regeneration von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachten PC-Zeolithen.....	48
Abbildung 4.7: Gemessener zeitlicher Verlauf der regenerierten Ammoniummasse bei elektrodialytischer Regeneration von unterschiedlichen Sorbenskorngößen von mit Prozessabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith	49
Abbildung 4.8: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW1 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 μm	47
Abbildung 4.9: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW1 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 250-500 μm	51
Abbildung 4.10: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 250-500 μm	52
Abbildung 4.11: Mittlere Beladungswerte von Ammonium an PC-Zeolith in der Ionenaustauscherkammer der halbtechnischen Versuchsanlage als Funktion der Beladungsnummer.....	54
Abbildung 4.12: Gemessener zeitlicher Verlauf des Beladungsgrades und der in den Konzentratstrom transportierten Natriummasse bei elektrodialytischer Regeneration von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 250-500 μm ; mit bzw. ohne VTO1 (vgl. Kapitel 3.3.3.2).....	56
Abbildung 4.13: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 μm ; mit VTO2 (vgl. Kapitel 3.3.3.2).....	57

Abbildung 4.14: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 μm ; mit VTO3 (vgl. Kapitel 3.3.3.2).....	59
Abbildung 4.15: Gemessener zeitlicher Verlauf des externen Beladungsverhaltens im Einrührverfahren von Ammonium an PC-Zeolith der Kornfraktion 63-125 μm in Prozessabwasser PW1	61
Abbildung 4.16: (a) Unvollständig befüllte Zeolithkammer, (b) Verformter PE-Filtereinsatz, (c) Aufgeblähte Silikonschläuche der Schlauchquetschventile V4 und V5; während und nach Beendigung des Füllvorgangs mit beladenem PC-Zeolith der Kornfraktion 63-125 μm	62

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Verfahrensparameter der Luft- und Dampfstrippung (nach Haberkern et al., 2008)	6
Tabelle 3.1	Beschaffenheit des Prozessabwassers 1 (Kammerfilterpressen-Filtrat der GKA Baden-Baden/Sinzheim).....	15
Tabelle 3.2	Beschaffenheit des Prozessabwassers 2 (Zentrat der Entwässerungszentrifugen der Gruppenkläranlage Rastatt)	16
Tabelle 3.3	Übersicht über die Gerüstdichten und Porensysteme der in dieser Arbeit eingesetzten Zeolithstrukturen (nach Baerlocher et al., 2007).....	19
Tabelle 3.4	Weitere Materialkennwerte von PC-Zeolith (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. Zeolith Umwelttechnik GmbH).....	20
Tabelle 3.5	Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von PC-Zeolith (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. Zeolith Umwelttechnik GmbH).....	21
Tabelle 3.6	Parameter der Versuchsanlagen zur elektrodialytischen Regeneration	24
Tabelle 3.7	Parameter der in der Laborprototypanlage verwendeten Ionenaustauschermembranen (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. PCA GmbH).....	27
Tabelle 3.8	Ventilstellungen	28
Tabelle 3.9	Parameter der Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externem Beladungsverfahren	29
Tabelle 3.10	Verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen	34
Tabelle 4.1	Grafisch ermittelte Grenzstromdichten aus gemessenen Strom-Spannungskurven.....	40
Tabelle 4.2	Beweglichkeit der betrachteten Ionen bei unendlicher Verdünnung für 25°C	44
Tabelle 5.1	Spezifische Energiebedarfswerte der elektrodialytischen Regeneration ammoniumbeladener PC-Zeolithe verschiedener Korngrößen.....	64
Tabelle 5.2	Störstofffrachten und -konzentrationen in der Konzentratlösung aus der elektrodialytischen Regeneration von vorab mit filtriertem Prozessabwässern (PW1/PW2) beladenen PC-Zeolithen.....	66
Tabelle 5.3	Verfahrensparameter der Luftstrippanlage der KA Straubing und der elektrodialytischen Regeneration.....	70

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

<i>A</i>	m^2	Fläche
<i>c</i>	g/l	Konzentration
<i>D</i>	m^2/s	Diffusionskoeffizient
<i>d</i>	m	Durchmesser oder
	-	Tag oder
	Å	Gitterebenenabstand
<i>dn</i>	mol	Stoffmenge
<i>I</i>	A	Elektrischer Strom
<i>i</i>	A/cm^2	Elektrische Stromdichte
<i>K</i>	je nach Modell	Gleichgewichtskonstante
<i>l</i>	m	Länge
<i>M</i>	-	Kationen oder
	g/mol	Molmasse
<i>m</i>	g	Masse
<i>Q</i>	m^3/s	Volumenstrom
<i>q</i>	g/g	Beladung
<i>q₀</i>	g/g	Beladung, die mit c_0 im Gleichgewicht steht oder
	g/g	Beladung zum Zeitpunkt $t = 0$
<i>R</i>	Ω	Elektrischer Widerstand
<i>T</i>	K	Absolute Temperatur oder
	-	Tetraederelement
<i>t</i>	s	Zeit
<i>U</i>	V	Elektrische Spannung
<i>u</i>	m^2/Vs	Ionenbeweglichkeit
<i>V</i>	L	Volumen
<i>v</i>	m/s	Geschwindigkeit

z	-	Elektrochemische Wertigkeit
-----	---	-----------------------------

Griechische Buchstaben

δ	m	Grenzschichtdicke
η	-	Stromausbeute
Λ	Sm^2/mol	molare Leitfähigkeit
λ	Å	Wellenlänge oder
	Sm^2/mol	molare Ionenleitfähigkeit
ρ	g/l	Dichte
φ	V	Elektrisches Potenzial

Indizes

0	aus der Ausgangslösung oder zum Zeitpunkt $t = 0$
<i>a</i>	im Ablauf
<i>eli.</i>	eliminiert
<i>eq</i>	im Gleichgewicht
<i>exp.</i>	experimentell ermittelt
<i>F</i>	Filter
<i>Fl</i>	Durchflussmessung
<i>gel.</i>	gelöst
<i>Grenz.</i>	Grenzfall
<i>i</i>	der Komponente i
<i>Konz.</i>	Konzentrat
<i>L</i>	Langmuir
<i>max.</i>	maximal
<i>mittel</i>	mittlere
<i>M.Ob.</i>	Membranoberfläche
<i>org.</i>	organisch

PI	Druckmessung
PW	Prozessabwasser
Reg.	Regeneration
stöch.	stöchiometrisch
theor.	theoretisch
Ü	Überströmung
überf.	überführt
zeo.	Zeolith

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AAM	Anionenaustauschermembran
BV	Bettvolumen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
ED	Elektrodialyse
EW	Einwohner
FD	Framework density
GKA	Gemeinschaftskläranlage
ISE	Ionenselektive Elektrode
KA	Kläranlage
KAK	Kationenaustauschkapazität
KAM	Kationenaustauschermembran
KK	Konkurrenz-kation
LCD	Limiting Current Density; Grenzstromdichte
LF	Elektrische Leitfähigkeit
oTS	organische Trockensubstanz
PC	Phillipsit-Chabasit
pH	<i>pondus Hydrogenii</i> oder <i>potentia Hydrogenii</i>

SBU	Secondary Building Unit
StatBA	Statistisches Bundesamt
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen
TM	Trockenmasse
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
USDA	United States Department of Agriculture

Konstanten

<i>F</i>	96.486 As/mol	Faradaykonstante
<i>R</i>	8,314 J/mol K	Universelle Gaskonstante

1 Einleitung

1.1 Problematik

Im Bereich der kommunalen und industriellen Abwasserreinigung sind Stickstoffverbindungen weiterhin ein zentraler Problemkreis. Einleitungen reduzierten Stickstoffs in ein Gewässer wirken stark sauerstoffzehrend. In der Folge können kritische Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff im Gewässer unterschritten werden. Durch Nitrit als auch Ammoniak besteht weiterhin die Gefahr der direkten Fischvergiftung. Im Abwasser liegen organische Stickstoffverbindungen u.a. als Eiweißkörper, Peptide, Aminosäuren und Harnstoff, anorganische Stickstoffverbindungen überwiegend in Form des Ammoniumions (NH_4^+) mit geringem Ammoniakanteil (NH_3) vor. Ins kommunale Abwasser werden sie fast ausschließlich vom Menschen (Kot, Urin) eingetragen, rund 12 g TKN pro Einwohner und Tag (Pöpel et al., 1990). Industrieabwässer mit hohen Stickstoffbelastungen fallen meist als hoch belastete Teilströme an, mit Konzentrationen von einigen hundert mg/l N bis zu einigen tausend mg/l N (ATV, 2000; ATV, 2001).

In jüngerer Vergangenheit werden vermehrt Verfahren untersucht, die neben einer Elimination eine direkte Nährstoffrückgewinnung aus Abwässern anstreben. Dabei steht bisher die Rückgewinnung des Phosphors im Mittelpunkt, da seine weltweiten fossilen Reserven begrenzt sind. Ausgehend von verschiedenen Szenarien wird eine Phosphor-Reichweite von etwa 100 bis 250 Jahren angegeben (Johnston und Steen, 2000).

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

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

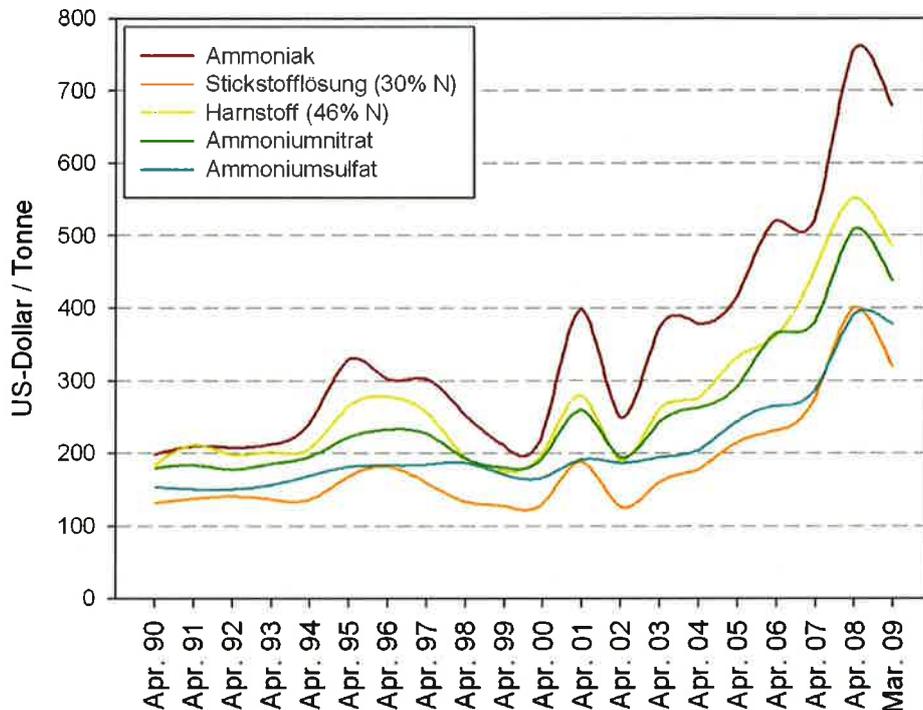


Abbildung 1.1: US-Preisentwicklung für Stickstoffdünger von 1990 bis 2009 (nach USDA, 2010)

Eine großtechnische Umsetzung von Verfahren zur Stickstoffrückgewinnung erfolgt bisher mit teils unterschiedlichen Erfolgen in Luft- und Dampfstrippanlagen zur physikalischen Ammoniumausschleusung und in Anlagen zur MAP-Kristallisation, wobei teilweise sehr hohe Energie- und Betriebsmittelbedarfe anfallen. Vor diesem Hintergrund stellen innovative, wirtschaftliche Verfahren einen wichtigen Beitrag zur Fortentwicklung der Stickstoffrückgewinnung aus Prozessabwässern dar.

1.2 Zielsetzung im DBU-Forschungsprojekt AZ 27151 – 21/2

Das von der DBU geförderte Forschungsprojekt „Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozessabwässern“ wurde von der Firma DEUKUM GmbH – Komponenten für Umwelt- und Membrantechnik als Projektträger und dem Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG),

Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) als Kooperationspartner bearbeitet.

Das Hauptziel war, das Rückgewinnungspotenzial von Stickstoff aus Prozessabwässern zu nutzen. Dafür wurde eine neuartige Verfahrenskombination aus Ionenaustausch und Elektrodialyse erprobt. Die Kombination der beiden Trennverfahren ermöglicht eine Selektivität in der elektrodialytischen Abtrennung, gewährleistet eine hohe Aufkonzentrierung und erreicht eine abwasserfreie Regeneration. Zwischen zwei Kationenaustauschermembranen einer modifizierten Elektrodialysezelle sitzt dabei ein ammoniumbeladener Zeolith, der dort im elektrischen Feld regeneriert wird. Im Konzentrat der Elektrodialysezelle wird eine konzentrierte Ammoniumsulfatlösung produziert. Eine Weiterverwendung zu Düngerzwecken soll ermöglicht werden. Denn Ammoniumsulfatlösung ist ein gängiger Bodenhilfsstoff, der zur Schwefel- und Stickstoffdüngung eingesetzt wird. Die Applikation von Ammoniumsulfatlösung zur Depotdüngung wurde in den letzten Jahren mit dem CULTAN-Verfahren erfolgreich zur Praxisreife geführt (Spiess und Meier, 2008). CULTAN steht für „Controlled Uptake Long Term Ammonium Nutrition“ und meint „eine an der Intensität des Wachstums orientierte langfristige Ernährung der Pflanze mit Stickstoff als Ammonium“ (Sommer und Scherer, 2009). Mit speziellen Injektionsmaschinen wird das Ammonium als Depot in den Wurzelraum der Pflanze eingebracht. Eine stabile Stickstoffversorgung der Pflanze wird garantiert und das Aus- und Abwaschungsrisiko von Nitrat erheblich reduziert (Sommer, 2005).

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

2 Stand des Wissens

2.1 Verfahren zur Prozessabwasserentstickung

Bei den Verfahren zur getrennten Prozessabwasserbehandlung haben sich in der Praxis unterschiedliche Varianten zur biologischen Stickstoffelimination und die physikalische Desorption in die Gasphase durchgesetzt (Jardin, 2008). Die häufig zur gezielten Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm eingesetzte Kristallisation und Fällung als Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit) findet bei der Stickstoffentfernung aus Prozessabwasser aufgrund des erheblichen Schlammanfalls nur vereinzelt Anwendung.

Die wesentlichen Prozessschritte der verschiedenen Verfahrensvarianten zur biologischen Stickstoffelimination sind in Abbildung 2.1 zusammengefasst. Beim klassischen Verfahren der Nitrifikation/Denitrifikation wird für die heterotrophe Nitratatmung eine erhebliche Menge an organischem Kohlenstoff erforderlich (vgl. Abbildung 2.1). Ein meist ungünstiges C/N-Verhältnis im Prozessabwasser bedingt den Einsatz externer oder interner Kohlenstoffquellen.

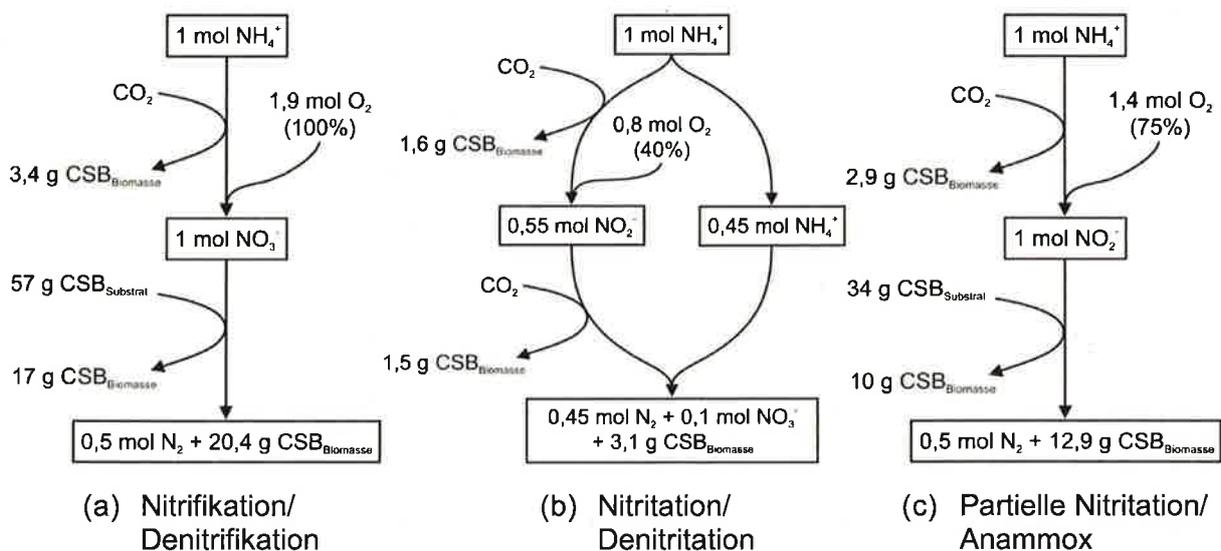


Abbildung 2.1: Massenbilanz verschiedener Prozessschritte bei der biologischen Stickstoffelimination (nach Siegrist et al., 2008; erweitert)

Beim Verfahren der Nitritation/Denitritation wird der zweite Oxidationsschritt durch eine Nitrationshemmung bei erhöhter Ammoniakkonzentration bzw. limitierter Sauerstoffversorgung oder durch eine Auswaschung der Nitritoxidierer unterdrückt (vgl. Abbildung 2.1). Das hierbei

erzeugte Nitrit wird also nicht weiter zu Nitrat oxidiert, sondern in einem zweiten Prozessschritt direkt zu molekularem Stickstoff reduziert. Auf diese Weise können im Vergleich zur Nitrifikation/Denitrifikation erhebliche Ressourceneinsparungen umgesetzt und deutliche Einsparungen bei den Betriebskosten erzielt werden (Abeling, 1994).

Die sogenannte Deammonifikation ermöglicht mit ihrem geringen Sauerstoff- und Kohlenstoffbedarf eine im Vergleich zur Nitritation/Denitritation noch ressourcenschonendere biologische Prozessabwasserbehandlung. Der Deammonifikationsprozess umfasst dabei zwei autotrophe Teilprozesse: zuerst die aerobe partielle Nitritation von etwa 55 % des Gesamtammoniums und anschließend die anaerobe autotrophe Ammoniumoxidation mit Nitrit (vgl. Abbildung 2.1). Die für die anaerobe Ammoniumoxidation verantwortlichen Mikroorganismen konnten von Strous et al. (1999) molekularbiologisch der Ordnung *Planctomycetales* zugeordnet werden. Im Vergleich zur Nitrifikation/Denitrifikation kann bei der Deammonifikation auf die Zudosierung von organischem Kohlenstoff vollständig verzichtet und 60 % des Sauerstoffbedarfs eingespart werden.

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

Für eine großtechnische Umsetzung der anschließenden Ammoniakdesorption haben sich Luft- bzw. Dampfstrippanlagen bewährt (Pop und Buchmeier, 2003; Gfreiner, 2006). Die hierbei erforderliche Gasvolumenmenge kann durch Erhöhung der Temperatur entscheidend gesenkt werden. Auch der Laugeverbrauch sinkt, da aufgrund des von der Temperatur abhängigen Dissoziationsgleichgewichtes der pH-Wert nicht in dem Maße angehoben werden muss (Rautenbach et al., 1994). Die Dampfstrippung ist wegen ihres hohen Energiebedarfs für die Dampferzeugung jedoch nur in unmittelbarer Verfügbarkeit von entsprechenden Mengen an Überschussdampf wirtschaftlich realisierbar. Großtechnisch dominiert daher eindeutig die Luftstrippung. Die Regenerierung der Strippluft erfolgt durch saure Wäsche mit Schwefel-, Phosphor- oder Salpetersäure, wobei das in die Gasphase gestrippte Ammoniak in verwertbare Ammoniumsalze überführt wird. In Tabelle 2.1 sind Verfahrensparameter der Luft- und Dampfstrippung zur physikalischen Ammoniumausschleusung aus Schlammwas-

ser nach Haberkern et al. (2008) zusammengefasst. Der Gesamtenergiebedarf beider Verfahren wird ganz wesentlich von der benötigten Strippluft- und Wärmemenge bestimmt.

Tabelle 2.1 Verfahrensparameter der Luft- und Dampfstrippung (nach Haberkern et al., 2008)

Verfahren	Strombedarf	Wärmebedarf	Betriebsmittelbedarf
Dampfstrippung	2,9 – 3,7 kWh/kg N _{eli.}	42 – 47 kWh/kg N _{eli.}	NaOH (50%)
	2,8 – 3,5 kWh/m ³	40 – 45 kWh/m ³	3,5 – 4,5 kg/kg N _{eli.}
Luftstrippung mit saurer Wäsche	1,6 – 1,9 kWh/kg N _{eli.}	8,4 – 10,5 kWh/kg N _{eli.}	NaOH (50%)
	1,5 – 1,8 kWh/m ³	8,0 – 10,0 kWh/m ³	3,5 – 4,5 kg/kg N _{eli.} H ₂ SO ₄ (78%) 3,7 – 3,9 kg/kg N _{eli.}

2.2 Natürliche Zeolithe in der Abwassertechnik

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

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

Trotz dieser Einschränkung wiesen die amerikanischen Forscher gebührend auf das große Potenzial der natürlichen Zeolithe zur Stickstoffelimination aus Abwässern hin. Dies ist der Grund dafür, dass sich bis heute unzählige Forschungsbeiträge mit dieser Thematik befassen (Jorgensen et al., 1976; Semmens et al., 1981; Hlavay et al., 1982; Witte und Keding, 1992; Booker et al., 1996; Beler Baykal, 1998; Jorgensen und Weatherley, 2003; Wen et al., 2006; Lei et al., 2008; u.v.a.). Nur wenige davon verfolgen jedoch mit der Anwendung von

Zeolith das simultane Ziel einer Rückgewinnung der Stickstoffverbindungen (Hedström, 2001).

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

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

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

Die Mehrzahl der genannten Beiträge verwendet natürliche Klinoptilolith-Zeolithe der Heulandit-Gruppe zur selektiven Sorption von Ammonium aus Abwässern. Bislang wird Klinoptilolith in vielen dieser Fälle als das wohl geeignetste natürliche Ionenaustauschmaterial beschrieben. In der Literatur wird anderen Zeolithmineralen jedoch ein mindestens gleich großes Potenzial zur selektiven Ammoniumentfernung bescheinigt. Weatherley und Miladinovic (2004) können bei Gleichgewichtskonzentrationen $c_{eq} > 80$ mg/l NH_4-N für Mordenit höhere Gleichgewichtsbeladungen feststellen als für Klinoptilolith. Auch in Anwesenheit konkurrierender Kationen machen Weatherley und Miladinovic diese Beobachtung. Für Phillipsit-

Zeolith ermitteln Klieve und Semmens (1980) in synthetischem Abwasser eine doppelt so hohe Austauschkapazität wie für Klinoptilolith (Phillipsit: 1,001 meq/g; Klinoptilolith: 0,5 meq/g). Einen detaillierten Vergleich der Sorptionseigenschaften führen Amicarelli et al. (1988) für Klinoptilolith, Phillipsit und Chabasit durch. Sie empfehlen Phillipsit und Chabasit als adäquate Alternative zu Klinoptilolith bei der selektiven Sorption von Ammonium aus Abwasser. Dass für Phillipsit und Chabasit im Vergleich zu Klinoptilolith beim ionenselektiven Austausch von Ammonium eine gleiche oder höhere Kationenaustauschkapazität erreicht wird, lässt sich mit ihrem kleineren Si/Al-Verhältnis begründen. Diese damals neuen Erkenntnisse konnten durch eigene Untersuchungen mit Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit bestätigt werden (Morck et al., 2009; Morck, 2011).

Das Gros der Veröffentlichungen befasst sich mit der Anwendung von Zeolith zur weitergehenden Abwasserreinigung. Dafür werden Abläufe sekundärer Abwasserreinigungsstufen (Inan und Beler Baykal, 2005; Miladinovic und Weatherley, 2008; u.a.) und Mischwasserbeaufschlagungen bei Regenereignissen (Beler Baykal, 1998) betrachtet und die Verbesserung der Gesamteliminationsleistung bezüglich Stickstoff untersucht. Wenige Arbeiten finden sich im Bereich der Sickerwasserbehandlung und der weitergehenden Güllebehandlung (Farkas et al., 2005; Nguyen und Tanner, 1998). Der Einsatz von natürlichen Zeolithen zur Ammoniumentfernung aus Prozessabwässern ist dagegen weitestgehend unerforscht. Die einzigen Arbeiten auf diesem Gebiet verwenden ein chemisch modifiziertes Ionenaustauschermaterial (MesoLite) zur ionenselektiven Abtrennung von Ammonium aus Prozessabwasser der Schlammwässerung (MacKinnon et al., 2003; Thornton et al., 2007).

2.3 Elektrodialytische Verfahren zur Ionentrennung

2.3.1 Prinzip der Elektrodialyse

Die Elektrodialyse ist ein elektrochemisches Membrantrennverfahren zur selektiven Abtrennung von Ionen aus Lösungen. Im elektrischen Gleichspannungsfeld zwischen Kathode und Anode befindet sich eine alternierende Anordnung von Diluat- und Konzentratkammern, welche durch Ionenaustauschermembranen voneinander getrennt sind. Anionen passieren auf ihrem Weg in Richtung Anode Anionenaustauschermembranen (AAM) und Kationen auf ihrem Weg zur Kathode Kationenaustauschermembranen (KAM). Von Membranen mit gleichnamig geladenen Festionen werden Anionen respektive Kationen zurückgehalten (vgl. Abbildung 2.2). An Kathode und Anode findet durch die Elektronenübertragung zwischen Ionen und Elektroden ein Ladungsträgerwechsel mittels chemischer Reaktion statt. Zum Abtransport der Elektrodengase Wasserstoff und Sauerstoff werden die Elektrodenkammern mit ei-

ner gesonderten Elektrolytlösung im Kreislauf gespült. Hierzu bietet sich eine Na_2SO_4 -Lösung an, da mit dieser eine unerwünschte Chlorbildung an der Anode vermieden werden kann (Melin und Rautenbach, 2004).

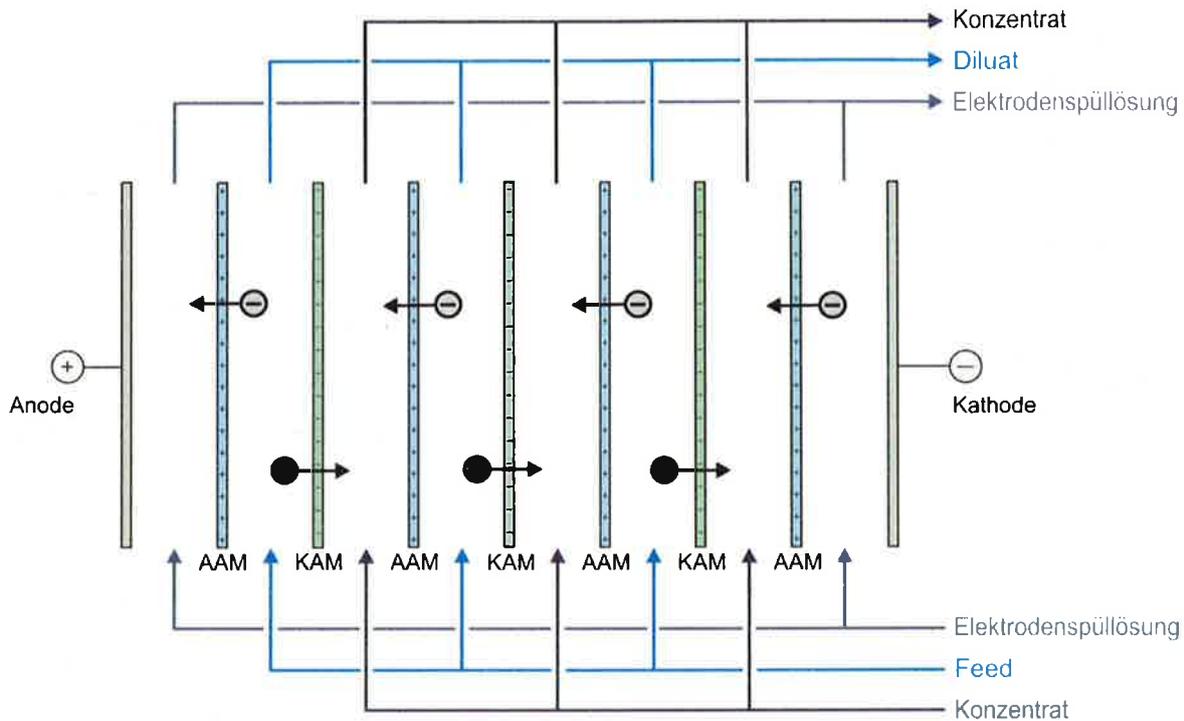


Abbildung 2.2: Prinzip der Elektrodialyse

2.3.2 Ionenaustauschermembranen

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

Bei Kontakt mit einer verdünnten Elektrolytlösung haben die beweglichen Gegenionen entsprechend dem Konzentrationsgradienten das Bestreben in Lösung zu gehen. Die sich hierbei an der Phasengrenze Lösung/Austauschermembran ausbildende elektrische Potentialdifferenz (Donnan-Potenzial) wirkt der weiteren Diffusion der Ionen entgegen. Im elektrochemischen Gleichgewicht kommt es zum sogenannten Donnan-Ausschluss, bei dem Coionen am Eindringen in die Membran gehindert werden. Die Selektivität einer Ionenaustauschermembran beruht demnach auf einem Coionenausschluss aus der Membranphase. Steigt die Konzentration der angrenzenden Lösung, nimmt das Donnan-Potenzial und damit auch die Selektivität der Membran ab. In Abbildung 2.3 ist die Ionenverteilung sowie der Potenzialverlauf an der Phasengrenze Elektrolytlösung/Kationenaustauschermembran schematisch dargestellt. Für eine detaillierte Beschreibung des Stofftransportes in einer Ionenaustauschermembran und den angrenzenden Grenzschichten sei auf die Literatur verwiesen (Kuppinger, 1997; Strathmann, 2004).

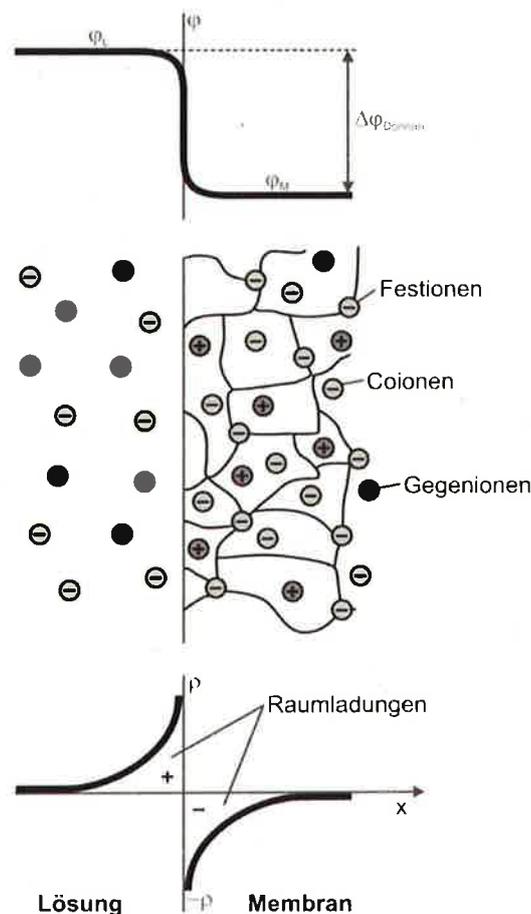


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Ionenverteilung und des Potenzialverlaufs zwischen einer Elektrolytlösung und einer Kationenaustauschermembran (nach Schlögl, 1964)

2.3.3 Grenzstromdichte

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

$$I_{theor.} = z_i \cdot F \cdot \frac{dn_i}{dt} = i \cdot A \quad (2.1)$$

mit der elektrochemischen Wertigkeit z_i , der Faraday-Konstanten F (96.486 As/mol), der Stoffmenge dn_i [mol], der Zeitdauer dt [h oder s], der elektrischen Stromdichte i [mA/cm² oder A/m²] und der Fläche A [m² oder cm²].

Zur Maximierung der Ionenabtrennung wird die Elektrodialyse daher möglichst bei hoher Stromdichte i betrieben. Beliebig erhöhen lässt sich die Stromdichte jedoch nur bis zum Erreichen der sogenannten Grenzstromdichte $i_{Grenz.}$. Aufgrund der relativ hohen Gegenionenkonzentration in der Membran erfolgt dort der Ionentransport sehr viel schneller als in der angrenzenden laminaren Grenzschicht. Auf der Diluatseite kommt es dadurch zu einer Abnahme der Konzentration in der laminaren Grenzschicht an der Membran, während konzentratseitig eine Konzentrationsüberhöhung an der Membranoberfläche eintritt. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Konzentrationsverläufe an einer Kationenaustauschermembran im elektrischen Feld.

Dieses Phänomen der Konzentrationspolarisation wird bei der Elektrodialyse vor allem von der Konzentration im Diluat sowie der Grenzschichtdicke δ beeinflusst. Die Grenzstromdichte wird umso größer, je höher die Konzentration der zulaufenden Lösung und je kleiner die Dicke der Grenzschicht ist. Um die Grenzschichtdicke möglichst gering zu halten, ist die Elektrodialyse mit einer ausreichenden Überströmungsgeschwindigkeit zu betreiben (Rapp 2006).

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

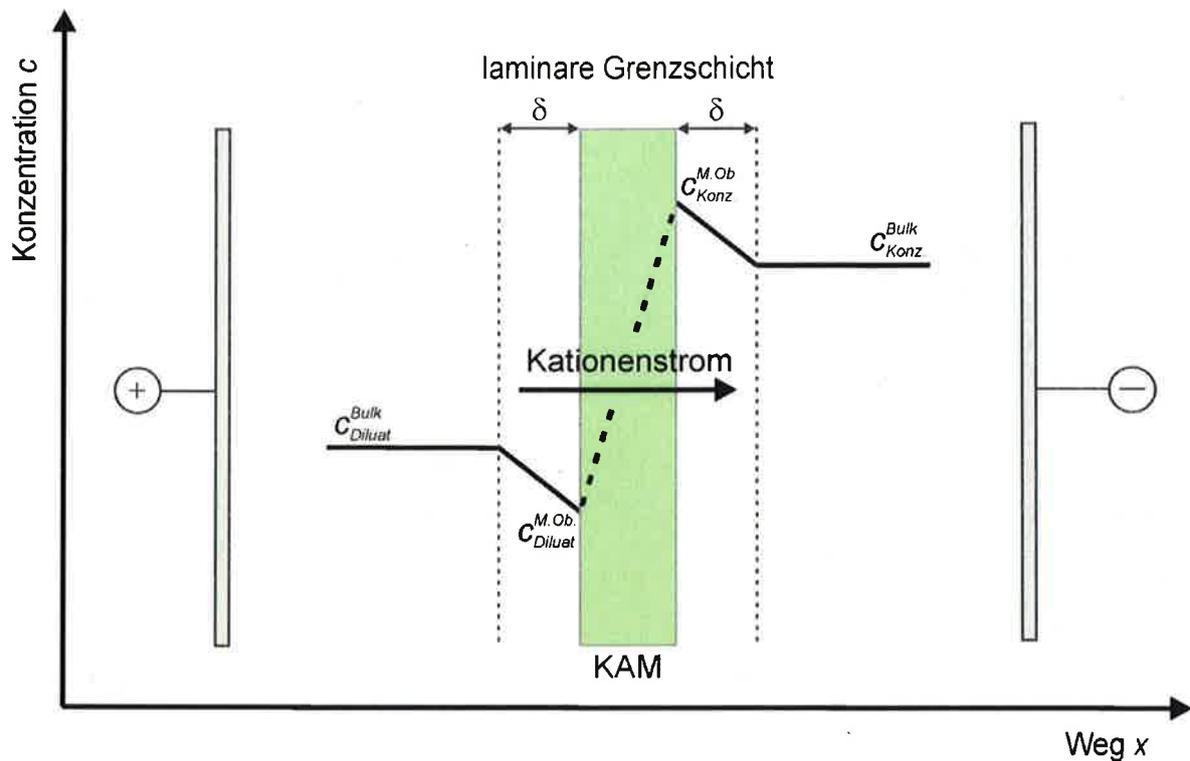


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung der Konzentrationspolarisation an der Oberfläche einer Kationenaustauschermembran bei angelegtem elektrischen Feld (nach Rapp, 2006; verändert)

Für den jeweiligen Anwendungsfall wird die Grenzstromdichte experimentell aus gemessenen Strom-Spannungskurven ermittelt. Bei konstanten Zulaufkonzentrationen im Konzentrat und Diluat wird die elektrische Spannung U kontinuierlich gesteigert und die resultierende Stromstärke I gemessen. Die Grenzstromdichte wird erreicht, wenn die Strom-Spannungskurve von einem linearen in einen gekrümmten Verlauf übergeht (vgl. Abbildung 2.5(a)). Ist dieser Übergangsbereich nicht eindeutig bestimmbar, bietet sich die Methode nach Cowan und Brown (1959) an. Hierbei wird der elektrische Widerstand $R = U/I$ über der reziproken Stromstärke $1/I$ aufgetragen und der Schnittpunkt der Asymptoten ermittelt (vgl. Abbildung 2.5(b)).

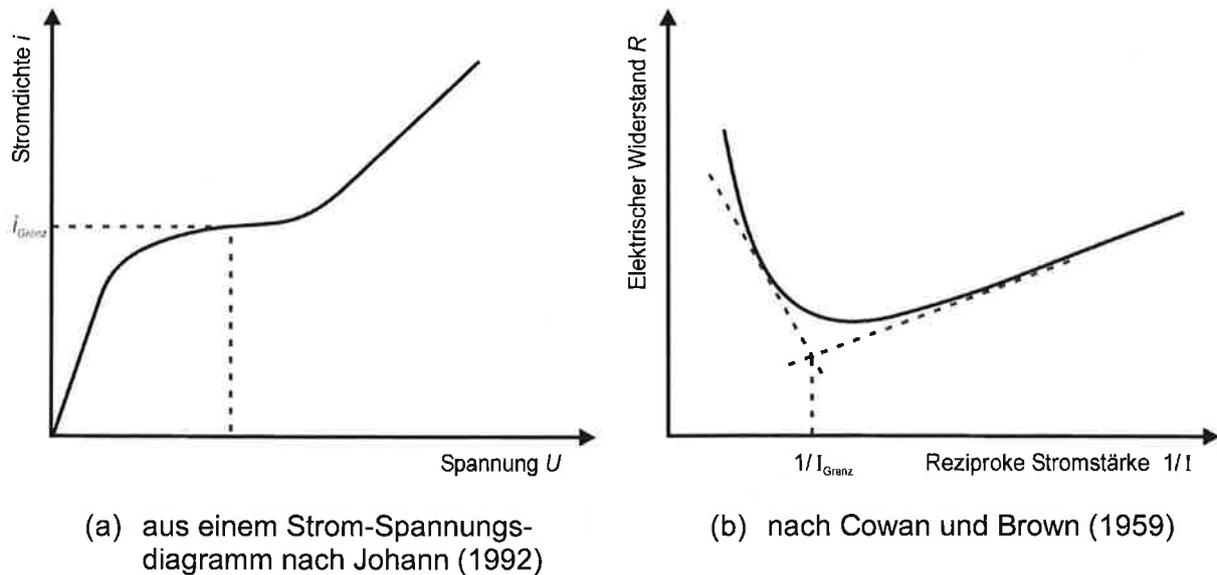


Abbildung 2.5: Bestimmung der Grenzstromdichte

2.3.4 Elektrodialyseverfahren mit Ionenaustauschern

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

In den letzten zwanzig Jahren wurden verschiedene Verfahrensvarianten dieser Hybridlösung entwickelt, teilweise bis zur kommerziellen Verbreitung (Minuth, 1992). Der in dieser Arbeit gewählte Modulaufbau entspricht der von Johann (1992) zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration von Ionenaustauscherharzen eingesetzten Bauart. Von dieser abweichend wird in der nachfolgend betrachteten Anwendung anodenseitig vor der Ionenaustauscherkammer anstelle einer Säure eine Natriumsalzlösung dosiert. Die Natriumionen wandern im elektrischen Feld durch die Ionenaustauscherschüttung und ersetzen die auf dem Austauscher befindlichen Ionen. Diese werden anschließend in die Katholytkammer überführt und dort angereichert. Die Natriumionen dienen daher als Regenerationsionen, die Konzentratkammer hinter der Austauscherkammer zum Auffangen und Aufkonzentrieren der aus dem Feed entfernten Ammoniumionen (vgl. Abbildung 2.6).

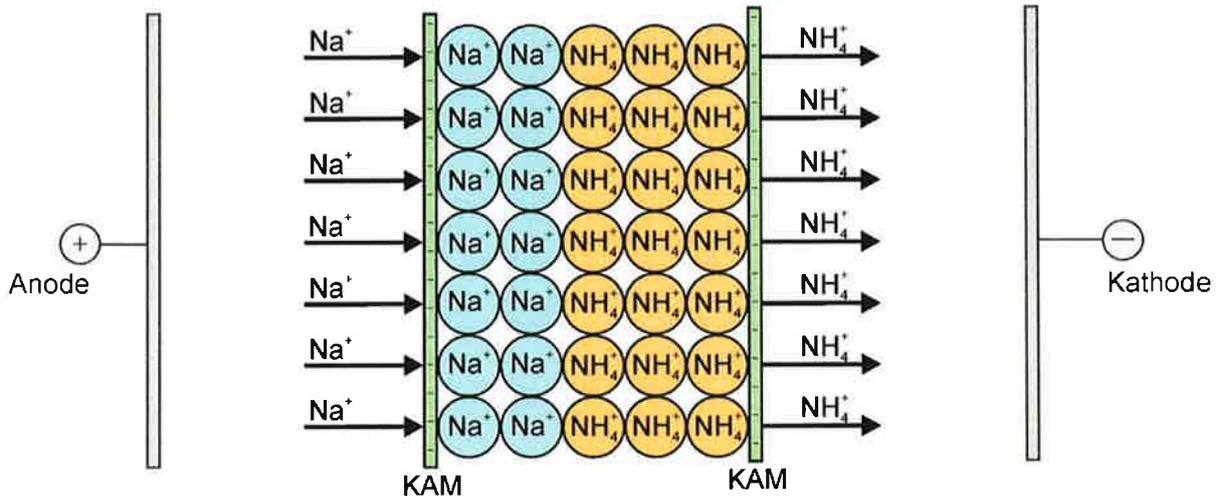


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Verfahrensprinzips der elektrodialytischen Regeneration eines mit Ammoniumionen beladenen Ionenaustauschers (nach Johann, 1992; verändert)

Der Stromtransport wird dabei zum einen in Form der Ionenströme durch die den Austauscher umgebende Flüssigkeit, zum anderen in Form der Ionenströme durch die Austauscherschüttung übernommen (Johann und Eigenberger, 1993). Ionenaustauscher können den elektrischen Strom in Form von Gegenionen übertragen. Im Zeolithgerüst hängt die Beweglichkeit der Gegenionen vorwiegend von der Kationengröße, der Porengröße und vor allem vom Wassergehalt ab (Vučelić und Juranić, 1976; Kjær und Skou, 1990).

3 Material und Methoden

3.1 Charakterisierung der Prozessabwässer

Prozessabwasser 1 (PW1):

Das Prozessabwasser 1 fällt auf der Gemeinschaftskläranlage (GKA) Baden-Baden/Sinzheim als Filtratwasser aus der Kammerfilterpresse an. Die GKA Baden-Baden/Sinzheim besitzt eine Ausbaugröße von 200.000 Einwohnerwerten bzw. einen maximalen Trockenwetterzufluss von 38.800 m³/d. Der maximale Mischwasserzufluss liegt bei 1.300 l/s. Das Abwasser wird im konventionellen Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation biologisch gereinigt. Die Schlammbehandlung besteht aus einer Voreindickung, einer anaeroben Stabilisierung, einer Nacheindickung und einer abschließenden maschinellen Entwässerung mittels Kammerfilterpresse unter Zugabe von wasserlöslichen Polymeren zur chemischen Schlammkonditionierung. Eine detaillierte Charakterisierung des Prozessabwassers 1 findet sich in Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1 Beschaffenheit des Prozessabwassers 1 (Kammerfilterpressen-Filtrat der GKA Baden-Baden/Sinzheim)

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

*gemessen in der homogenisierten Probe

**gemessen in der filtrierten Probe

Prozessabwasser 2 (PW2):

Das Prozessabwasser 2 fällt auf dem Gruppenklärwerk Rastatt des Abwasserverbandes Murg an. Die Gruppenkläranlage Rastatt besitzt eine Ausbaugröße von 70.000 Einwohnerwerten bzw. einen maximalen Trockenwetterzufluss von 21.530 m³/d. Der maximale Mischwasserzufluss liegt bei 78.000 m³/d. Das Abwasser wird im konventionellen Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation biologisch gereinigt. Die Schlammbehandlung besteht aus einer Voreindickung, einer Eindickzentrifuge, einer anaeroben Stabilisierung, einer Schlamm entwässerung mittels Entwässerungszentrifugen und einer abschließenden Trocknungsanlage. Die für die Untersuchungen verwendeten Prozessabwasserproben wurden dem Zentratwasser der Entwässerungszentrifugen entnommen. Eine detaillierte Charakterisierung des Prozessabwassers 2 findet sich in Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2 Beschaffenheit des Prozessabwassers 2 (Zentrat der Entwässerungszentrifugen der Gruppenkläranlage Rastatt)

Parameter	Einheit	Bereich	Parameter	Einheit	Bereich
pH		7,9 – 8,5*	Ca ²⁺	mg/l	16,7 – 59,6**
LF	mS/cm	2,2 – 2,7*	Mg ²⁺	mg/l	1,6 – 6,2**
TS	g/l	0,16 – 0,54*	Cl ⁻	mg/l	224 – 338**
oTS	g/l	–	SO ₄ ²⁻	mg/l	9,6 – 15,2**
CSB	mg/l	863 – 1.647*	Cu	µg/l	–
	mg/l	502 – 983**	Cr	µg/l	–
NH ₄ -N	mg/l	1.384 – 1.915**	Cd	µg/l	–
NO ₃ -N	mg/l	0,00 – 3,01**	Pb	µg/l	–
PO ₄ -P	mg/l	40,8 – 184**	Zn	mg/l	0,12 – 0,41**
Na ⁺	mg/l	129**			
K ⁺	mg/l	176**			

*gemessen in der homogenisierten Probe

**gemessen in der filtrierten Probe

3.2 Charakterisierung des Ionenaustauschers

PC-Zeolith:

Der verwendete PC-Zeolith stammt aus Osteuropa und wurde von der Firma Zeolith Umwelttechnik GmbH bezogen. Die Hauptbestandteile von PC-Zeolith sind die Minerale Phillipsit und Chabasit. Für die Untersuchungen wurde PC-Zeolith mit einem Backenbrecher zerkleinert und in einer Achatmühle gemahlen. Mittels Siebung durch einen aufeinander gesetzten Siebsatz wurden die vorhandenen Korngruppen getrennt. Für die Korngrößen 63 μm , 125 μm , 250 μm , 500 μm , 1 mm und 2 mm wurden Maschensiebe nach DIN-ISO-3310-1 verwendet.

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

Zwei vertikal miteinander verknüpfte Sechser-Ringe bilden die sekundäre Baueinheit von Chabasit. Ihre Verknüpfung über Ketten aus Vierer- und Achter-Ringen formt das für Chabasit typische Element der Gerüststruktur, den langgestreckten Chabasit-Käfig, bestehend aus 2 Sechser-, 6 Achter- und 12 + 6 Vierer-Ringen. Extra-Gerüstkationen können im Chabasit-Käfig vier Kationenplätze einnehmen. Dabei sind die dominierenden Kationenarten Ca^{2+} , Na^+ und K^+ . Die Kationenverteilung bezüglich der Belegungspositionen variiert stark mit der Form des ausgetauschten Chabasits (Gottardi und Galli, 1985).

Die Achtringfenster bilden die größten Poreneingänge von Phillipsit und Chabasit. Beide Zeolithstrukturen gehören demnach zu den sogenannten Achtringzeolithen, die auch engporige Zeolithe genannt werden.

Tabelle 3.3 enthält eine Übersicht über die entsprechenden Porenöffnungsweiten der beiden Zeolithstrukturen Phillipsit und Chabasit.

Tabelle 3.3 Übersicht über die Gerüstdichten und Porensysteme der in dieser Arbeit eingesetzten Zeolithstrukturen (nach Baerlocher et al., 2007)

Zeolithstruktur	Gerüstdichte	Anzahl der poren- bildenden Tetraeder	Porenöffnungsweite
Phillipsit (PHI)	15,8 T/1000 Å ³	8	3,6 x 3,6 Å
		8	3,0 x 4,3 Å
		8	3,2 x 3,3 Å
Chabasit (CHA)	14,6 T/1000 Å ³	8	3,8 x 3,8 Å

Die potentielle Kationenaustauschkapazität einer PC-Zeolithprobe der Korngruppe 63-125 µm liegt im Mittel bei hohen 150,1 meq/100g (Morck, 2011). Ähnliche Kationenaustauschkapazitäten von 131 – 157 meq/100g erzielte Huttenloch (2002) mit ihren Zeolithen der Heulandit-Gruppe (Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith). Eine vom Lieferanten zusammengestellte Auswahl weiterer Materialkennwerte von PC-Zeolith findet sich in Tabelle 3.4. Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von PC-Zeolith ist in

Tabelle 3.5 zusammengestellt.

Tabelle 3.4 Weitere Materialkennwerte von PC-Zeolith (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. Zeolith Umwelttechnik GmbH)

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

Tabelle 3.5 Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von PC-Zeolith (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. Zeolith Umwelttechnik GmbH)

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

3.3 Durchführung der Versuche zur elektrodialytischen Regeneration

3.3.1 Versuchsanlagen

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

Die experimentellen Untersuchungen zur elektrodialytischen Regenerierbarkeit von PC-Zeolithen erfolgten in Elektrodialysemodulen mit einer Ionenaustauscherkammer. Hierfür wurde ein Laborprototyp und eine halbtechnische Versuchsanlage nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Schema konstruiert und betrieben. Der Prototyp besitzt eine effektive Membranfläche von 72 cm² und eine Entsalzungslänge von 8,5 cm. Die halbtechnische Versuchsanlage hat eine effektive Membranfläche von 192 cm² und eine Entsalzungslänge von

31 cm. Weitere Parameter der beiden Versuchsanlagen finden sich in

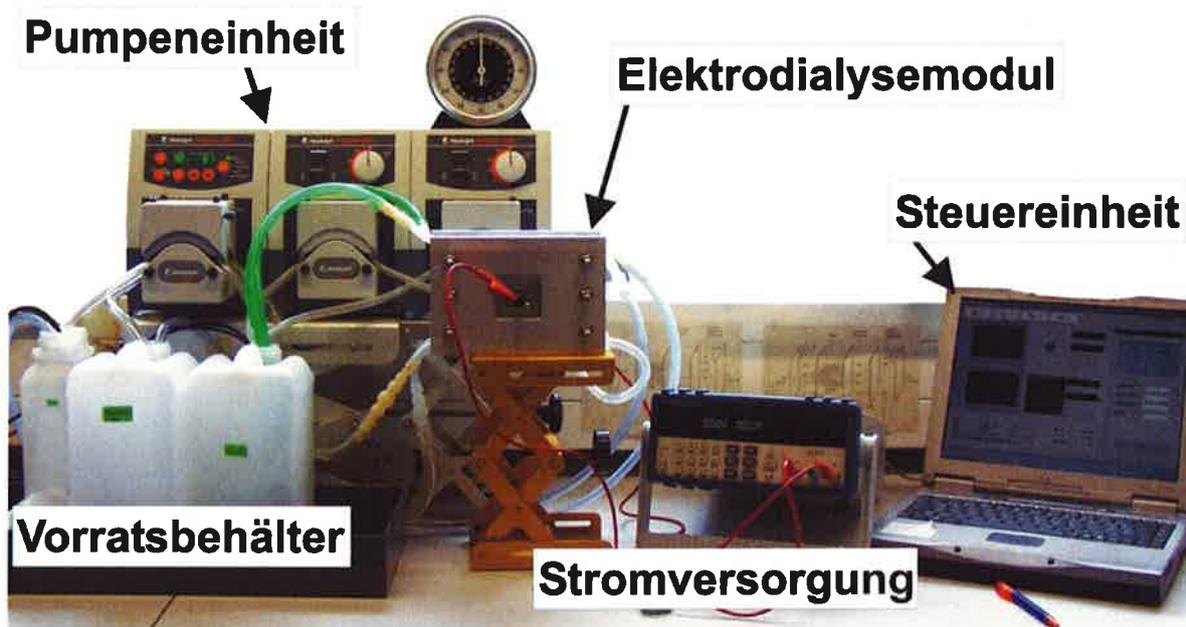


Abbildung 3.2: Laborprototypanlage zur elektrodialytischen Regeneration

Tabelle 3.6. Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3 zeigen fotografische Aufnahmen der Versuchsanlagen zur elektrodialytischen Regeneration. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung des ED-Moduls, hier ausgeführt mit zwei Zeolithkammern. Abbildung 3.5 zeigt eine 3D-Ansicht der Zeolithkammer.

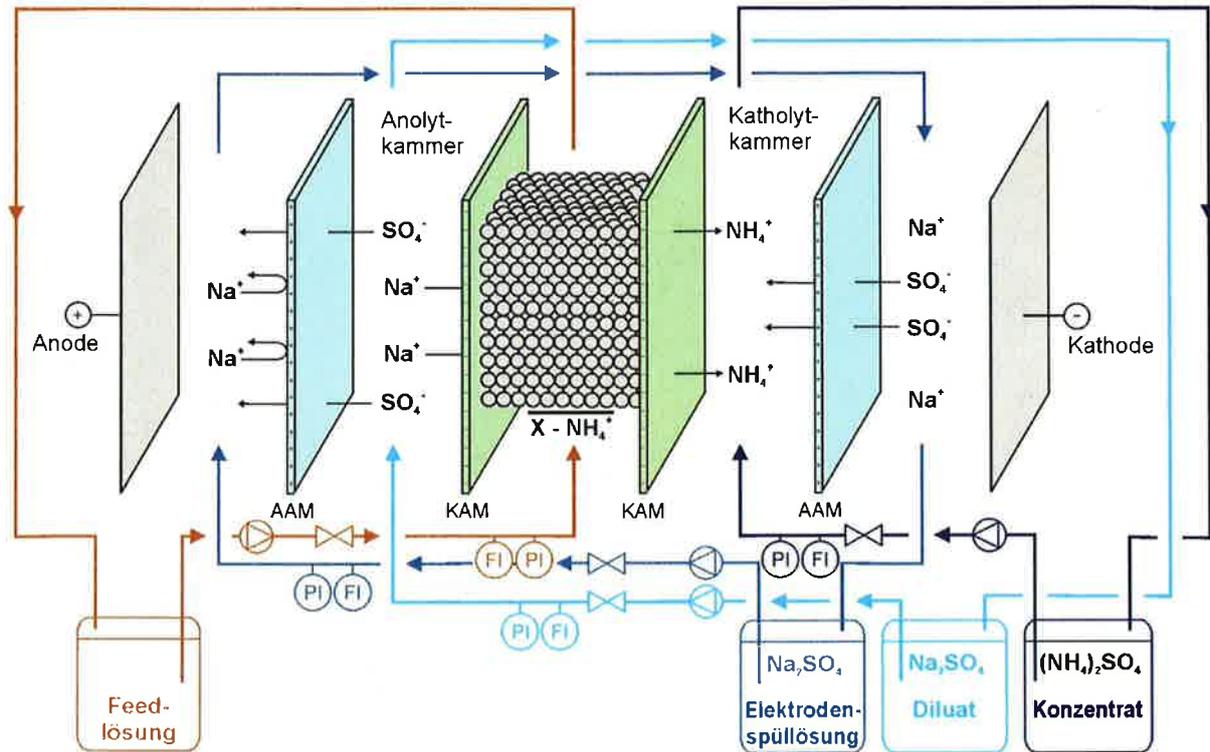


Abbildung 3.1: Schema der Versuchsanlagen zur elektrodialytischen Regeneration

Der zu regenerierende PC-Zeolith sitzt im Elektrodialysemodul in der mittleren Kammer, welche durch zwei Kationenaustauschermembranen begrenzt wird. Neben der Ionenaustauscherkammer befindet sich anodenseitig die Anolytkammer und kathodenseitig die Konzentratkammer. Beide Kammern sind durch Anionenaustauschermembranen von den Elektrodenkammern an den Enden des Moduls abgetrennt. Die Versuche wurden im diskontinuierlichen Batchprozess durchgeführt. Mittels Zirkulationspumpen werden die Lösungen aus den Vorlagebehältern in die Zelle gefördert und im Kreislauf geführt bis eine gewünschte Endkonzentration erreicht ist. Die Anolytkammer wird mit einer Natriumsulfatlösung ($c_{0,t=0} = 0,1$ mol/l) durchströmt. Als Elektrolyt wird im Konzentratkreis eine Ammoniumsulfatlösung ($c_{0,t=0} = 1,0$ g/l NH_4^+) eingesetzt. Die Elektrodenkammern sind miteinander verbunden und werden mit einer Natriumsulfatlösung ($c_{0,t=0} = 0,1$ mol/l) zur Elektrodenreinigung aus einer gemeinsamen Vorlage beschickt.

Alle Kompartimente sind mit Druck- und Durchflussmessung, sowie mit Durchflussregelventil ausgestattet. Der Elektrodialytestack des Laborprototyps ist mit Ionenaustauschermembranen der Firma PCA GmbH bestückt. Der Elektrodialytestack der halbertechnischen Versuchsanlage ist mit Ionenaustauschermembranen der Firma FUJIFILM Manufacturing Europe B.V. bestückt. Zu den eingesetzten Anionen- und Kationenaustauschermembranen der Firma

PCA GmbH können nähere Angaben gemacht werden. Diese sind in Tabelle 3.7 zusammengestellt. Zu den Ionenaustauschermembranen der Firma FUJIFILM Manufacturing Europe B.V. liegen keine näheren Angaben vor. Als Elektroden kommen eine Titananode mit einer elektrokatalytisch aktiven Platin-Iridium-Legierung und eine V4A-Stahlkathode zum Einsatz. Die Stromversorgung erfolgt über einen steuerbaren, spannungsgeregelten Gleichrichter, an dem Stromstärke und Spannung kontinuierlich erfasst werden. Weiterhin werden in allen Kreisläufen kontinuierlich pH, Leitfähigkeit und Temperatur gemessen. Im Rahmen einer Beprobungsserie werden alle Kompartimente beprobt. Dabei werden alle wichtigen Anionen- und Kationenkonzentrationen bestimmt. Zur Überprüfung der Produktqualität wird im Konzentratkreis die Konzentration der Schwermetalle Blei, Kupfer, Zink und Cadmium ermittelt.

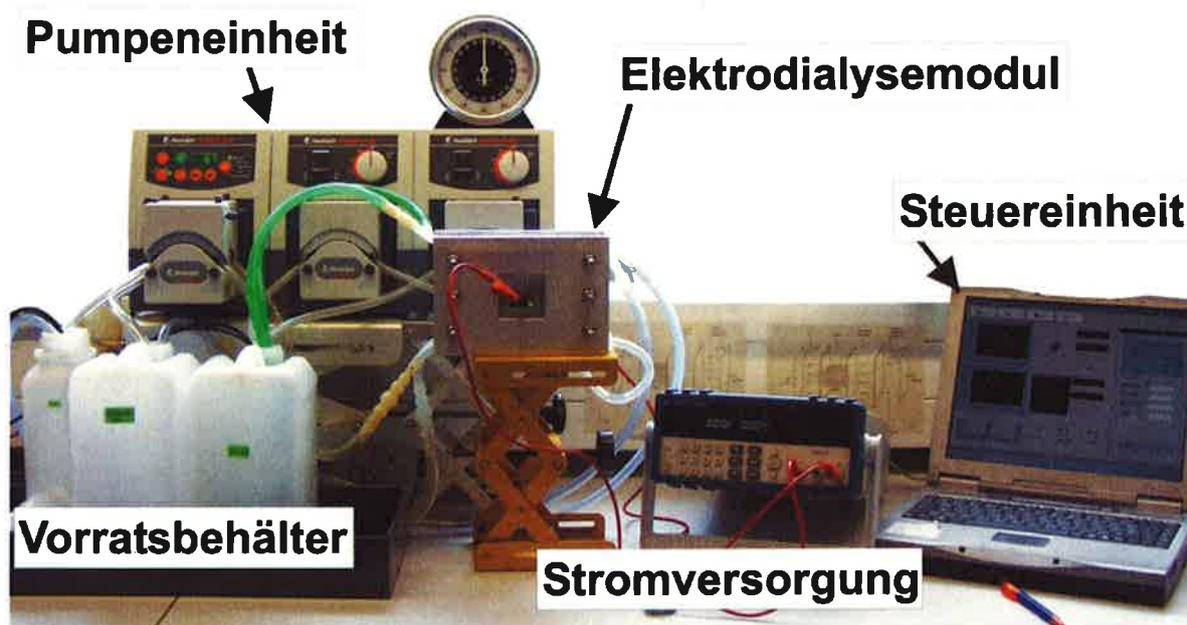


Abbildung 3.2: Laborprototypanlage zur elektrodialytischen Regeneration

Tabelle 3.6 Parameter der Versuchsanlagen zur elektrodialytischen Regeneration

	Laborprototyp	Halbtechnische Versuchsanlage
<i>Zellgeometrie</i>		
Länge	85 mm	310 mm
Breite	85 mm	62 mm
Dicke		
Elektrodenkammern	10 mm	0,5 mm
Anolytkammer	10 mm	0,5 mm
Zeolithkammer	10 mm	20 mm
Katholytkammer	10 mm	0,5 mm
Effektive Membranfläche	72 cm ²	192 cm ²
<i>Membranen</i>		
Anionenaustauschermembranen	PC-SA (PCA)	AEM (FUJIFILM)
Kationenaustauschermembranen	PC-SK (PCA)	CEM (FUJIFILM)
<i>Elektroden</i>		
Anode	Pt/Ir-Titan	Pt/Ir-Titan
Kathode	V4A-Stahl	V4A-Stahl
<i>Stromversorgung</i>		
	BK P. 1788	EA-PS2316-050
	0 – 32 V / 0 – 6 A	0 – 32 V / 0 – 5 A
	Fa. BK Precision	Fa. Elektro-Automatik GmbH
<i>Pumpen</i>		
	Peristaltikpumpen	Kreiselpumpen
	PD 5201	Typ M 56 B2
	Fa. Heidolph GmbH	Fa. Lederle GmbH

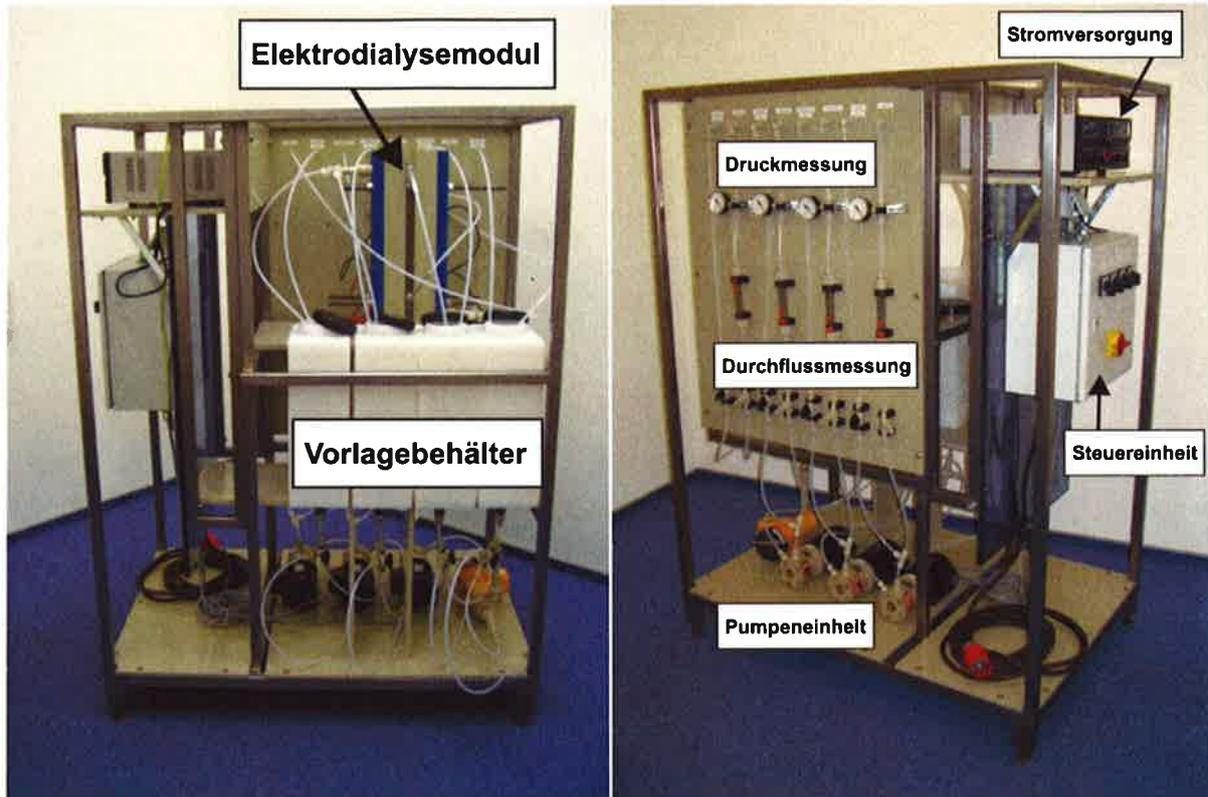


Abbildung 3.3: Halbtechnische Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration

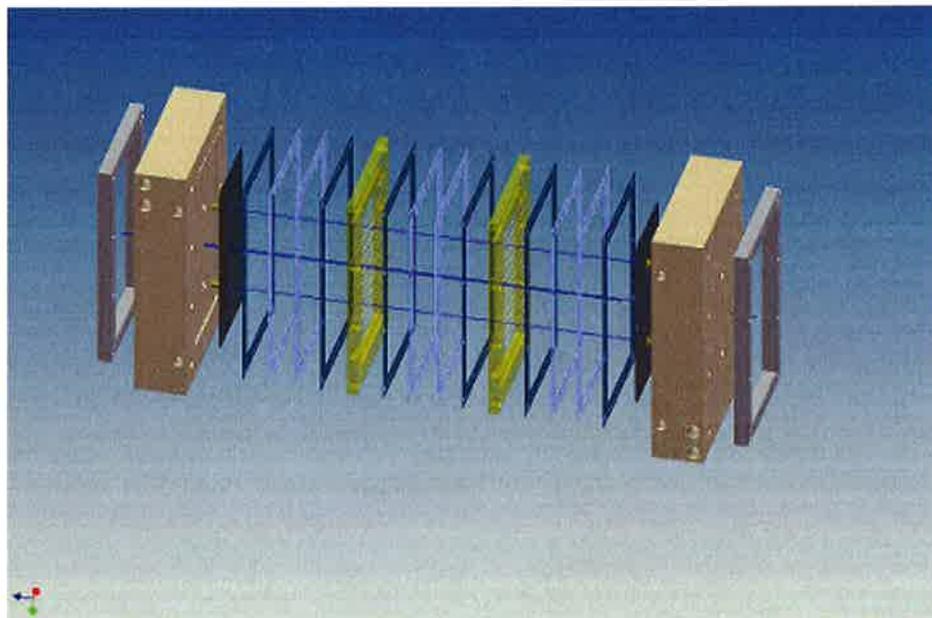


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Elektrodialysemoduls mit zwei Zeolithkammern

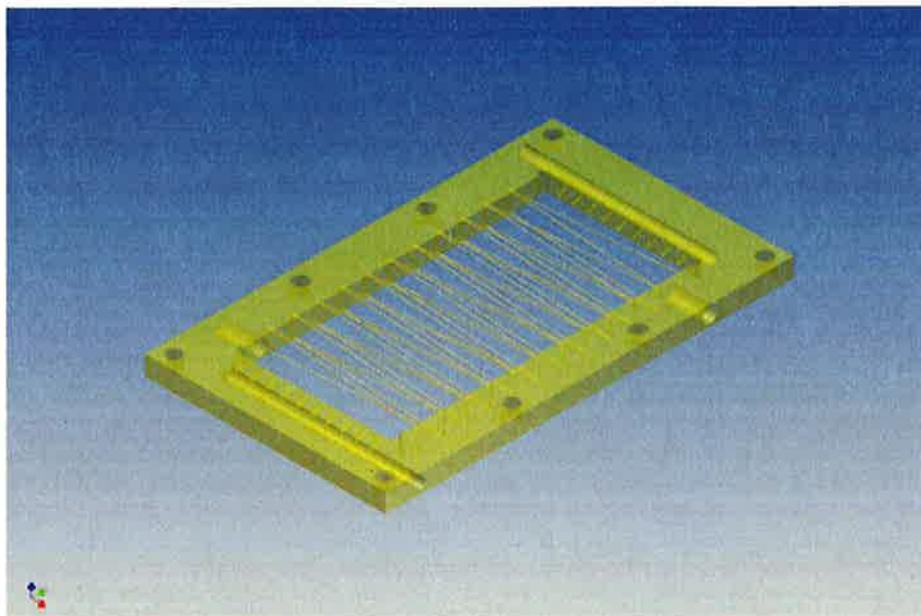


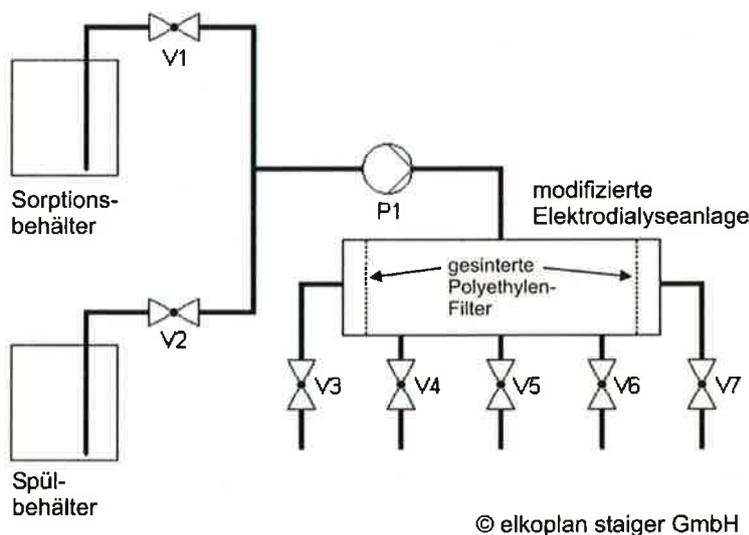
Abbildung 3.5: 3D-Ansicht der Zeolithkammer

Tabelle 3.7 Parameter der in der Laborprototypanlage verwendeten Ionenaustauschermembranen (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. PCA GmbH)

		AAM	KAM
		PC-SA	PC-SK
Membrandicke	µm	90 – 130	90 – 130
Festladungsdichte	meq/g	0,4 – 1,1	1,2
Temperaturbeständigkeit	max. °C	60	60
Chemische Beständigkeit	pH-Wertbereich	0 – 9	0 – 9
Druckfestigkeit	Bar	4 – 5	4 – 5
Transport-Nummer	Total Anion/Kation	> 0,93	> 0,95

Zum Abschluss des halbtechnischen Versuchsprogramms wurde die Machbarkeit einer externen Beladung des Ionenaustauschers geprüft. Hierfür wurde eine halbtechnische Versuchsanlage nach dem in Abbildung 3.6 dargestellten Schema konstruiert und betrieben. In einem externen Sorptionsbehälter wird PC-Zeolith dem aufzubereitenden Prozessabwasser im Einrührverfahren zugegeben. Nach der Beladung wird das Fest-Flüssig-Gemisch über eine Exzentrerschneckenpumpe der Zeolithkammer des nun liegenden Elektrodialysemoduls zugeführt. Die Ionenaustauscherkammer besitzt für die automatisierte Befüllung und die an-

schließende Entleerung drei Zu- und drei Abläufe. Geschlossene Schlauchquetschventile an den drei Abläufen verhindern während des Befüllvorganges ein Austreten der Zeolithpartikel. Die Wasserphase wird über gesinterte Polyethylen-Filter (Feinheit: 50 µm) im seitlichen Zu- und Ablauf der Kammer abgetrennt und durch geöffnete Magnetventile abgeführt. Nach erfolgter elektrodialytischer Regeneration wird aus einem Spülbehälter eine Spüllösung über die Exzentrerschneckenpumpe in die Ionenaustauscherkammer befördert und der regenerierte PC-Zeolith für eine Wiederbeladung herausgespült. Die entsprechenden Ventilstellungen während des Füll- und Spülvorganges sind in Tabelle 3.8 aufgelistet. Ein zentrales Logikmodul übernimmt hierbei die Automatisierungsfunktionen. Die Parameter der Versuchsanlage zur externen Zeolithbeladung finden sich in Tabelle 3.9. Abbildung 3.7 zeigt fotografische Aufnahmen der Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externer Beladung. Abbildung 3.8 zeigt das liegend installierte Elektrodialysemodul mit seinen Zu- und Ablaufvorrichtungen.



© elkoplan staiger GmbH

Tabelle 3.8 Ventilstellungen

Ventil-Nr.	Ventilstellungen	
	Füllvorgang	Spülvorgang
V1	AUF	ZU
V2	ZU	AUF
V3	AUF	ZU
V4	ZU	AUF
V5	ZU	AUF
V6	ZU	AUF
V7	AUF	ZU

Abbildung 3.6: Fließschema der Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externem Beladungsverfahren

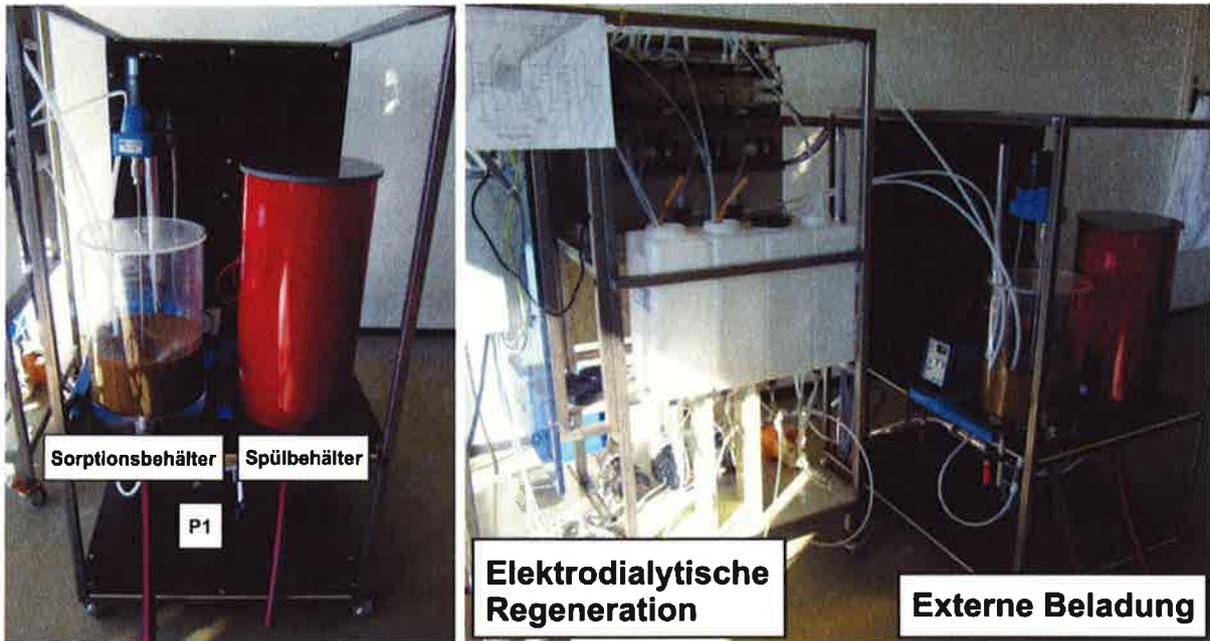


Abbildung 3.7: Halbtechnische Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externer Beladung

Tabelle 3.9 Parameter der Versuchsanlage zur elektrodialytischen Regeneration mit externem Beladungsverfahren

	Halbtechnische Versuchsanlage mit externer Sorbensbeladung
<i>Ventile</i>	2/2-Wege-Magnetventile (V2; V3; V7) Typ 6240 Fa. Bürkert GmbH & Co. KG Schlauchquetschventile (V1; V4; V5; V6) Takasago Electric EPK-1005-NC Fa. BMT Fluid Control Solutions GmbH
<i>Pumpe</i>	Exzentrerschneckenpumpe (P1) MD 012-12 / A6-A7-A7-F0-GA-X Fa. Seepex GmbH
<i>Steuerung</i>	Speicherprogrammierbare Steuerung LOGO! 0BA6 Fa. Siemens AG

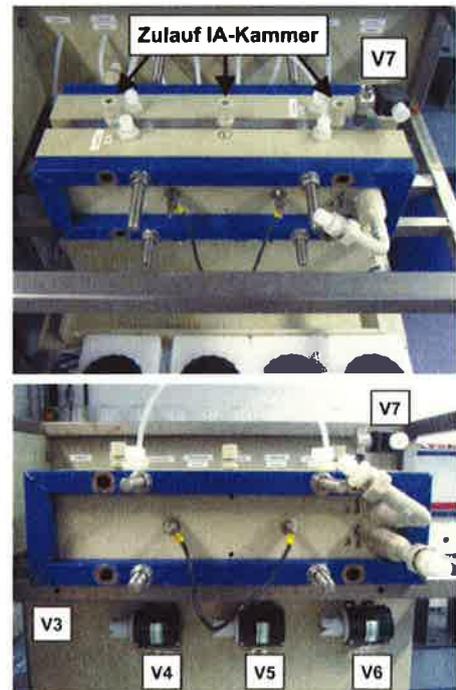


Abbildung 3.8: Liegend installiertes Elektrodialysemodul

3.3.2 Bestimmung der Grenzstromdichte

Die Bestimmung der Grenzstromdichte erfolgte in der prototypischen Elektrodialyseanlage. Dafür wurden die Kreisläufe Diluat, Feed und Konzentrat mit derselben Lösung (0,03-molare $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, entspricht der niedrigsten Konzentratkonzentration in realen Versuchen) bei definierter Überströmungsgeschwindigkeit ($v_{\text{Ü}} = 0,9 \text{ cm/s}$, technisch höchstmögliche in Prototypanlage) beschickt. Die Elektrodenkammern wurden mit einer 0,1-molaren Natriumsulfatlösung und gleicher Überströmungsgeschwindigkeit durchströmt. Die elektrische Spannung wurde beginnend von 0 Volt in 0,5-Voltschritten bis auf 33 Volt heraufgesetzt und die resultierende Stromstärke notiert. Der Versuch wurde zunächst ohne Ionenaustauscherfüllung durchgeführt und in der Folge mit PC-Zeolith befüllter Ionenaustauscherkammer (125-250 μm ; 500-1.000 μm) wiederholt. Die aufgenommenen Wertepaare von Stromstärke und Spannung wurden in Diagrammform dargestellt und gemäß Abbildung 2.5(b) ausgewertet.

3.3.3 Versuche zur elektrodialytischen Regeneration

3.3.3.1 Versuche bei interner Zeolithbeladung

Die Versuche zur Regenerierbarkeit von PC-Zeolith im elektrischen Feld erfolgten zunächst bei interner Zeolithbeladung im diskontinuierlichen Betrieb. Die Zeolithkammer besitzt dafür neben den Öffnungen für Zulauf und Ablauf zusätzliche Bohrungen, um PC-Zeolith in die zusammengebaute Elektrodialysezelle einfüllen zu können. Für die Befüllung zur internen Beladung wird PC-Zeolith in einer Vorlage fluidisiert und in die Kammer gespült. Gesinterte Polyethylen-Filter (Feinheit: 50 μm) im Zulauf und Ablauf der Kammer verhindern ein Herausspülen des Ionenaustauschermaterials (vgl. Abbildung 3.9). Ein gleichmäßiges und vollständiges Befüllen der Kammer zur internen Beladung von PC-Zeolith konnte mit der gewählten Art des Befüllens gewährleistet werden.

Die mit Zeolith befüllte Ionenaustauscherkammer wurde anschließend mit einer Feedlösung (Modellabwasser (MA), Prozessabwasser (PW)) beaufschlagt und das Festbett intern in der Ionenaustauscherkammer beladen. War die Aufnahmekapazität von PC-Zeolith erreicht, wurde an den Elektroden eine Gleichspannung angelegt. Unter der treibenden Kraft des elektrischen Feldes wandern Natriumionen aus der Anolytkammer in die Zeolithkammer und ersetzen die auf dem Ionenaustauscher befindlichen Ammoniumionen. Die verdrängten Kationen reichern sich anschließend in der Konzentratkammer an. Dabei wird im Konzentratkreislauf eine Ammoniumsulfatlösung produziert. Das Prinzip der Beladung und anschlie-

ßenden elektrodialytischen Regeneration des Ionenaustauschers ist in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Die Richtung der Regeneration liegt senkrecht zur Beladungsrichtung. Die Schärfe der sich ausbildenden Regenerationsfront ist entscheidend, ob ein Durchbruch von Natriumionen in den Konzentratstrom verhindert und eine hohe Produktqualität sichergestellt werden kann.

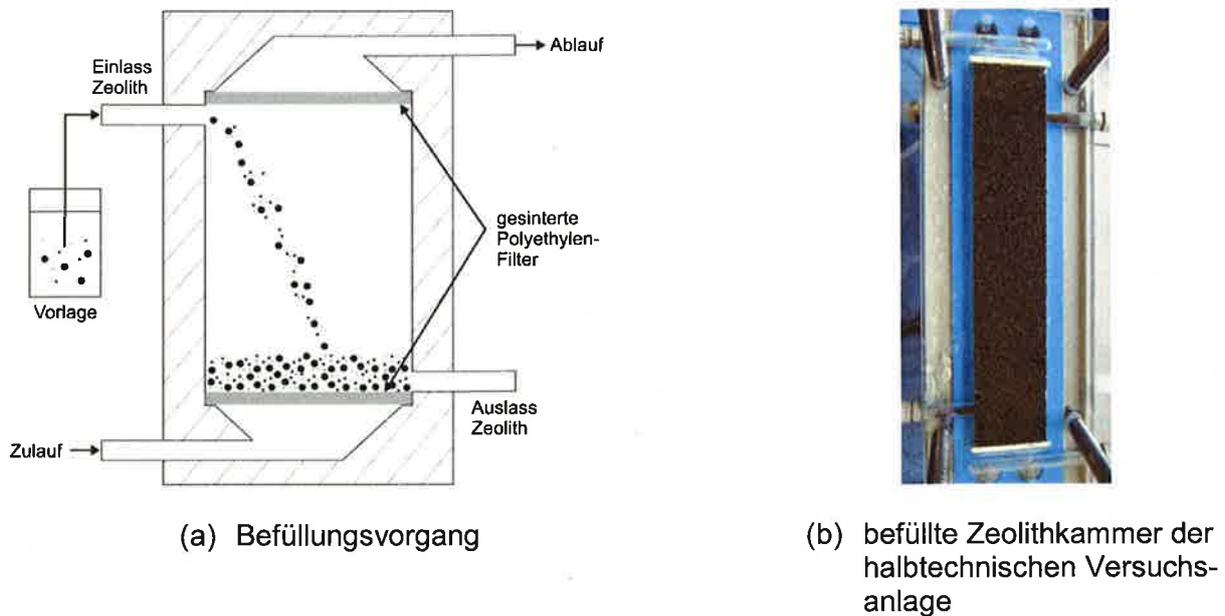


Abbildung 3.9: Befüllung der Ionenaustauscherkammer zur internen Beladung

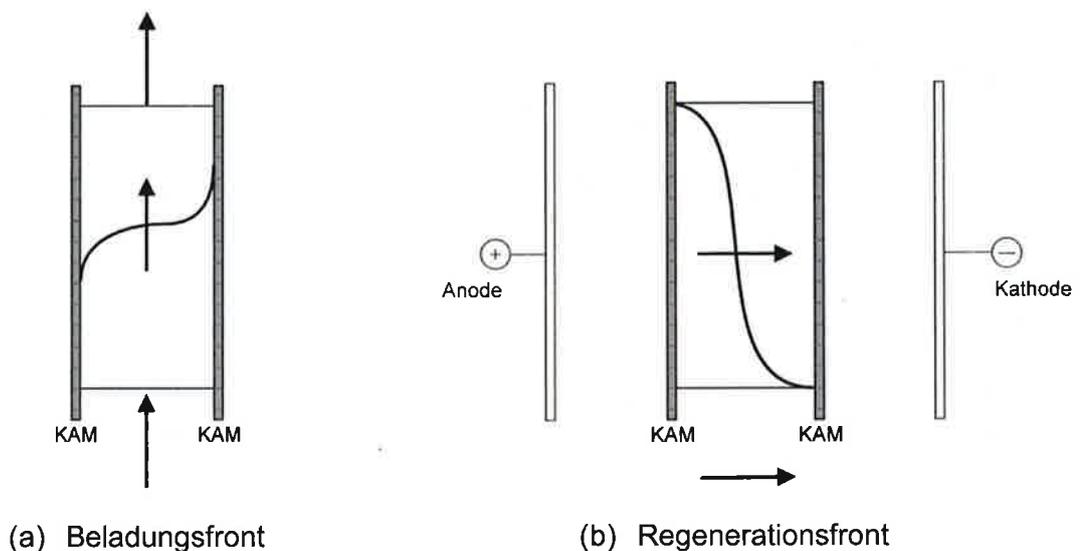


Abbildung 3.10: Frontrichtung der internen Beladung und der elektrodialytischen Regeneration einer Ionenaustauscherschüttung (nach Johann, 1992)

Flüssigphase: Die Untersuchungen zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration bei interner Zeolithbeladung unterteilen sich in Versuchsreihen mit Modellabwässern (MA) und Versuchsreihen mit realen Prozessabwässern (PW). Als Modelllösung wurde eine Ammoniumacetatlösung mit einer NH_4^+ -Konzentration von etwa 1.000 mg/l angesetzt. Als reales Abwasser wurde filtriertes Prozessabwasser (PW1 bzw. PW2) eingesetzt (vgl. Kapitel 3.1).

Festphase: Die Ionenaustauscherkammer wurde mit PC-Zeolith der Kornfraktionen 125-250 μm , 250-500 μm , 500-1.000 μm und 1,0-1,2 mm befüllt.

Versuchsdurchführung: Die Beladung des Festbetts in der Ionenaustauscherkammer fand bei einem Volumenstrom von 10 Bettvolumina pro Stunde (BV/h) statt. Während der anschließenden elektrodialytischen Regeneration wurde die Ionenaustauscherschüttung mit Trinkwasser gesättigt, um elektrische Leitfähigkeit in der die Zeolithkörner umgebenden Phase herzustellen. Im Folgenden wird dieser Zustand als feuchte Schüttung bezeichnet. Die elektrodialytische Regeneration erfolgte in einem gemäß Abbildung 3.1 modifizierten Elektrodialysemodul. Dabei wurde der Einfluss der Stromdichte, der Sorbenskorngröße und der Prozessabwasserzusammensetzung auf den zeitlichen Verlauf der Regeneration untersucht. Die Versuche zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration bei interner Zeolithbeladung wurden jeweils als Doppelbestimmung durchgeführt.

Versuchsauswertung: Vor der Regeneration wurde der Beladungszustand des Festbetts bestimmt. Dabei wurde durch Integration der Durchbruchkurve die mittlere Beladung des Ionenaustauschers PC-Zeolith bestimmt. Mit dem Softwarepaket TableCurve 2D (Version 5.01) wurden zunächst die Verläufe der experimentell aufgenommenen Ablaufkonzentrationen c_a/t_F funktional beschrieben und im Anschluss das folgende Integral berechnet (Sontheimer et al., 1985):

$$q_{\text{mittel},0} = \frac{Q_F}{\rho_F \cdot V_F} \int_0^{\infty} (c_0 - c_a(t_F)) dt_F \quad (3.1)$$

Die Fläche, die durch die Gerade $c_A = c_0$ und der Durchbruchkurve eingeschlossen wird, entspricht der mittleren Beladung q_{mittel} der Schüttung. Gleichung 3.1 impliziert die Annahme, dass die im Zwischenkornvolumen gespeicherte Sorptivmasse vernach-

lässigt werden kann. Die mittlere Beladung $q_{\text{mittel},0}$ steht im Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration c_0 und charakterisiert die Gesamtkapazität der Ionenaustauscherschüttung.

Für jede Filterbetriebszeit t_F wurde die zugehörige mittlere Beladung q_{mittel} bestimmt. Während der elektrodialytischen Regeneration wurden in bestimmten Zeitabständen im Vorlagebehälter des Konzentratkreislaufs die entsprechenden Kationenkonzentrationen gemessen, mit der auf den Regenerationsgrad der feuchten Schüttung geschlossen werden konnte.

3.3.3.2 Versuche zur verfahrenstechnischen Optimierung

Zur weiteren Effizienzsteigerung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens wurden zum Abschluss der halbtechnischen Untersuchungen bei interner Zeolithbeladung verschiedene verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen erprobt. Die Versuche erfolgten im diskontinuierlichen Betrieb gemäß Kapitel 3.3.3.1.

Flüssigphase: Die Erprobung von verfahrenstechnischen Maßnahmen zur Optimierung der elektrodialytischen Regeneration unterteilt sich in Versuchsreihen mit Modellabwässern (MA) und Versuchsreihen mit realen Prozessabwässern (PW2). Als Modelllösung wurde eine Ammoniumacetatlösung mit einer NH_4^+ -Konzentration von etwa 1.000 mg/l angesetzt. Als reales Abwasser wurde filtriertes Prozessabwasser (PW2) eingesetzt (vgl. Tabelle 3.2).

Festphase: Die Ionenaustauscherkammer wurde mit PC-Zeolith der Kornfraktionen 125-250 μm und 250-500 μm befüllt.

Versuchsdurchführung: Die Beladung des Festbetts in der Ionenaustauscherkammer erfolgte während den Versuchen zur verfahrenstechnischen Optimierung bei einem Volumenstrom von 10 Bettvolumina pro Stunde (BV/h). Die erste verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahme (VTO1) zielt auf eine Erhöhung der Natriumüberschüsse in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer während der elektrodialytischen Regeneration ab. Dafür wurde in der Anolytkammer die Ausgangskonzentration der Natriumsulfatlösung auf $c_{0,t=0} = 0,3 \text{ mol/l}$ erhöht und der Einfluss auf das Regenerationsverhalten untersucht (vgl. Abbildung 3.1).

Die zweite verfahrenstechnischen Maßnahme (VTO2) konzentriert sich auf die Verringerung des Kammerwiderstandes während der elektrodialytischen Regeneration, durch Installation einer kontinuierlichen Spülung der Zeolithschüttung. Dabei fungierte Trinkwasser als Spüllösung. Die Vorlagemenge betrug 2,0 Liter.

Daran anschließend wurde ein Wechsel des Regenerationsions von Natrium zu Kalium vorgenommen (VTO3), indem während der elektrodialytischen Regeneration die Anolytkammer mit einer Kaliumsulfatlösung ($c_{0,t=0} = 0,1 \text{ mol/l}$) durchströmt wurde (vgl. Abbildung 3.1). Auch hier wurde die Ionenaustauscherschüttung kontinuierlich mit Trinkwasser gespült (Vorlagevolumen: 2,0 Liter).

Die erprobten Maßnahmen zur verfahrenstechnischen Optimierung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Tabelle 3.10 Verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen

	Feedlösung	Sorbens	Maßnahme
VTO1	MA	PC-Zeolith, 250 – 500 μm	- Erhöhung der Ausgangskonzentration der Anolytkammer auf $c_{0,t=0,\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,3 \text{ mol/l}$
VTO2	PW2	PC-Zeolith, 125 – 250 μm	- Kontinuierliche Spülung der Ionenaustauscherkammer
VTO3	PW2	PC-Zeolith, 125 – 250 μm	- Kontinuierliche Spülung der Ionenaustauscherkammer - Regenerationsion: K^+ (Anolytkammer: $c_{0,t=0,\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ mol/l}$)

Versuchsauswertung: Die Versuche zur verfahrenstechnischen Optimierung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens wurden entsprechend der in Kapitel 3.3.3.1 beschriebenen Methode ausgewertet.

3.3.3.3 Versuche bei externer Zeolithbeladung

Mit Blick auf eine großtechnische Umsetzung des Verfahrens wurde abschließend die Machbarkeit einer externen Beladungsstufe von PC-Zeolith geprüft. Erst nach der ausgelagerten

Beladung im Einrührverfahren gemäß Abbildung 3.6 wird der ammoniumbeladene PC-Zeolith nun zur elektrodialytischen Regeneration der Elektrodialyseanlage zugeführt (vgl. Abbildung 3.8).

Flüssigphase: Die Auslagerung der Zeolithbeladung wurde mit filtriertem Prozessabwasser (PW1) erprobt (vgl. Tabelle 3.1). Das Probenvolumen im Sorptionsbehälter betrug 4,5 Liter filtriertes Prozessabwasser (PW1).

Festphase: In den Sorptionsbehälter wurden 350 g PC-Zeolith der Kornfraktion 63-125 µm eingerührt.

Versuchsdurchführung: Die Beladung von PC-Zeolith erfolgte im Sorptionsbehälter bis zur Gleichgewichtseinstellung. Die elektrodialytische Regeneration wurden entsprechend der in Kapitel 3.3.3.1 beschriebenen Methode durchgeführt.

Versuchsauswertung: Vor elektrodialytischer Regeneration wurde der Beladungszustand der Festphase bestimmt. Bei Erreichen des Gleichgewichtes ist die Lösungskonzentration auf c_{eq} abgesunken. Unter der Voraussetzung, dass die aus der Lösung entfernte Menge der am Sorbens angereicherten Menge entspricht, lautet die Massenbilanz:

$$m \cdot q_0 + V_L \cdot c_0 = m \cdot q_{eq} + V_L \cdot c_{eq} \quad (3.2)$$

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

$$q_{eq} = \frac{V_L}{m} \cdot (c_0 - c_{eq}) \quad (3.3)$$

Gleichung 3.3 beschreibt den Endpunkt einer sogenannten Arbeitsgeraden. Diese kennzeichnet den Verlauf der Konzentration in der Lösung und der Beladung des Sorbens während des Sorptionsvorganges. Sie führt mit der Steigung $\frac{V_L}{m}$ vom Ausgangspunkt der Sorption (c_0 ; $q_0 = 0$) zum Gleichgewichtspunkt (c_{eq} ; q_{eq}) der Isotherme.

Die Versuche zur elektrodialytischen Regeneration nach externer Beladung wurden entsprechend der in Kapitel 3.3.3.1 beschriebenen Methode ausgewertet.

3.4 Analytik

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

Dampfdestillation: Die Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs erfolgte nach DIN-38406-5 durch Wasserdampfdestillation. Damit kann Ammonium-Stickstoff in einer Konzentration bis 1.000 mg/l bestimmt werden. Ammonium-Stickstoff wird hierbei als Ammoniak (NH_3) abdestilliert, in einer Vorlage aus Borsäure aufgefangen und maßanalytisch bestimmt. Hierfür stand der Wasserdampf-Destillierapparat Behr S5 mit externem Titrationsmodul Behr TB1 zur Verfügung.

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

Die Bestimmung der Schwermetalle Kupfer, Chrom, Cadmium, Blei und Nickel erfolgte nach DIN-38406-7, DIN-EN-1233, DIN-EN-ISO-5961, DIN-38406-6 und DIN-38406-11 mit einem Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ Perkin Elmer SIMAA 6000. Die Messlösung wird in ein elektrisch aufheizbares Graphitrohr eines im Atomabsorptionsspektrometer eingebauten Graphitrohrfens injiziert und die Extinktion bei entsprechender Wellenlänge gemessen. Die Bestimmung von Zink erfolgte nach DIN-38406-8 mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ Perkin Elmer 1100b.

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

pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit: Die Messung des pH-Wertes erfolgte nach DIN-38404-5 mit einer pH-Messkette vom Typ wtw SenTix 41 mit Gelelektrolyt in Verbindung mit einem pH/mV-Meter vom Typ wtw 330i. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte nach DIN-EN-27888 mit einer Standard-Leitfähigkeitsmesszelle vom Typ wtw TetraCon 325 in Verbindung mit einem Leitfähigkeitsmessgerät vom Typ wtw LF 320.

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

4 Ergebnisse und deren Interpretation

4.1 Elektrodialytische Regeneration bei interner Zeolithbeladung

4.1.1 Grenzstromdichte

Die Elektrodialyse wird üblicherweise spannungskonstant betrieben indem die elektrische Spannung U auf einem eingestellten Niveau gehalten wird. Um eine derartige Betriebsweise ohne Überschreiten der Grenzstromdichte umsetzen zu können, musste diese vorab experimentell bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.3.3). Nach Erreichen der Grenzstromdichte ist die transportierte Menge an Ionen nicht mehr direkt proportional zur Stromstärke. Die Energie des elektrischen Feldes wird dann teilweise für die Wasserspaltung verwendet. Die Ermittlung der Grenzstromdichte erfolgte durch grafische Auswertung von Strom-Spannungsdiagrammen (vgl. Abbildung 2.5(a)). Die grafische Grenzstromdichteerfassung aus gemessenen Strom-Spannungskurven ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die ermittelten Grenzstromdichten wurden mit der Methode nach Cowan und Brown (1959) überprüft (vgl. Abbildung 2.5(b)). Die Erfassung der Grenzstromdichte mit der Methode nach Cowan und Brown (1959) findet sich in Abbildung 4.2. In Tabelle 4.1 sind die mit beiden Methoden ermittelten Grenzstromdichten einander gegenübergestellt.

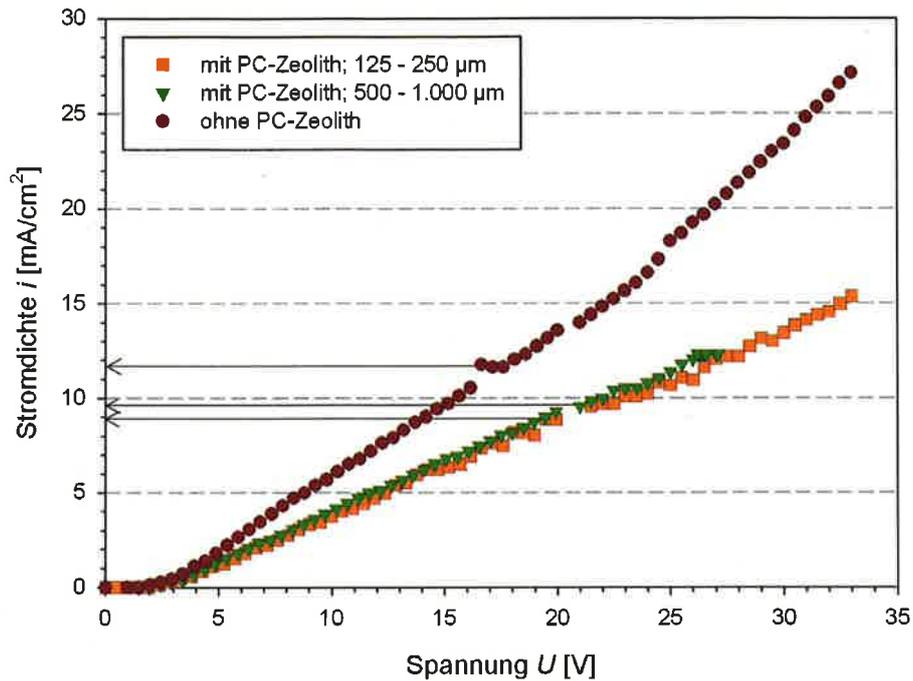


Abbildung 4.1: Grafische Ermittlung der Grenzstromdichte aus gemessenen Strom-Spannungskurven

(ED-Modul: Laborprototyp; 0,03-molare $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung; Überströmungsgeschwindigkeit: v_U ; 0,9 cm/s; weitere Angaben: vgl. Kapitel 3.3.2)

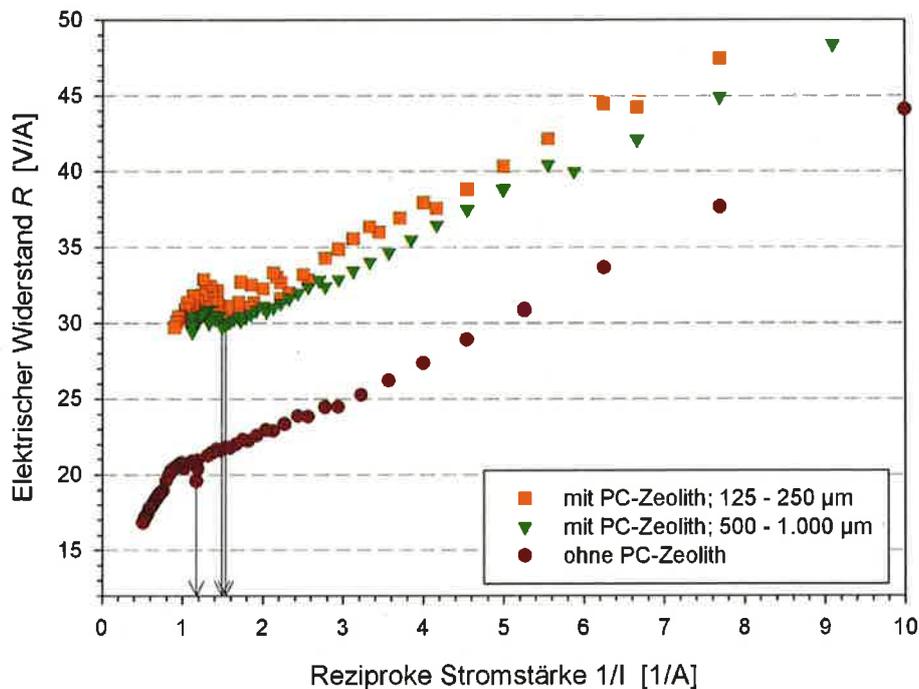


Abbildung 4.2: Grafische Ermittlung der Grenzstromdichte mit der Methode nach Cowan und Brown (1959)

(ED-Modul: Laborprototyp; 0,03-molare $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung; Überströmungsgeschwindigkeit: v_U ; 0,9 cm/s; weitere Angaben: vgl. Kapitel 3.3.2)

Tabelle 4.1 Grafisch ermittelte Grenzstromdichten aus gemessenen Strom-Spannungskurven

Ionenaustauscherkammer	i_{Grenz} aus I - U -Diagramm vgl. Abb. 4.1	i_{Grenz} nach Cowan und Brown (1959) vgl. Abb. 4.2
PC-Zeolith 125 – 250 μm	8,9 mA/cm ²	8,9 mA/cm ²
PC-Zeolith 500 – 1000 μm	9,6 mA/cm ²	9,3 mA/cm ²
ohne Zeolith	11,6 mA/cm ²	11,6 mA/cm ²

(ED-Modul: Laborprototyp; Volumenstrom Q_F : 5,3 – 7,3 BV/h; Ausgangskonz. c_0 : 1.000 mg/l NH_4^+ ; Kornfraktion: 500–1.000 μm ; Filterbetriebszeit t_F : 400 min; Temp.: ~ 21 °C; pH: 7,1)

Ist die mittlere Kammer im Elektrodialysemodul nicht mit PC-Zeolith befüllt, ergibt sich aus der gemessenen Strom-Spannungskurve eine Grenzstromdichte i_{Grenz} von 11,6 mA/cm². Dies entspricht einer Stromstärke von 0,84 A. Der Einsatz von PC-Zeolith in die Ionenaustauscherkammer führt zu etwas niedrigeren Grenzstromdichten in den gemessenen Strom-Spannungskurven. Mit PC-Zeolith der Kornfraktion 500-1.000 μm als Ionenaustauschermaterial in der mittleren Kammer des Elektrodialysemoduls ergibt sich eine Grenzstromdichte i_{Grenz} von 9,6 mA/cm². Dies entspricht einer Stromstärke von 0,69 A. Bei Verwendung einer kleineren Korngröße von 125-250 μm wird die Grenzstromdichte i_{Grenz} bei 8,9 mA/cm² bzw. einer Stromstärke von 0,64 A erreicht. Mit den zwei betrachteten Methoden zur grafischen Ermittlung der Grenzstromdichte werden annähernd gleiche Werte für die Grenzstromdichte erzielt.

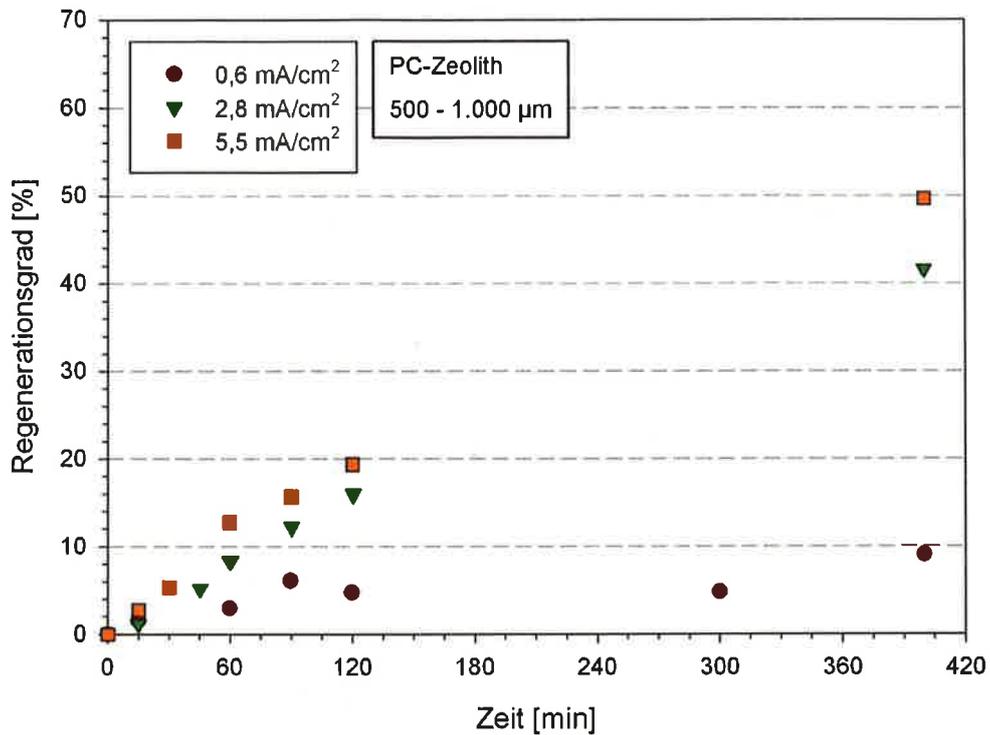
Unter den für die elektrodialytische Regeneration charakteristischen Bedingungen bewirkt das Einbringen von PC-Zeolith in die mittlere Kammer des Elektrodialysemoduls eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes der Versuchszelle. Die Ionen in der Lösung (0,03-molare $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung) haben somit einen stärkeren Einfluss auf den Ladungstransport als die mobilen Gegenionen in PC-Zeolith. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Grenzstromdichte bei Befüllung mit einer kleineren Korngröße und damit einem geringeren Hohlraumvolumen weiter absinkt. Die der Konzentration an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugehörige spezifische Leitfähigkeit beträgt nach Haynes und Lide (2010) bei einer Temperatur von 20 °C 6,8

mS/cm. Die im Vorratsbehälter gemessenen Leitfähigkeiten liegen zwischen 6,3 – 6,7 mS/cm. Kjær und Skou (1990) ermittelten an getrocknetem und unbehandeltem Chabasit deutlich niedrigere Ionenleitfähigkeiten von $10^{-2,5} - 10^{-6}$ mS/cm.

Basierend auf den Ergebnissen zur Grenzstromdichte werden die im Weiteren beschriebenen Versuche mit der Laborprototypanlage bei einer Stromstärke von $I < 0,6$ A und einer resultierenden Stromdichte von $i < 8,3$ mA/cm² durchgeführt.

4.1.2 Einfluss der Stromdichte

Im Anschluss an die Vorversuche zur Grenzstromdichte wurde mit der Laborprototypanlage der Einfluss der Stromdichte auf den Regenerationsgrad untersucht. Hierzu wurde PC-Zeolith der Kornfraktion 500-1.000 µm in die Ionenaustauscherkammer eingesetzt. Zur Beladung wurde die Kammer vorab mit einer Ammoniumacetatlösung ($C_{0,NH_4^+} = 1.000$ mg/l) bis zum Erreichen der maximalen Aufnahmekapazität beaufschlagt. Nach der Beladung wurde die feuchte Schüttung elektrodialytisch regeneriert. Die Versuche wurden bei mittleren Stromdichten von 0,6 mA/cm², 2,8 mA/cm² und 5,5 mA/cm² durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen. Aufgetragen ist der experimentell ermittelte zeitliche Verlauf der Regeneration.



(a) Regenerationsgrad

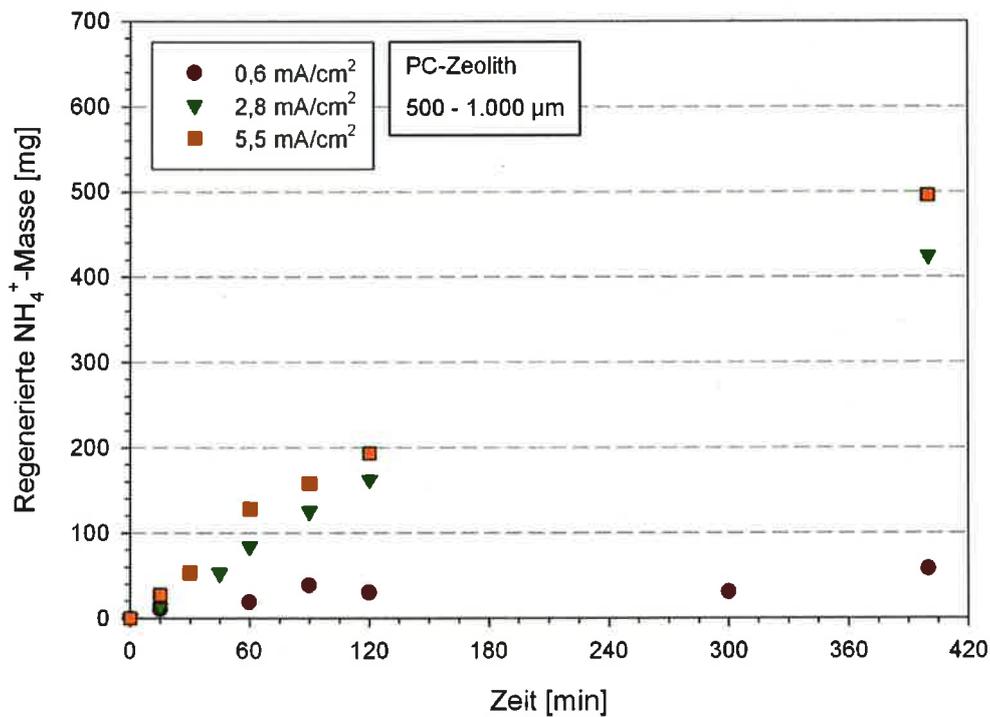
(b) Regenerierte NH₄⁺-Masse

Abbildung 4.3: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration bei unterschiedlicher Stromdichte

(ED-Modul: Laborprototyp; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 0,9 cm/s; Kornfraktion: 500–1:000 μm ; Mittlere Stromstärke I : 0,04 A; 0,21 A bzw. 0,40 A)

Eine Erhöhung der Stromdichte bewirkt einen Anstieg des Wirkungsgrades der elektrodialytischen Regeneration. Bei einer mittleren Stromdichte von $5,5 \text{ mA/cm}^2$ wird nach einer Dialysezeit von 400 min ein Regenerationsgrad von 50 % erreicht. Dies entspricht einer transportierten Fracht an Ammonium von 496 mg NH_4^+ in den Konzentratkreislauf. Bei einer mittleren Stromdichte von $2,8 \text{ mA/cm}^2$ beträgt nach gleicher Dialysezeit der Regenerationsgrad 42% und die regenerierte Ammoniummasse 424 mg NH_4^+ . Bei einer niedrigen Stromdichte von $0,6 \text{ mA/cm}^2$ werden lediglich 58 mg NH_4^+ in den Konzentratkreislauf transportiert und ein Regenerationsgrad von 9% erreicht.

Der Ionentransport in Richtung des elektrischen Feldes nimmt mit Erhöhung der Stromdichte zu. Das heißt, je größer die aufgebrachte Stromstärke ist, desto höher ist die Anzahl der Ionen, die in die Ionenaustauscherkammer bzw. heraus transportiert werden können. Die Untersuchungen von Morck (2011) zum Regenerationsverhalten ammoniumbeladener PC-Zeolithe zeigen, dass für einen ausreichenden Wirkungsgrad der Regeneration ein Überschuss an Natriumionen benötigt wird. Gleiches gilt für die elektrodialytische Regeneration ammoniumbeladener PC-Zeolithe im modifizierten Elektrodialysemodul. Je höher also die Stromdichte ist, umso größer sind durch den erhöhten Ionentransport auch die Natriumüberschüsse in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer. Dies führt zu der beobachteten Erhöhung der Regenerationsgrade bei ansteigender Stromdichte.

Zu Beginn der elektrodialytischen Regeneration ist der PC-Zeolith in der Ionenaustauscherkammer nahezu vollständig mit Ammonium beladen. Im Verlauf der Regeneration steigt die Konzentration an Natrium im Austauscher. Die Ammoniumkationen besitzen eine etwas höhere Ionenbeweglichkeit als die Natriumkationen (vgl. Tabelle 4.2). Die Geschwindigkeit des Austausches wird dabei von der Ionenbeweglichkeit des langsameren Na^+ -Ions bestimmt. Johann (1992) konnte mit zunehmender Stromdichte eine ansteigende Porenkonvektion im Austauscher nachweisen. Der durch Reibung der wandernden Ionen an der Porenflüssigkeit erzeugte Konvektionsstrom bewegt sich dabei in Richtung der Gegenionenbewegung (Kuppinger, 1997). Die bei höherer Stromdichte zunehmende Porenkonvektionsgeschwindigkeit steigert die Gesamtleitfähigkeit des Austauschers in der Ionenaustauscherkammer, wodurch vor allem die langsamere am Austausch beteiligte Ionensorte begünstigt wird. Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass bei der elektrodialytischen Regeneration ammoniumbeladener PC-Zeolithe mit Na^+ -Ionen höhere Stromdichten eine schnellere Regeneration und damit höhere Regenerationsgrade bewirken.

Tabelle 4.2 Beweglichkeit der betrachteten Ionen bei unendlicher Verdünnung für 25°C

Ion	molare Ionengrenzleitfähigkeit λ_0^\pm	Ionenbeweglichkeit u_0^\pm
NH_4^+	$73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$7,62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Na^+	$50,08 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$5,19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
K^+	$73,48 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$7,62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	$80,00 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	$8,29 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

(Zahlenwerte für λ_0^\pm nach Haynes und Lide, 2010)

4.1.3 Einfluss der Sorbenskorngroße

Nach den orientierenden Versuchen in Kapitel 4.1.1 und Kapitel 4.1.2 wurde im Folgenden der Einfluss der Sorbenskorngroße auf die elektrodialytische Regeneration in der halbtechnischen Versuchsanlage untersucht. Hierzu wurde die Ionenaustauscherkammer mit PC-Zeolith der Kornfraktionen 125-250 μm , 250-500 μm und 1,0-1,2 mm befüllt. Zur Beladung wurde die Kammer zunächst vorab mit Modellabwasser (MA: Ammoniumacetatlösung; $c_{0,\text{NH}_4^+} = 1.000 \text{ mg/l}$) bzw. mit Prozessabwasser (PW1; PW2) bis zum Erreichen der maximalen Aufnahmekapazität beaufschlagt. Nach der Beladung wurde die feuchte Schüttung elektrodialytisch regeneriert. Abbildung 4.4 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen zur elektrodialytischen Regeneration von unterschiedlichen Sorbenskorngroßen von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith. Aufgetragen ist die experimentell ermittelte Masse an regeneriertem Ammonium in Abhängigkeit der Dialysezeit.

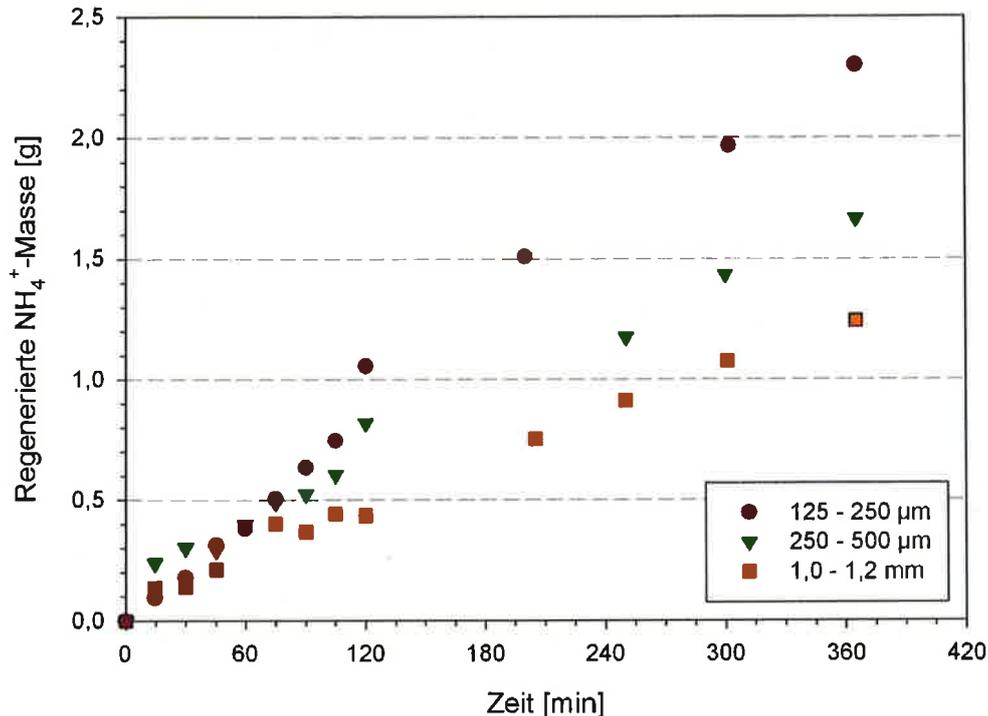


Abbildung 4.4: Gemessener zeitlicher Verlauf der regenerierten Ammoniummasse bei elektrodialytischer Regeneration von unterschiedlichen Sorbenskorngößen von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,4 – 0,7 A; Mittlere Stromdichte i : 2,1 – 3,6 mA/cm²)

Die in den Konzentratstrom migrierende Menge an Ammonium hängt entscheidend von der in der Ionenaustauscherkammer eingesetzten Sorbenskorngöße von PC-Zeolith ab. Mit kleineren Sorbenskörnern steigt die überführte Masse an Ammonium in den Konzentratkreislauf. Bei einem Einsatz der Kornfraktion 125-250 µm werden in 365 min insgesamt 2,3 g NH₄⁺ in den Konzentratkreislauf überführt. Bei einer Befüllung mit der Kornfraktion 250-500 µm beträgt die regenerierte Ammoniummasse nach gleicher Dialysezeit etwa 1,7 g NH₄⁺. Bei großen Sorbenskörnern in der Ionenaustauscherkammer (1,0-1,2 mm) werden in 365 min noch 1,2 g NH₄⁺ in den Konzentratkreislauf transportiert. Die hierbei erreichten Regenerationsgrade liegen zwischen 25 und 35% (Kornfraktion: 1,0-1,2 mm).

Die Menge an regeneriertem Ammonium ist folglich abhängig vom Beladungszustand der PC-Zeolithe vor elektrodialytischer Regeneration. Die im Konzentratkreislauf erreichte Aufkonzentrierung des Ammoniums ist bei einer Anfangsbeladung von 123,7 meq/100g (125-250 µm) um etwa 35% höher als bei einer Anfangsbeladung von 100,3 meq/100g (250-500 µm) und um über 90% höher als bei einer Anfangsbeladung von 71,7 meq/100g (1,0-1,2 mm).

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

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

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

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

In Abbildung 4.5 ist der experimentell ermittelte Verlauf der Stromausbeute als Funktion des Beladungsgrades aufgetragen. Der Beladungsgrad beschreibt das Verhältnis aus mittlerer Restbeladung $q_{mittel,i}$ und mittlerer Anfangsbeladung $q_{mittel,0}$. Die höhere Aufkonzentrierung des Ammoniums bei kleineren Sorbenskörnern spiegelt sich in höheren Stromausbeuten wider. Die Ammoniumionen befinden sich zunächst vollständig auf dem Austauscherelement. Mit Beginn der elektrodialytischen Regeneration findet unter anderem ein Ionenaustausch von NH_4^+ gegen Na^+ über die Flüssigphase statt. Die in Lösung gehenden Ammoniumionen bewirken dort einen höheren Stromtransport als vorher in der Festphase, wodurch die Stromausbeute für einen Beladungsgrad von 0,9 – 1,0 mit zunehmendem Regenerationsgrad zunächst ansteigt. Mit Dauer der elektrodialytischen Regeneration steigt die Konzentration an Natrium in der Flüssig- und Festphase der feuchten Schüttung. Die Na^+ -Ionen übernehmen dadurch einen zunehmenden Anteil am Gesamtstromtransport. Ab einem Beladungsgrad von 0,9 sinkt folglich die Stromausbeute mit abnehmender Ammoniumbeladung bzw. zunehmendem Regenerationsgrad.

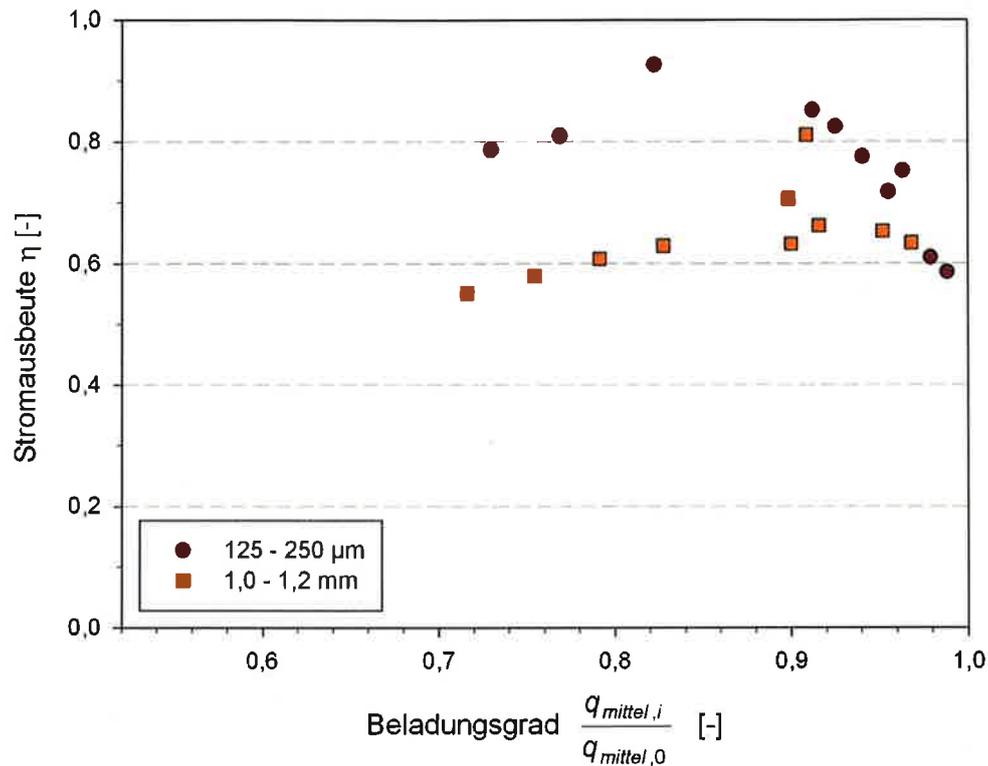


Abbildung 4.5: Gemessener Verlauf der Stromausbeute als Funktion des Beladungsgrades bei unterschiedlicher SorbenskorngroÙe von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,4 – 0,7 A; Mittlere Stromdichte i : 2,1 – 3,6 mA/cm²)

Der mit kleineren Sorbenskörnern zunehmende Anteil des Ammoniums am Stromtransport zeigt sich im Konzentratstrom nicht nur in einer höheren Aufkonzentrierung, sondern auch in einem deutlich geringerem Durchbruch von Natriumionen. Abbildung 4.6 zeigt die transportierte Fracht an Natrium in den Konzentratkreislauf in Abhängigkeit der Dialysezeit für unterschiedliche Korngrößen von PC-Zeolith. Der sehr hohe Durchbruch von Natrium mit der Kornfraktion 1,0 – 1,2 mm kann durch eine erhöhte Kanalbildung über die Flüssigphase der feuchten Schüttung erklärt werden. Durch die Kanalbildung aus Na⁺-Ionen sinkt die Stromausbeute und der Regenerationsgrad steigt langsamer.

Die Erkenntnisse aus den Versuchsreihen zur elektrodialytischen Regeneration von vorab mit definierten Modelllösungen ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith lassen sich somit folgendermaßen zusammenfassen:

Bei der elektrodialytischen Regeneration ammoniumbeladener PC-Zeolithe sind möglichst hohe Stromausbeuten anzustreben und zu realisieren. Damit werden höhere Wirkungsgrade

der Regeneration erzielt und eine bessere Produktqualität im Konzentratstrom wird gewährleistet.

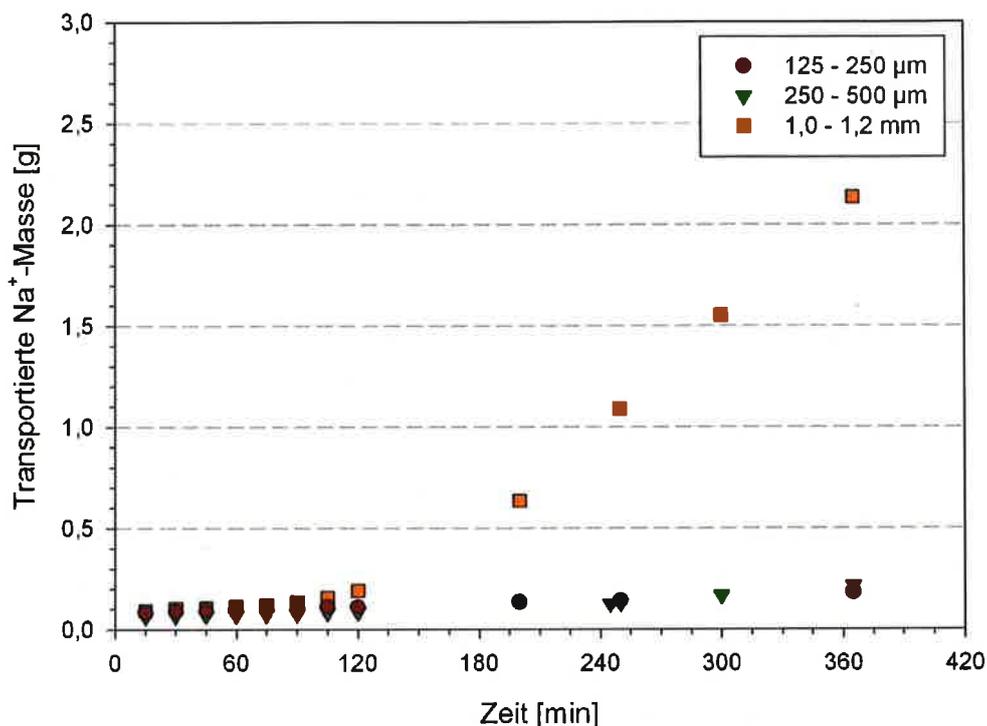


Abbildung 4.6: Gemessener zeitlicher Verlauf der in den Konzentratstrom transportierten Natriummasse bei elektrodialytischer Regeneration von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachten PC-Zeolithen

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,4 – 0,7 A; Mittlere Stromdichte i : 2,1 – 3,6 mA/cm²)

Die erarbeiteten Zusammenhänge zwischen Sorbenskorngöße und Wirkungsgrad der elektrodialytischen Regeneration von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith bestätigen sich an PC-Zeolithen, die vorab mit filtriertem Prozessabwasser beaufschlagt wurden. Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen zur elektrodialytischen Regeneration von unterschiedlichen Sorbenskorngößen von mit Prozessabwasser (PW1; PW2) ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith. Aufgetragen ist auch hier die experimentell ermittelte Masse an regeneriertem Ammonium in Abhängigkeit der Dialysezeit.

Die bei der elektrodialytischen Regeneration ermittelten regenerierten Ammoniummassen sind bei PC-Zeolithen, die vorab mit filtriertem Prozessabwasser PW2 beladen wurden, höher als bei PC-Zeolithen, die im Vorfeld mit filtriertem Prozessabwasser PW1 beaufschlagt wurden. Bei einem Einsatz der Kornfraktion 125-250 µm werden mit PW2 in 365 min insgesamt 2,2 g NH₄⁺ in den Konzentratkreislauf überführt. Bei einer Befüllung mit der Kornfraktion

250-500 μm beträgt die regenerierte Ammoniummasse nach gleicher Dialysezeit etwa 1,7 g NH_4^+ . Mit PW1 werden in 365 min noch 1,3 g NH_4^+ (125-250 μm) bzw. 1,1 g NH_4^+ (250-500 μm) in den Konzentratkreislauf transportiert. Die hierbei erreichten Regenerationsgrade liegen zwischen 32 und 41%. Auch mit Prozessabwasser steigt also bei kleineren Sorbenskörnern die in den Konzentratkreislauf der elektrodialytischen Regenerationsanlage überführte Masse an Ammonium. Auf den Einfluss der Abwasserzusammensetzung wird detailliert im nächsten Kapitel eingegangen.

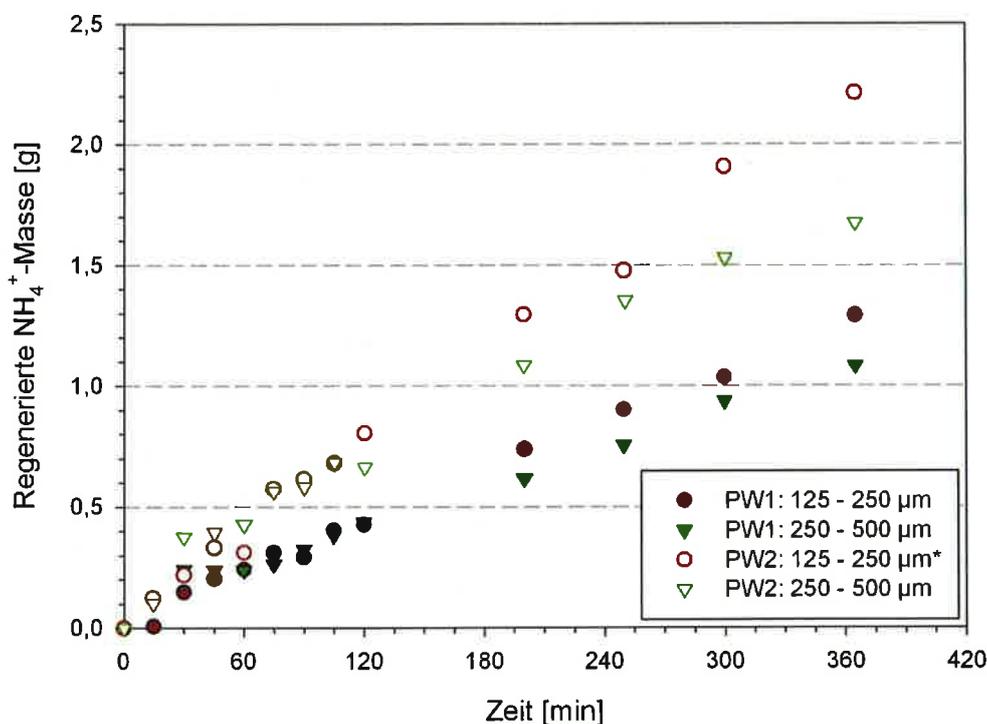


Abbildung 4.7: Gemessener zeitlicher Verlauf der regenerierten Ammoniummasse bei elektrodialytischer Regeneration von unterschiedlichen Sorbenskorngößen von mit Prozessabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,3 – 0,9 A; Mittlere Stromdichte i : 1,6 – 4,7 mA/cm²; *mit VTO2, vgl. Kapitel 0)

4.1.4 Einfluss der Prozessabwasserzusammensetzung

Um den Einfluss der Prozessabwasserzusammensetzung auf die elektrodialytische Regeneration beschreiben zu können, wurden detaillierte Versuchsreihen mit PC-Zeolithen durchgeführt, die im Vorfeld mit filtriertem Prozessabwasser (PW1; PW2) beaufschlagt wurden. Hierzu wurde die Ionenaustauscherkammer mit PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 μm bzw. 250-500 μm befüllt. Vor der Beaufschlagung mit Prozessabwasser wurde der Austauscher mit einer 1-molaren NaCl-Lösung vorbehandelt. Somit ist zu Beginn der Beaufschlagung der

PC-Zeolith nahezu vollständig mit Natrium beladen. Dies ermöglicht eine einfache Bestimmung der Anfangsbeladungen vor der elektrodialytischen Regeneration. Nach der Beladung mit Prozessabwasser wurde die feuchte Schüttung elektrodialytisch regeneriert, wobei in bestimmten Zeitabständen im Vorlagebehälter des Konzentratkreislaufs neben den Kationen Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium die Schwermetalle Blei, Kupfer, Zink und Cadmium gemessen wurden. So konnte der Regenerationsgrad der feuchten Schüttung charakterisiert und die Produktqualität im Konzentratstrom überprüft werden.

Abbildung 4.8, Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Prozessabwasserbeschaffenheit auf die elektrodialytische Regeneration. Aufgetragen sind die regenerierten Mengen für Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in meq/100g in Abhängigkeit der Dialysezeit.

Wird der PC-Zeolith in der Ionenaustauscherkammer vor der elektrodialytischen Regeneration mit filtriertem Prozessabwasser (PW1; PW2) ins Gleichgewicht gebracht, werden neben Ammonium weitere Kationen in das System eingebracht. Im Vergleich zum Einzelstoffsystem

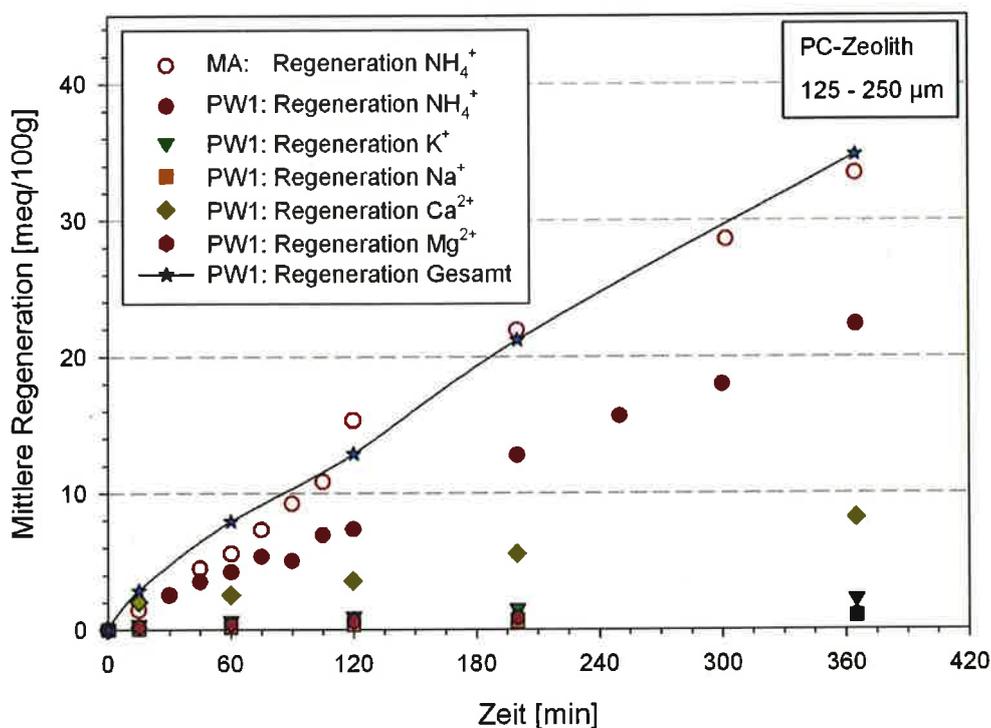


Abbildung 4.8: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW1 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 µm

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,7 – 0,9 A; Mittlere Stromdichte i : 3,6 – 4,7 mA/cm²)

„Modellabwasser“ vermindert sich im Mehrstoffsystem „Prozessabwasser“ vor der elektrodialytischen Regeneration entsprechend der Beladungsanteil von Ammonium im Festbett der Ionenaustauscherkammer.

Die bei der elektrodialytischen Regeneration von vorab mit filtriertem Prozessabwasser beladenem PC-Zeolith ermittelte regenerierte Gesamtmenge in meq/100g schließt die regenerierten Mengen der Kationen Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium ein. Die summierten mittleren Regenerationen erreichen mit Prozessabwasser (PW1; PW2) die regenerierten Mengen für Ammonium bei elektrodialytischer Regeneration von mit Modellabwasser (MA) ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith (vgl. Abbildung 4.8; Abbildung 4.9; Abbildung 4.10). Da im Mehrstoffsystem Prozessabwasser neben Ammonium nun weitere Kationen elektrodialytisch ausgetauscht werden, sinkt entsprechend die überführte Masse an Ammonium in den Konzentratstrom.

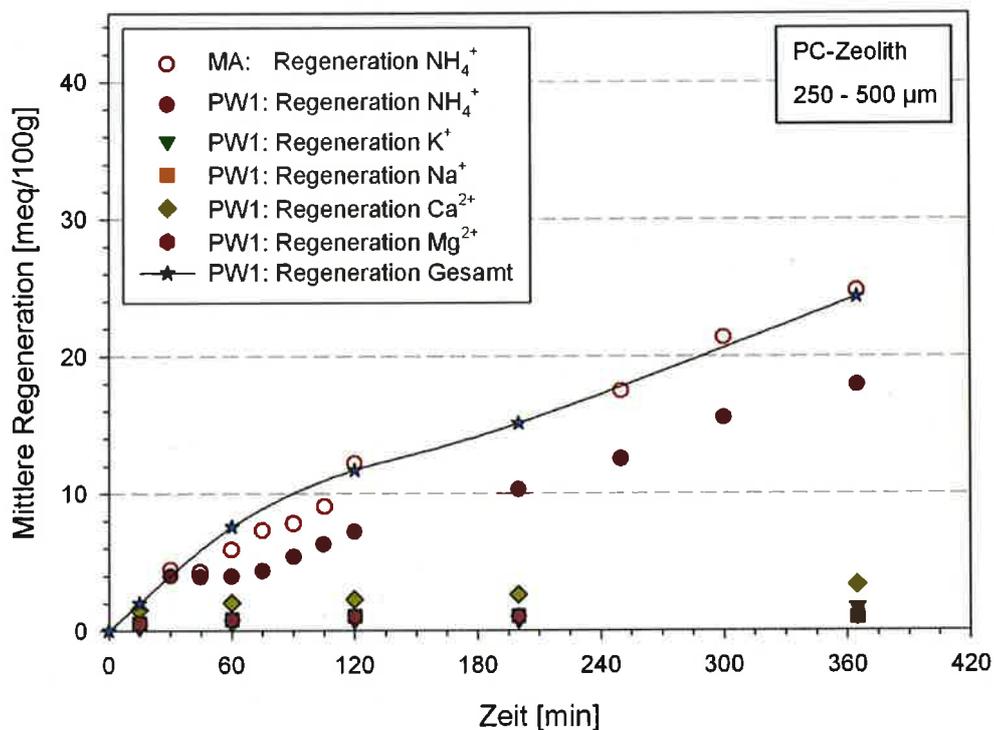


Abbildung 4.9: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW1 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 250-500 µm

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,3 – 0,4 A; Mittlere Stromdichte i : 1,6 – 2,1 mA/cm²)

Nach einer Dialysezeit von 365 min werden bezüglich Ammonium mittlere Regenerationswerte von 22,3 meq/100g (PW1; 125-250 μm), 17,9 meq/100g (PW1; 250-500 μm) und 23,4 meq/100g (PW2; 250-500 μm) erreicht. Die hierbei erreichten Regenerationsgrade bezüglich Ammonium liegen zwischen 32 und 41%. Im Einzelstoffsystem Modellabwasser beträgt die mittlere Regeneration für Ammonium nach gleicher Dialysezeit 33,4 meq/100g (MA; 125-250 μm) bzw. 24,8 meq/100g (MA; 250-500 μm) (vgl. Abbildung 4.8, Abbildung 4.9; Abbildung 4.10).

Bei der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith wird somit bezüglich Ammonium eine höhere mittlere Regeneration beobachtet. Annähernd werden hier die Regenerationswerte des Einzelstoffsystems Modellabwasser erreicht. Die mit PW2 höhere Regenerierwirkung bezüglich Ammonium beruht auf den höheren Konzentrationen an Ammoniumstickstoff im Rohprozessabwasser. Im Prozessabwasser PW2 liegen die gemessenen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen deutlich über 1,0 g/l, teilweise sogar bei annähernd 2,0 g/l. Im Prozessabwasser PW1 werden Ammoniumwerte von

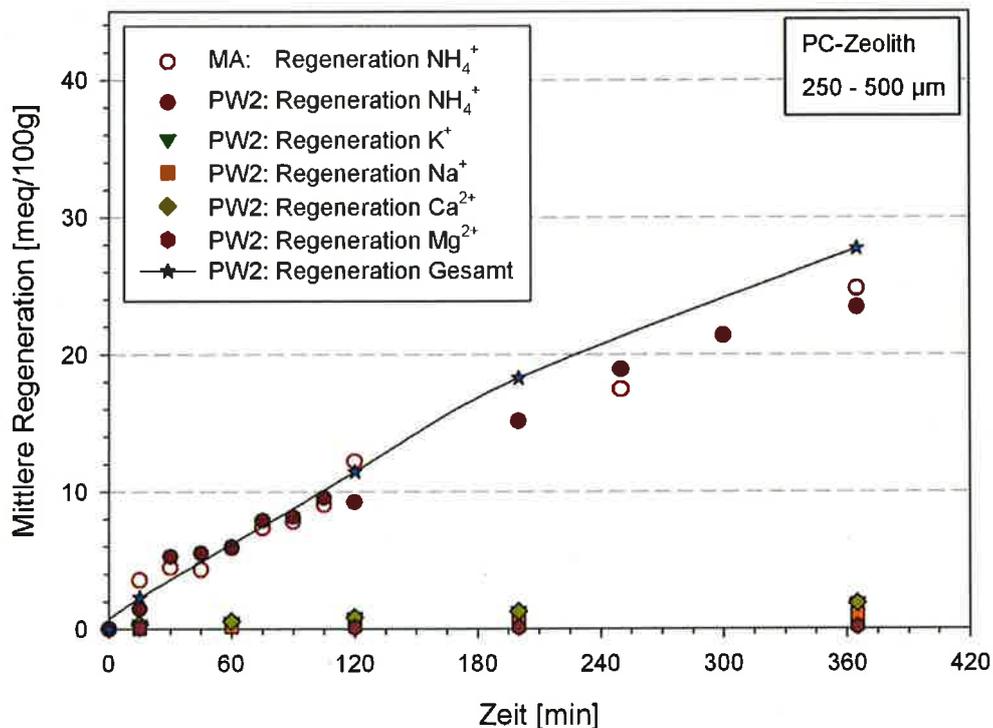


Abbildung 4.10: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 250-500 μm

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,4 – 0,5 A; Mittlere Stromdichte i : 2,1 – 2,6 mA/cm^2)

<1,0 g/l gemessen (vgl. Tabelle 3.1; Tabelle 3.2). Der im Prozessabwasser PW2 resultierende höhere, äquivalente Überschuss von Ammonium gegenüber seinen Konkurrenzkationen führt zu höheren Ammoniumbelastungen von PC-Zeolith. Eine höhere Anfangsbelastung bezüglich Ammonium vor der elektrodialytischen Regeneration hat die beobachtete höhere mittlere Regeneration von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith zur Folge.

Die regenerierten Mengen der Kationen Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium liegen deutlich unter der regenerierten Menge für Ammonium. Nach 365 min werden für die vier Kationen mittlere Regenerationswerte von jeweils 1,0 – 8,1 meq/100g (PW1; 125-250 µm), 0,5 – 3,3 meq/100g (PW1; 250-500 µm) und 0,1 – 1,9 meq/100g (PW2; 125-250 µm) ermittelt. Die Natriumionen im Konzentrat stammen jedoch nur zu einem Teil von mit Natrium belegten Kationenplätzen des PC-Zeoliths. Der andere Teil der in den Konzentratstrom transportierten Natriummasse gelangt über einen Durchbruch durch die Ionenaustauscherkammer aus dem Diluatstrom auf die Konzentratseite. Den mittleren Regenerationswerten bezüglich Natrium in Abbildung 4.8, Abbildung 4.9, Abbildung 4.10 liegt der von Morck (2011) abgeschätzte Mehreintrag an Natrium durch Prozessabwasser von etwa 1,0 meq/100g zugrunde.

Im Vergleich zur von Morck (2011) beobachteten Regeneration im Filterbetrieb zeigt die elektrodialytische Regeneration ammoniumbelasteter PC-Zeolithe grundsätzlich eine deutlich veränderte Kinetik. Im Filterbetrieb (PC-Zeolith; 125-250 µm; PW1) stellt sich bei der Regeneration mit NaCl (1 mol/l) nach einer Laufzeit von 165 min ($Q_F = 3$ BV/h) ein Gleichgewicht im Filter ein. Die mittlere Regeneration bezüglich Ammonium beträgt dabei 39,1 meq/100g (Morck, 2011). Bei der elektrodialytischen Regeneration ist auch nach einer Dialysezeit von 365 min keine Gleichgewichtseinstellung zu beobachten. Dementsprechend wird für Ammonium mit 22,3 meq/100g (PW1; 125-250 µm) ein niedriger Regenerationswert erreicht.

Bei der Regeneration im Filterbetrieb gelangen die Regenerationsionen mit dem Flüssigkeitsstrom in das Festbettsystem. Bei der elektrodialytischen Regeneration hingegen wandern die Regenerationsionen unter der treibenden Kraft des elektrischen Feldes aus der Anolytkammer in die Ionenaustauscherkammer. Die transportierte Menge an Ionen korreliert dabei direkt mit der Stromdichte. Auf der Basis der Ergebnisse zur elektrodialytischen Regeneration der feuchten PC-Zeolith-Schüttung ist anzunehmen, dass die Stromdichte im Elektrodialysemodul im Vergleich zur Regeneration mit NaCl (1 mol/l) im Filterbetrieb einen kleineren Natriumüberschuss in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer bewirkt. Dies

würde den niedrigeren Wirkungsgrad der elektrodialytischen Regeneration begründen. Zur weiteren Effizienzsteigerung des Hybridverfahrens aus Ionenaustausch und Elektrodialyse wird daher ein höherer Überschuss an Natriumionen in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer und folglich eine höhere Stromdichte benötigt. Die später aufgeführten verfahrenstechnischen Optimierungsverfahren knüpfen an diesem Punkt an und haben einen geringeren Spannungsabfall über die Ionenaustauscherkammer zum Ziel.

4.1.5 Wiederbeladung elektrodialytisch regenerierter Austauscher

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

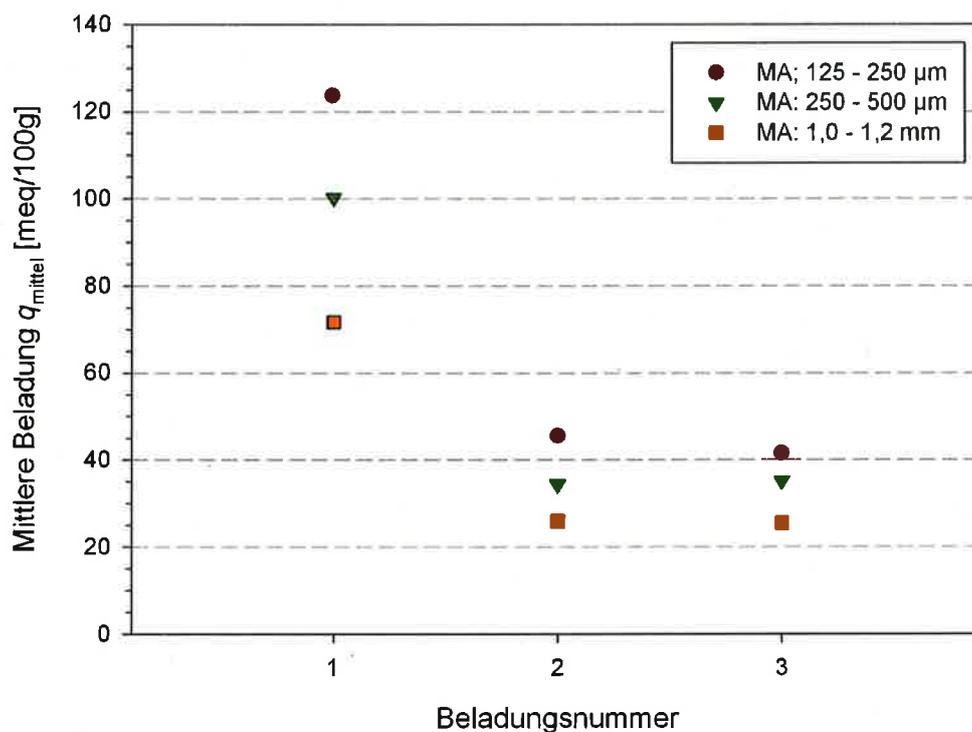


Abbildung 4.11: Mittlere Beladungswerte von Ammonium an PC-Zeolith in der Ionenaustauscherkammer der halbtechnischen Versuchsanlage als Funktion der Beladungsnummer

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Volumenstrom Q_F : 9,4 – 11,9 BV/h; Ausgangskonz. c_0 : 1.000 mg/l NH_4^+ ; Filterbetriebszeit t_F : 280 min; Temp.: ~ 21 °C; pH: 7,1)

Bis zur zweiten Beladung ist für die Kornfraktionen 125-250 μm , 250-500 μm und 1,0-1,2 mm eine signifikante Abnahme der Beladungswerte zu verzeichnen (vgl. Abbildung 4.11). Dies ist auf die nicht vollständige Regeneration im modifizierten Elektrodialysemodul zurückzuführen. Ab der zweiten Beladung ist bis zur dritten Beladung keine weitere Abnahme des Sorptionsvermögens von PC-Zeolith in der Ionenaustauscherkammer mehr festzustellen, da sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Austauscher im periodischen Wechsel mit einer elektrodialytischen Regeneration eingesetzt werden kann.

4.2 Verfahrenstechnische Optimierung

Bei den Untersuchungen zur Regenerierbarkeit von PC-Zeolithen im elektrischen Feld wird der Ionenaustauscher innerhalb des modifizierten Elektrodialysemoduls als feuchte Schüttung elektrodialytisch regeneriert. Dafür wird die Ionenaustauscherschüttung vorab mit Trinkwasser gesättigt, womit eine elektrische Leitfähigkeit im Hohlraumvolumen der Ionenaustauscherkammer hergestellt ist. Die hierbei erreichten Regenerationsgrade liegen zwischen 25 und 41%. Als limitierender Faktor des elektrodialytischen Regenerationserfolges kann die Stromdichte identifiziert werden. Je höher die Stromdichte ist, desto größer sind die Natriumüberschüsse in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer und desto größer ist der Wirkungsgrad der Regeneration.

Zur weiteren Effizienzsteigerung des untersuchten Kombinationsverfahrens aus Ionenaustausch und Elektrodialyse stehen daher Maßnahmen im Vordergrund, die bei Erfolg einen geringeren Spannungsabfall über die Ionenaustauscherkammer bzw. höhere Natriumüberschüsse in der Ionenaustauscherkammer bewirken (vgl. Kapitel 3.3.3.2).

Abbildung 4.12 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen bei erhöhter Natriumkonzentration in der Anolytkammer (VTO1). Über die Dialysezeit sind der Beladungsgrad von PC-Zeolith und die in den Konzentratkreislauf transportierte Fracht an Natrium aufgetragen. Als Vergleichsversuch ist das Regenerationsverhalten ohne VTO1 dargestellt.

Eine höhere Konzentration an Regenerationsionen (Na^+) in der Anolytkammer bewirkt keinen merklichen Beitrag zum Anstieg des Wirkungsgrades der elektrodialytischen Regeneration. Der Beladungsgrad, das Verhältnis aus mittlerer Restbeladung $q_{\text{mittel},i}$ und mittlerer Anfangsbeladung $q_{\text{mittel},0}$, beträgt nach einer Dialysezeit von 365 min mit VTO1 0,74. Im Referenzversuch wird nach gleicher Dialysezeit ein Beladungsgrad von 0,75 erreicht. Der Durch-

bruch von Natriumionen in den Konzentratkreislauf fällt dagegen mit VTO1 (176 mg Na⁺ nach 365 min) etwas niedriger als im Vergleichsversuch (214 mg Na⁺ nach 365 min) aus.

Der Zellwiderstand des modifizierten Elektrodialysemoduls wird demnach durch den Widerstand der Ionenaustauscherkammer bestimmt. Eine Erhöhung der Natriumkonzentration in der Analytkammer (VTO1) sorgt somit nicht für eine Verringerung des Zellwiderstandes und infolgedessen auch nicht für höhere Natriumüberschüsse in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer bzw. nicht für höhere Wirkungsgrade der elektrodialytischen Regeneration.

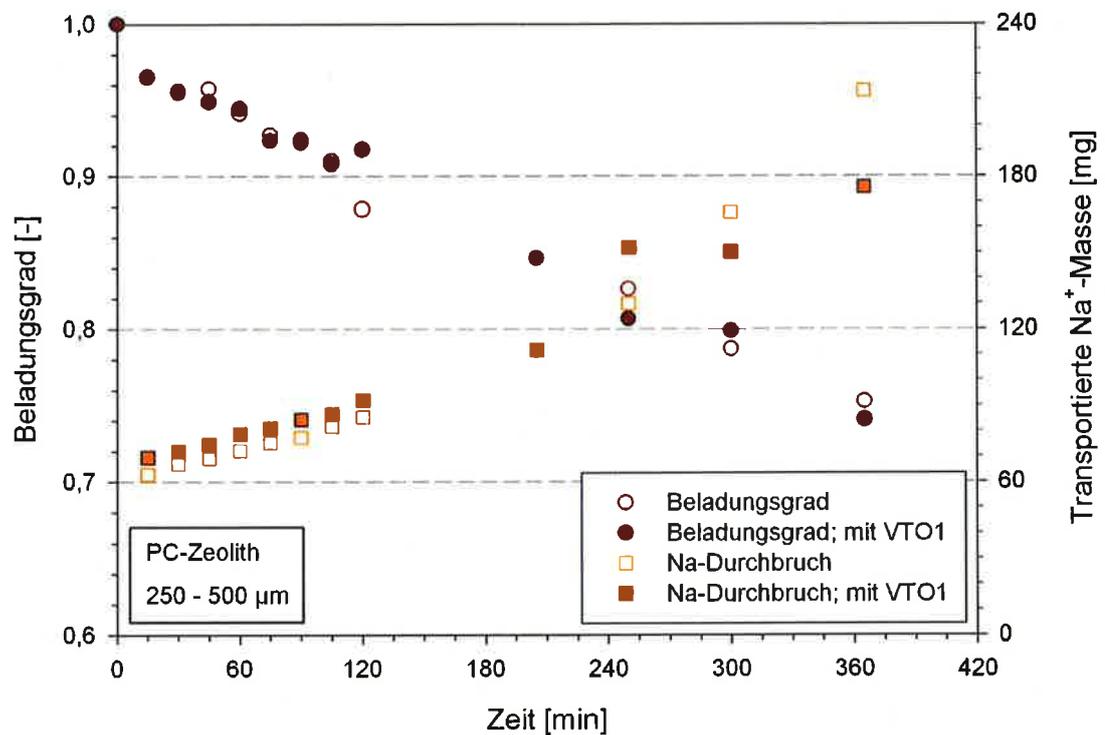


Abbildung 4.12: Gemessener zeitlicher Verlauf des Beladungsgrades und der in den Konzentratstrom transportierten Natriummasse bei elektrodialytischer Regeneration von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 250-500 µm; mit bzw. ohne VTO1 (vgl. Kapitel 3.3.3.2)

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,3 – 0,6 A; Mittlere Stromdichte i : 1,6 – 3,1 mA/cm²)

Die zweite verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahme (VTO2) zielt auf eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der die Zeolithkörner umgebenden Flüssigphase ab. Geprüft wurde, ob mittels kontinuierlicher Trinkwasserspülung der Zeolithschüttung während der elektrodialytischen Regeneration der Kammerwiderstand verringert und ein besserer Wirkungsgrad erzielt werden kann (vgl. Kapitel 3.3.3.2). Das Ergebnis der Untersuchungen bei kontinuierlich gespültem, von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem, PC-

Zeolith ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Aufgetragen sind die regenerierten Mengen für Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in meq/100g in Abhängigkeit der Dialysezeit. Die dargestellte Gesamtregenerationsmenge in meq/100g umfasst die regenerierten Mengen dieser fünf Kationen.

Wird PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 μm während der elektrodialytischen Regeneration kontinuierlich in der Ionenaustauscherkammer mit Trinkwasser gespült, steigen die summierten Regenerationen nach einer Dialysezeit von 365 min auf einen Gesamtwert von 50 meq/100g an. Die dabei nach 365 min im Mehrstoffsystem PW2 erzielten Regenerationswerte bezüglich Ammonium liegen mit 37,1 meq/100g sogar etwas über denen im Einzelstoffsystem MA (33,4 meq/100g nach 365 min). Der im dargestellten Beispiel mit VTO2 erreichte Regenerationsgrad liegt bezüglich Ammonium bei 77% und damit deutlich über denen ohne Spülung (vgl. Kapitel 4.1.4).

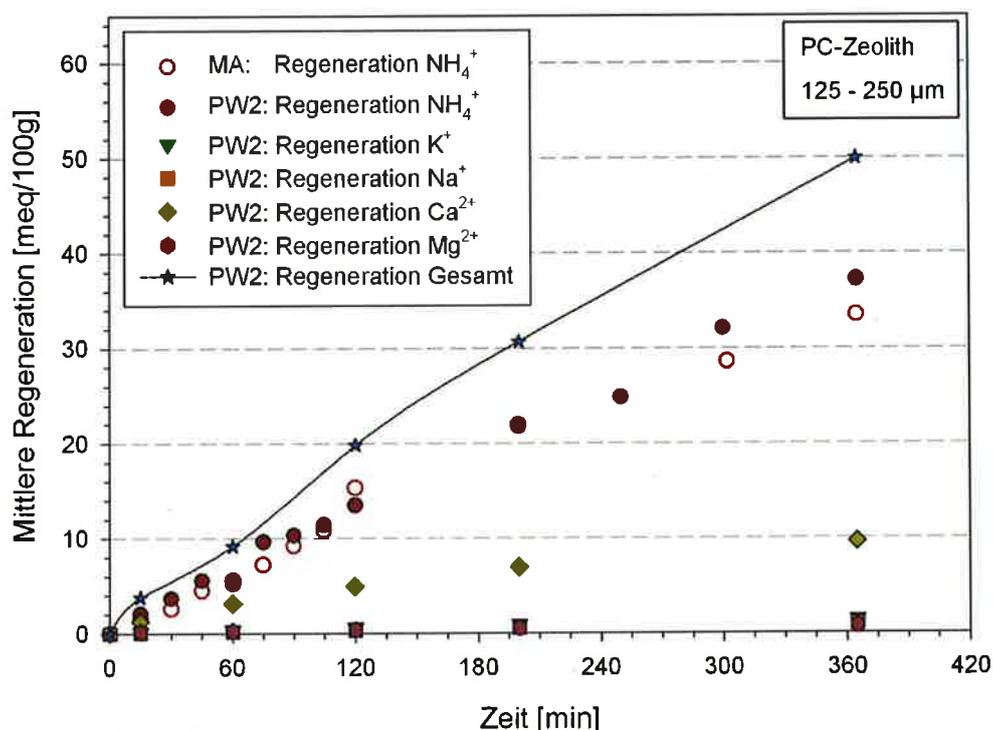


Abbildung 4.13: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 μm ; mit VTO2 (vgl. Kapitel 3.3.3.2)

(ED-Modul: halbertechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,6 – 0,8 A; Mittlere Stromdichte i : 3,1 – 4,2 mA/cm²)

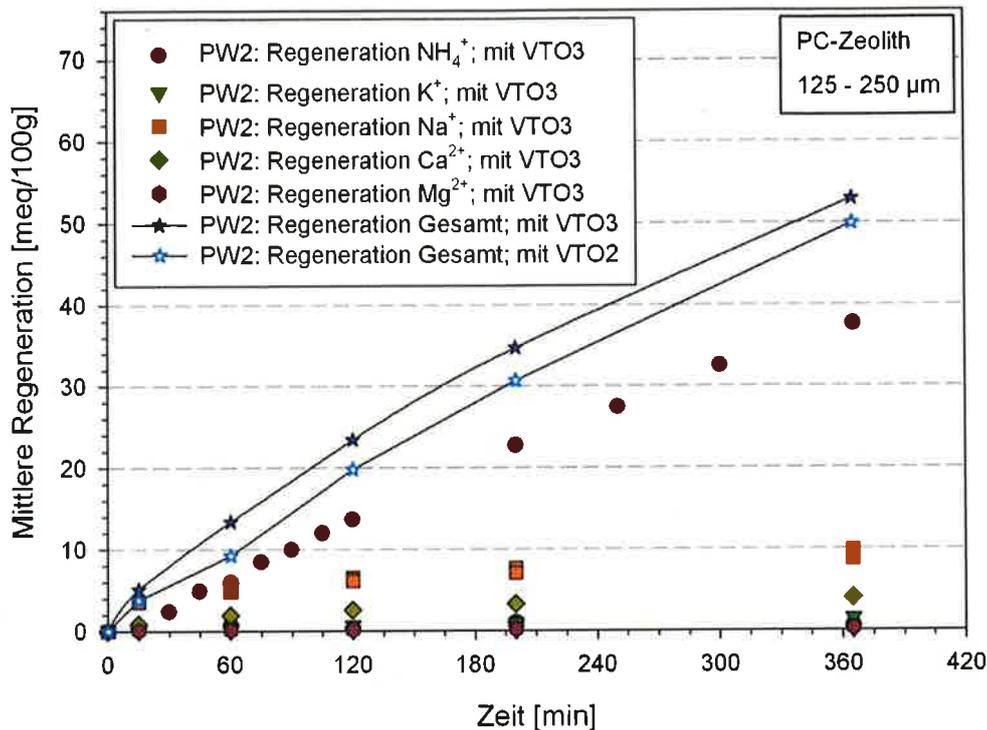
Folglich ist mit einer kontinuierlichen Trinkwasserspülung der Zeolithschüttung eine deutliche Effizienzsteigerung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens zu beobachten. Dies

lässt auf einen wesentlich niedrigeren Spannungsabfall über die Ionenaustauscherkammer und einen deutlich verringerten Kammerwiderstand schließen. In weiteren Versuchen sollte geprüft werden, ob die Verwendung einer schwachen verdünnten Säure als Spüllösung eine weitere Steigerung der Effizienz möglich macht.

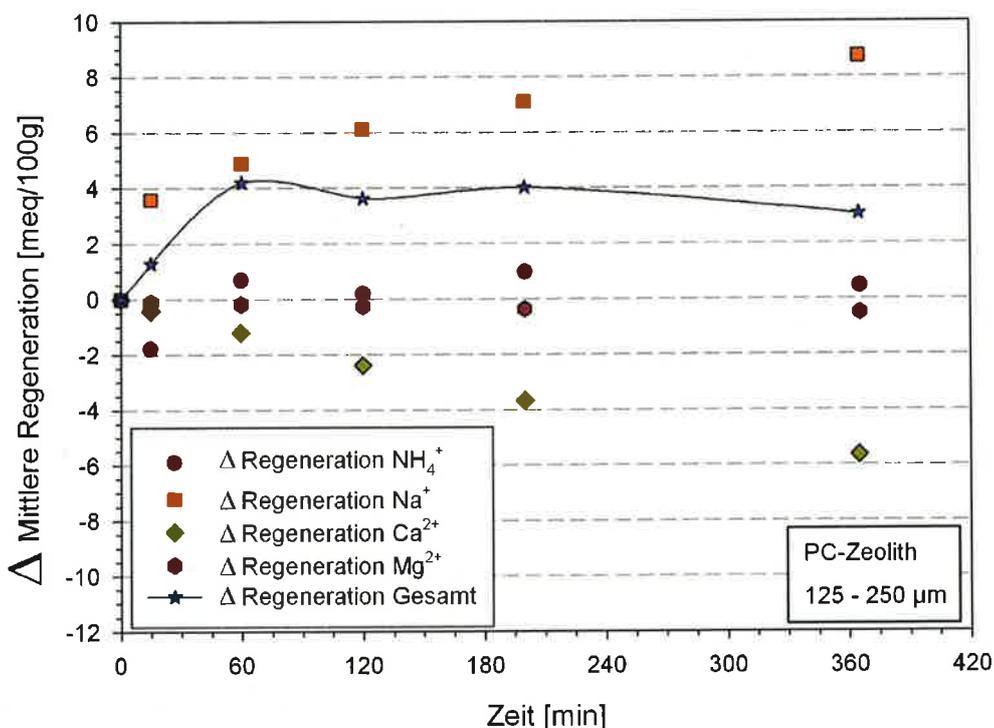
Im Vielstoffsystem Prozessabwasser/PC-Zeolith ist bezüglich der Sorption das Ammoniumion die von PC-Zeolith bevorzugte Komponente. Ammonium erfährt dabei durch Kalium eine stärkere Konkurrenz als durch Natrium, Calcium und Magnesium (Morck, 2011). Abbildung 4.14 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen nach Wechsel des Regenerationsions von Natrium zur stärker sorbierbaren Komponente Kalium (VTO3). Im Teil (a) der Abbildung 4.14 sind über die Dialysezeit die regenerierten Mengen für Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium aufgetragen. Als Vergleichsversuch ist das Regenerationsverhalten mit VTO2 aus Abbildung 4.13 dargestellt. Im Teil (b) der Abbildung 4.14 sind die Differenzen aus den mittleren Regenerationswerten mit VTO3 und mit VTO2 in Abhängigkeit der Dialysezeit dargestellt.

Der Gesamtregenerationswert der elektrodialytischen Regeneration von kontinuierlich gespültem PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 µm steigt mit Kalium als Regenerationsion in 365 min auf 53 meq/100g an. Natrium erreicht nach gleicher Dialysezeit einen Gesamtwert von 50 meq/100g (mit VTO2; vgl. Abbildung 4.14(a)). Abbildung 4.14(b) verdeutlicht, dass in der Ionenaustauscherkammer das Regenerationsion Kalium zu einem deutlich veränderten Desorptionsverhalten von PC-Zeolith führt. Während der ersten elektrodialytischen Regeneration wird mit VTO3 viel mehr Natrium (+8,7 meq/100g nach 365 min) und viel weniger Calcium (-5,6 meq/100g nach 365 min) regeneriert als mit VTO2. Die Regenerationswerte für Magnesium (-0,5 meq/100g nach 365 min) und Ammonium (+0,5 meq/100g nach 365 min) hingegen bleiben annähernd gleich. Die mit Kalium als Regenerationsion angestrebte Effizienzsteigerung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens bleibt bezüglich Ammonium demnach zunächst aus. Nach mehreren Zyklen dürfte die Regeneration von Natriumionen jedoch vernachlässigbar werden.

Die Beobachtung, dass die elektrodialytische Regeneration von PC-Zeolith mit Natrium als Regenerationsion in 365 min keine vollständige Desorption der sorbierten Ammoniumionen erreicht, ist folglich nicht auf ein Selektivitätsproblem zurückzuführen. Mit Kalium, dem wohl größten Konkurrenten für Ammonium bei der Sorption an PC-Zeolith, als Regenerationsion werden bezüglich Ammonium gleich große Regenerationswerte erzielt wie bei der Regeneration mit Natrium. Aufgrund ihrer Düngewirkung geht ein Durchbruch von Kaliumionen in den Konzentratstrom hingegen nicht mit Qualitätseinbußen einher.



(a) Mittlere Regeneration_{mit VTO3}



(b) (Mittlere Regeneration_{mit VTO3}) – (Mittlere Regeneration_{mit VTO2})

Abbildung 4.14: Gemessener zeitlicher Verlauf der elektrodialytischen Regeneration von mit Prozessabwasser PW2 ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 µm; mit VTO3 (vgl. Kapitel 3.3.3.2)

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Überströmungsgeschwindigkeit v_U : 6 – 7 cm/s; Mittlere Stromstärke I : 0,8 – 1,3 A; Mittlere Stromdichte i : 4,2 – 6,8 mA/cm²)

Die Untersuchung von verfahrenstechnischen Optimierungsmaßnahmen zusammenfassend sei festgehalten, dass eine kontinuierliche Spülung der Ionenaustauscherkammer eine deutliche Effizienzsteigerung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens bewirkt. Eine erhöhte Natriumkonzentration in der Anolytkammer sowie ein Wechsel des Regenerationsions von Natrium zu Kalium resultiert nicht in spürbaren Wirkungsgradvorteilen.

4.3 Elektrodialytische Regeneration bei externer Zeolithbeladung

Die interne Beladung von PC-Zeolith erfolgt im Festbettverfahren (vgl. Abbildung 3.10). Dabei ist zu beachten, dass mit abnehmender SorbenskorngroÙe der über die Schüttung auftretende Druckverlust zunimmt und unterhalb einer kritischen KorngroÙe einen rentablen Betrieb unmöglich macht. Diese Beschränkung gilt indes nicht für die externe Beladung im Eirührverfahren. Folglich kann die externe Beladung mit kleinerer SorbenskorngroÙe betrieben werden. Eine schnellere Sorptionskinetik aufgrund kürzerer Diffusionswege, eine höhere Beladung aufgrund größerer äußerer Oberfläche und eine bei mehrstufiger Anwendung gute Ausnutzung der Sorptionskapazität sind die wesentlichen Vorteile gegenüber der Anwendung im Festbettsorber (Zwickenpflug et al., 2010). Darüber hinaus kann bei externer Beladung die Zeolithdosiermenge je nach Bedarf variabel gestaltet werden und die mit interner Beladung anfallende Stillstandszeit der Elektrodialyseanlage vermieden werden.

Abbildung 4.15(a) verdeutlicht den schnellen Verlauf der Sorption von Ammonium aus Prozessabwasser PW1 an PC-Zeolith. Schon nach 30 min sind über 80 % der Sorptionskapazität erreicht. Nach etwa einer Stunde wird die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes erkennbar ($q_{eq,60min} = 45,3 \text{ meq}/100\text{g}$). Nach einer Kontaktzeit von 1.300 min wird eine maximale Beladung von $q_{eq,1.300min} = 51,1 \text{ meq}/100\text{g}$ erreicht.

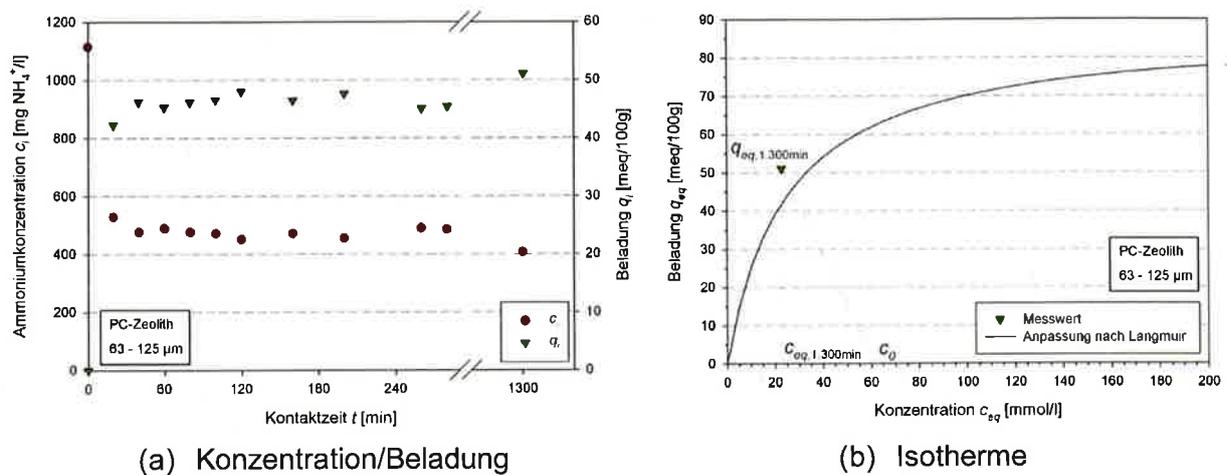


Abbildung 4.15: Gemessener zeitlicher Verlauf des externen Beladungsverhaltens im Einrührverfahren von Ammonium an PC-Zeolith der Kornfraktion 63-125 µm in Prozessabwasser PW1

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage mit externer Beladung; V_L : 4,5 l; Kornfraktion: 63-125 µm; Ausgangskonz. c_0 : 1.100 mg/l NH_4^+ ; Kontaktzeit: 1.300 min; Temp.: ~21 °C)

Nach der erfolgreichen Beladung von Ammonium an PC-Zeolith der Kornfraktion 63-125 µm in Prozessabwasser PW1 per Suspensionsverfahren wird das Fest-Flüssig-Gemisch über eine Exzentrerschneckenpumpe (P1) der Ionenaustauscherkammer zugeführt (vgl. Abbildung 3.7). Die Ventile (V1-V7) werden entsprechend dem Füllvorgang geschaltet (vgl. Tabelle 3.8). Die Stofftrennung erfolgt innerhalb der Zeolithkammer des Elektrodialysemoduls durch Filtration über PE-Filtereinsätze mit einer Feinheit von 50 µm.

Nach Start des Füllvorgangs ist ein schnell anwachsender Filterwiderstand zu beobachten, infolgedessen die Elektrodialyseanlage während der Beschickung einer hohen Druckbeanspruchung ausgesetzt ist. Die zum Teil unzulässig hohen Druckbeanspruchungen führen zu partiellen Feststoffdurchbrüchen an den Filtereinsätzen (vgl. Abbildung 4.16(b)). Die Verhinderung weiterer Schädigungen von Elektrodialysemodul und Schlauchquetschventilen (vgl. Abbildung 4.16(c)) durch fortgesetzte Druckbelastung, macht einen vorzeitigen Abbruch des Füllvorgangs erforderlich. Dadurch lassen sich nur unbefriedigende Füllgrade (vgl. Abbildung 4.16(a)) realisieren, die eine elektrodialytische Regeneration des extern beladenen PC-Zeoliths fragwürdig machen.

Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass mit dem gewählten Fließschema aus Abbildung 3.6 keine funktionierende elektrodialytische Regeneration mit externem Beladungsverfahren erreicht wird. Die während der Befüllung auftretende hohe Druckbelastung

innerhalb der Zeolithkammer bewirkt eine Schädigung des Moduls. In weiterführenden Forschungsarbeiten sollte daher geprüft werden, ob mit einer Anordnung von Druckentlastungseinrichtungen eine vollständige Befüllung der Kammer möglich wird oder ob vor der Befüllung grundsätzlich eine Stofftrennung von beladenem PC-Zeolith und aufbereitetem Prozessabwasser vorzunehmen ist, um eine elektrodialytische Regeneration von extern beladenen PC-Zeolithen zu ermöglichen.

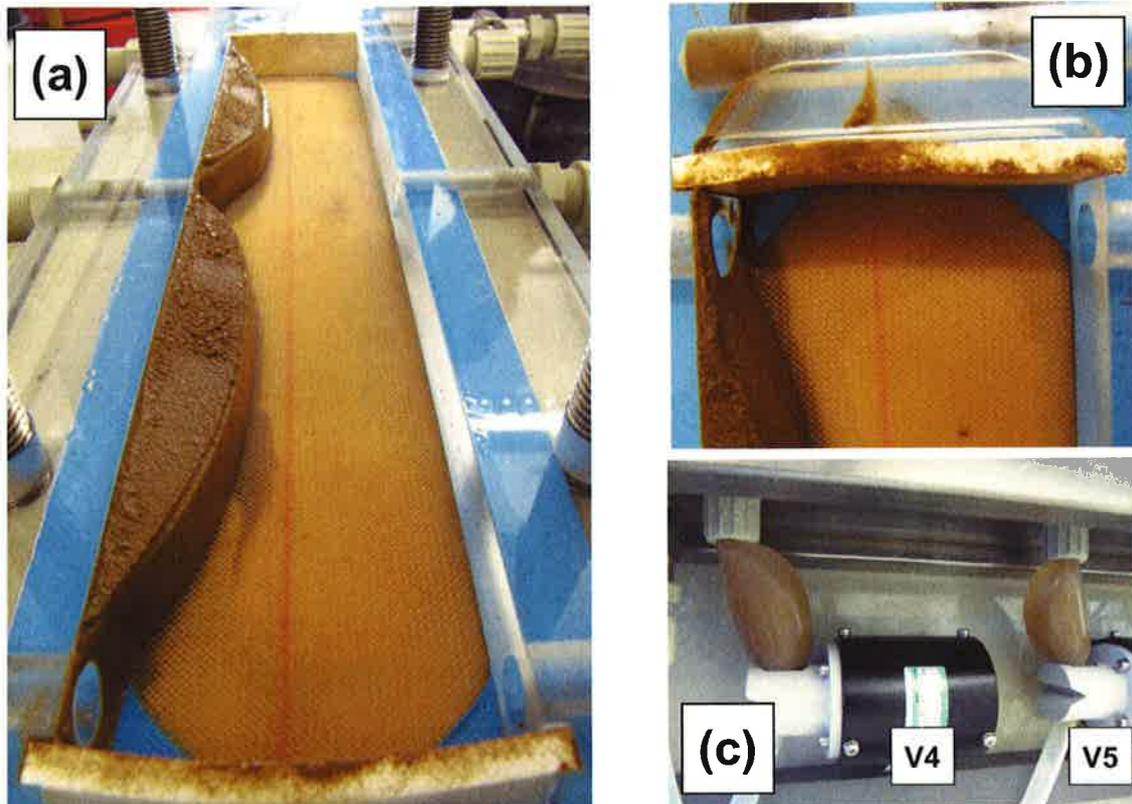


Abbildung 4.16: (a) Unvollständig befüllte Zeolithkammer, (b) Verformter PE-Filtereinsatz, (c) Aufgeblähte Silikonschläuche der Schlauchquetschventile V4 und V5; während und nach Beendigung des Füllvorgangs mit beladenem PC-Zeolith der Kornfraktion 63-125 μm

5 Diskussion

Bei dem zur Ausnutzung des Rückgewinnungspotenzials von Stickstoff aus Prozessabwässern erprobten neuartigen Verfahrenskonzept aus Ionenaustausch und Elektrodialyse erfolgt die Regeneration ammoniumbeladener PC-Zeolithe durch Ionenaustausch im elektrischen Feld. Die Untersuchungen an einem modifizierten Elektrodialysem modul zeigen, dass bessere Regenerationsgrade bei höheren Stromdichten erzielt werden. Kleinere Sorbenskörner in der Ionenaustauscherkammer bewirken einen Anstieg der Masse des regenerierten Ammoniums. Zusätzlich steigt die Stromausbeute infolge des zunehmenden Stromtransports durch Ammoniumionen. Höhere Ammoniumkonzentrationen im Rohprozessabwasser resultieren in höheren Anfangsbeladungen von Ammonium an PC-Zeolith zu Beginn der elektrodialytischen Regeneration. Mit der Anfangsbeladung steigt die elektrodialytische Regenerierwirkung bezüglich Ammonium. Eine deutliche Effizienzsteigerung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens wird mit einer kontinuierlichen Spülung der Ionenaustauscherkammer mit Trinkwasser erreicht.

5.1 Spezifischer Energiebedarfswert

Tabelle 5.1 bilanziert für die Kornfraktionen 125-250 μm , 250-500 μm und 1,0-1,2 mm die mittleren eliminierten und ins Konzentrat überführten Frachten an Ammonium. Die aufgelisteten mittleren NH_4^+ -Frachten, die in den Konzentratstrom überführt werden, entsprechen den in Kapitel 4 ermittelten Werten. Anhand einer Bilanzierung können orientierende spezifische Energiebedarfswerte der elektrodialytischen Regeneration berechnet werden. Der spezifische Bedarf an elektrischer Energie bezieht sich dabei auf die Masse des regenerierten Ammoniums. Die zur Umwälzung der Anlage benötigte Pumpenenergie wird hier nicht betrachtet.

Durch den mit kleineren Sorbenskörnern zunehmenden Anteil des Ammoniums am Stromtransport steigt die Stromausbeute (vgl. Abbildung 4.5). Der daran gekoppelte Rückgang des spezifischen Energiebedarfs zeigt sich in Tabelle 5.1. Bei der elektrodialytischen Regeneration von mit Modellabwasser ins Gleichgewicht gebrachtem PC-Zeolith der Kornfraktion 125-250 μm liegt der spezifische Energiebedarfswert bei 4,4 kWh/kg NH_4^+ überf. bzw. 283 J/meq. Mit Sorbenskörnern der Fraktion 1,0-1,2 mm wird bei der elektrodialytischen Regeneration ein entsprechend höherer Energiebedarf von 9,9 kWh/kg NH_4^+ überf. bzw. 644 J/meq benötigt.

Tabelle 5.1 Spezifische Energiebedarfswerte der elektrodialytischen Regeneration ammoniumbeladener PC-Zeolithe verschiedener Korngrößen

PC-Zeolith Sorbenskorngröße	Feedlösung	in das Konzentrat überführte NH_4^+ -Fracht	Regenerationsgrad	spezifischer Energiebedarf	spezifischer Energiebedarf
μm		g	%	kWh/kg NH_4^+ überf.	J/meq
125 – 250	MA	2,30	27,0	4,4	283
	PW1	1,29	31,7	13,2	853
	PW2 _{mit VTO2}	2,21	77,2	7,3	475
	PW2 _{mit VTO3}	2,51	78,1	8,2	529
250 – 500	MA	1,66	24,7	5,0	326
	PW1	1,08	35,0	8,1	523
	PW2	1,67	40,5	6,5	422
1.000 – 1.200	MA	1,24	28,4	9,9	644

(ED-Modul: halbertechnische Versuchsanlage; Dialysezeit t_{ED} : 365 min; weitere Angaben: vgl. Abbildung 4.4, Abbildung 4.8, Abbildung 4.9, Abbildung 4.10, Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14)

Im Vergleich zum Einzelstoffsystem (MA) erhöhen sich im Mehrstoffsystem (PW1, PW2) die spezifischen Energiebedarfswerte der elektrodialytischen Regeneration von PC-Zeolith. Über das Prozessabwasser werden neben Ammonium weitere Kationen in das System eingebracht, wodurch die Stromausbeute und damit der Energiebedarf bezogen auf die überführte Fracht an Ammonium sinken.

Die elektrodialytische Regeneration von mit PW2 beladenem PC-Zeolith besitzt einen niedrigeren spezifischen Energiebedarf als die Regeneration des mit PW1 ins Gleichgewicht gebrachten PC-Zeoliths. Aufgrund der höheren Ammoniumkonzentration im Rohprozessabwasser PW2 wird vor elektrodialytischer Regeneration ein höherer Beladungszustand bezogen auf Ammonium erzielt, was sich in höheren Stromausbeuten widerspiegelt.

Mit den verfahrenstechnischen Optimierungsmaßnahmen (VTO2; VTO3) wird die elektrodialytische Regeneration bei deutlich niedrigerem Kammerwiderstand betrieben. Die resultierende Erhöhung der erzielbaren Stromdichten bewirkt eine Zunahme der Aufkonzentrierung von Ammonium im Konzentratstrom. Die spezifischen Energiebedarfswerte liegen jedoch weiterhin über denen des Einzelstoffsystems Modellabwasser.

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

Im Falle einer stofflichen Verwertung der Konzentratlösung kann der elektrodialytischen Regeneration auf Grund der substituierten Stickstoffproduktion eine Energie-Gutschrift angerechnet werden. Für die Produktion von Ammoniak werden aktuell im Mittel etwa 37 GJ/t $\text{NH}_3 = 10,3 \text{ kWh/kg NH}_3$ benötigt (IFA, 2009). Weiterhin würde bei einer Prozessabwasserbehandlung im Hauptstrom einer Kläranlage ein Energiemehrbedarf von etwa 4 – 6 kWh/kg N_{eli} anfallen (Haberker et al., 2008). Bei einer großtechnischen Umsetzung mit mehr als einem Zelltriple aus Diluat, Ionenaustauscherkammer und Konzentrat pro Elektrodialysemodul ist darüber hinaus mit einem weiteren Rückgang des spezifischen Energiebedarfs der elektrodialytischen Regeneration zu rechnen.

5.2 Produktqualität der Konzentratlösung

Bei der nachfolgenden Überprüfung der Produktqualität im Konzentratstrom werden neben den Kationen Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium gemäß der Prozessabwasserbeschaffenheit aus Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 zur weitergehenden Identifizierung möglicher Problemstoffe auch die Schwermetalle Blei, Kupfer, Zink und Cadmium betrachtet.

Der Sorptionsmechanismus dieser zweiwertigen Schwermetallkationen an PC-Zeolith beruht ebenfalls auf einem Ionenaustausch. Wird für die Präferenz der Aufnahme ein ausgeprägter Hydratationseffekt angenommen, spricht nichts gegen die Annahme, dass die Aufnahme mit steigendem Durchmesser der hydratisier-

ten Kationen die Selektivität von PC-Zeolith ab, ergibt sich für die vier Schwermetallkationen folgende Selektivitätsreihe $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ (vgl. Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2 Störstofffrachten und -konzentrationen in der Konzentratlösung aus der elektrodialytischen Regeneration von vorab mit filtrierten Prozessabwässern (PW1/PW2) beladenen PC-Zeolithen

	Einheit	Sorbens	Feedlösung	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
Ionenradius im Kristall ^a	Å			1,38	1,02	1,00	0,72	1,19	0,77	0,95	0,74
Ionenradius hydratisiert	Å			3,31	3,58	4,12	4,28	4,01	4,19	4,26	4,30
in das Konzentrat überführte Fracht	mg	125-250 µm	PW1	285	1.003	520	41	0,04	0,54	0,001	4,2
	mg		PW2 mit VTO2	186	1.118	640	29	0,002	0,70	6·10 ⁻⁴	2,5
	mg		PW2 mit VTO3	1.534	831	298	9,5	0,003	0,50	6·10 ⁻⁴	2,6
	mg	250-500 µm	PW1	221	242	221	21	0,03	0,09	5·10 ⁻⁴	0,99
	mg		PW2	291	676	101	7,2	0,07	1,1	9·10 ⁻⁴	4,2
	Mittlere Regeneration	meq/100g	125-250 µm	PW1	2,3	1,0	8,1	1,1	1·10 ⁻⁴	0,005	6·10 ⁻⁶
meq/100g		PW2 mit VTO2		1,4	1,0	9,6	0,70	7·10 ⁻⁶	0,007	3·10 ⁻⁶	0,02
meq/100g		250-500 µm	PW2 mit VTO3	1,4	9,7	4,0	0,20	8·10 ⁻⁶	0,004	3·10 ⁻⁶	0,02
meq/100g			PW1	1,7	1,0	3,3	0,50	9·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁶	9·10 ⁻³
meq/100g			PW2	1,9	1,0	1,3	0,2	2·10 ⁻⁴	0,008	4·10 ⁻⁶	0,03

	Einheit	Sorbens	Feedlösung	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
Konzentration im Konzentrat	mg/l	125-250 µm	PW1	143	502	260	21	0,02	0,27	5·10 ⁻⁴	2,1
	mg/l		PW2 mit VTO2	93	559	320	15	0,001	0,35	3·10 ⁻⁴	1,3
	mg/l	250-500 µm	PW2 mit VTO3	767	416	149	4,8	0,002	0,25	3·10 ⁻⁴	1,3
	mg/l		PW1	111	121	111	11	0,02	0,05	3·10 ⁻⁴	0,50
	mg/l		PW2	146	338	51	3,6	0,04	0,60	5·10 ⁻⁴	2,1
Kennzeichnung ab nach DüMV (2008)				0,62% TM	0,2% TM	5,7% TM	0,18% TM	100mg/ kg TM	0,05% TM	1,0mg/ kg TM	0,1% TM
Kennzeichnungsschwelle mg/l nach DÜMV (2008)				520	170	4.790	150	8,0	40	0,08	85

(ED-Modul: halbtechnische Versuchsanlage; Dialysezeit t_{ED} : 365 min; Konzentratvolumen V_{Konz} : 2,0 Liter; weitere Angaben: vgl. Abbildung 4.8, Abbildung 4.9, Abbildung 4.10, Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14)

^a nach Haynes und Lide (2010); für Ionen mit einer Koordinationszahl von 6.

^b nach Nightingale (1959); bei 25 °C.

^c berechnet anhand eines Trockenrückstandes von 8% und einer Dichte der Lösung von 1,05 kg/l.

Tabelle 5.2 bilanziert für die genannten Störkationen die mittleren ins Konzentrat überführten Frachten. Der zugehörige Regenerationsgrad ergibt sich mit der in die Ionenaustauscherkammer eingefüllten Sorbensmenge m . Das Flüssigkeitsvolumen des Konzentrats betrug 2,0 Liter.

Es zeigt sich, dass aus den Prozessabwässern (PW1; PW2) in den Konzentratkreislauf der modifizierten Elektrodialyseanlage nur geringe Frachten an Schwermetallen eingetragen werden. Vor allem das in den Prozessabwässern im äquivalenten Überschuss vorliegende Ammonium und das daraus resultierende Selektivitätsverhalten von PC-Zeolith sorgen demnach für einen weitestgehenden Ausschluss von Schwermetallen aus der Produktlösung. Nach der novellierten Düngemittelverordnung (DüMV, 2008) besteht somit für kein Schwermetall der im Konzentratkreislauf produzierten Ammoniumsulfatlösung eine Deklarations-

pflicht, da die in mg/l umgerechneten Kennzeichnungsschwellen deutlich unterschritten werden.

Kommt es zu einem hohen Durchbruch von Regenerationsionen in den Konzentratstrom, wird die Kennzeichnungsschwelle für Natrium bzw. die Kennzeichnungsschwelle für Kalium teilweise überschritten. Bei geringem Durchbruch (PW1; 250-500 μm) fällt auch hier keine Deklarationspflicht an.

Gemäß den erreichten Eintragsfrachten an Ammonium (vgl. Tabelle 5.1) kann die produzierte Ammoniumsulfatlösung als Bodenhilfsstoff deklariert werden (Bodenhilfsstoff: < 1,5 % N nach DüMV, 2008). Eine Einordnung als Düngemittel bedarf einer weiteren Aufkonzentrierung (Mindegehalt: 5 % N nach DüMV, 2008). Im periodischen Wechsel von Beladung und elektrodialytischer Regeneration bietet sich somit ein Verbleib der Konzentratlösung im Kreislauf über mehrere Zyklen an. Bei Erreichen eines zu definierenden Stickstoffgehaltes ist die Einhaltung der Grenzwerte für Nebenbestandteile zu gewährleisten.

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

5.3 Abgrenzung zum Stand der Technik

Nahezu alle der bereits großmaßstäblich umgesetzten Konzepte zur Stickstoffrückgewinnung aus Prozessabwässern basieren auf dem pH-Wert- und temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen Ammonium (NH_4^+) und Ammoniak (NH_3) in wässriger Lösung. Bei einem Anstieg des pH-Wertes verschiebt sich dieses Gleichgewicht in Richtung Ammoniak. Bei einer Temperatur von 20 °C beträgt das Verhältnis $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ beispielsweise bei pH 7,0 99/1. Mit einer Erhöhung auf pH 10 verschiebt sich das Verhältnis bei gleicher Temperatur zu 20/80. Dieses in Wasser gelöste Ammoniak wird bei erhöhter Temperatur vollständig in die Gasphase überführt und durch anschließende saure Wäsche mit Schwefelsäure in einer Ammoniumsulfatlösung aufkonzentriert. Energie- (Wärme/Strom) und Betriebsmittelbedarf ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$) dieser Stickstoffrückgewinnungsmethode stellen einen nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor dar (vgl. Tabelle 2.1).

Als Referenzanlagen wurde die Luftstrippanlage der Kläranlage Straubing (Buchmeier, 2011) betrachtet.

Kläranlage Straubing (Buchmeier, 2011):

Umfangreiche Messungen auf der Kläranlage Straubing bezüglich der Stickstoffmengen ergaben eine durch Prozesswasser verursachte Stickstoffrückbelastung der Belebung von 25% der Gesamtstickstofffracht im Kläranlagenzulauf. Zur Verbesserung der Kläranlagenablaufwerte wurde eine separate Prozesswasserbehandlung aus Luftstrippung mit anschließender saurer Wäsche gebaut. Die anfallenden Betriebskosten setzen sich aus Energiekosten zum Erreichen der Prozesstemperatur von 60 °C und aus Betriebsmittelkosten der pH-Wertanhebung und der sauren Wäsche zusammen. Der durchschnittliche spezifische Energieverbrauch liegt bei $< 2,0 \text{ kWh/kg N}_{\text{eli.}}$. Nach Abzug der Einnahmen aus dem Verkauf von Ammoniumsulfat liegen die Gesamtbetriebskosten bei $< 1,50 \text{ €/kg N}_{\text{eli.}}$. Besonders vorteilhaft ist für die Kläranlage Straubing, dass die Temperaturerhöhung auf 60 °C durch Wärmerückgewinnung und durch Nutzung von Abwärme ohne Wärmezufuhr auskommt. Zu der benötigten Laugenmenge (NaOH) für die pH-Wertanhebung macht Buchmeier (2011) keine Angaben. Haberkern et al. (2008) nennen einen Bedarf an 50%-iger Natronlauge von 3,5 – 4,5 kg/kg $\text{N}_{\text{eli.}}$. Der kontinuierliche Hilfsstoffbedarf der sauren Wäsche liegt mit 3,7 – 3,9 kg/kg $\text{N}_{\text{eli.}}$ in der Größenordnung des stöchiometrischen Bedarfs für die chemische Reaktion von Ammoniak und Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat (Haberkern et al., 2008; Buchmeier, 2011).

Durch die Annahme von verschiedenen fetthaltigen Co-Substraten und einen folglichem Anstieg der Ammoniumkonzentration im Prozesswasser wird in nächster Zukunft eine Erweiterung der separaten Prozesswasserbehandlung notwendig. Die Kläranlage Straubing hat sich hierfür gegen den Ausbau der Strippanlage und für die Errichtung und den Betrieb einer Deammonifikationsanlage entschieden (Buchmeier, 2011).

Tabelle 5.3 zeigt einen Vergleich der Verfahrensparameter der Luftstrippung am Standort Straubing mit den experimentell ermittelten Daten zur elektrodialytischen Regeneration. Es zeigt sich, dass die Energiebedarfswerte der halbtechnischen Versuchsanlage um den Faktor 3 bis 4 über dem Bedarfswert der großtechnischen Umsetzung der Luftstrippung auf der KA Straubing liegen. Bei einer großtechnischen Umsetzung der elektrodialytischen Regeneration ist jedoch ein niedrigerer Strombedarf pro kg $\text{N}_{\text{eli.}}$ zu erwarten (vgl. Kapitel 5.1). Festzuhalten ist, dass die Stickstoffrückgewinnungsmethode der elektrodialytischen Regeneration im Vergleich zur Luftstrippung mit anschließender saurer Wäsche mit einem deutlich niedrigeren Betriebsmittelbedarf auskommt (vgl. Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3 Verfahrensparameter der Luftstrippanlage der KA Straubing und der elektrodialytischen Regeneration

Anlage	Strombedarf	Wärmebedarf	Betriebsmittelbedarf
KA Straubing (Luftstrippung / saure Wäsche)	2,0 kWh/kg N _{eli.}	8,4 - 10,5 kWh/kg N _{eli.} ^a (abgedeckt durch Wärmerück- gewinnung und Abwärme)	NaOH (50%) 3,5 - 4,5 kg/kg N _{eli.} ^a H ₂ SO ₄ (78%) 3,7 - 3,9 kg/kg N _{eli.}
Elektrodialytische Regeneration (ammoniumbeladener PC-Zeolithe)	6,5 - 8,2 kWh/kg N _{eli.}	0,0 kWh/kg N _{eli.}	NaOH (50%) 0,0 kg/kg N _{eli.} H ₂ SO ₄ (78%) 0,0 kg/kg N _{eli.} Na ₂ SO ₄ (1,4%) 2,7 - 12,2 kg/kg N _{eli.} ^b

^a nach Haberkern et al., 2008.

^b Experimentell über Abnahme der Na₂SO₄-Konzentration in Katholytkammer bestimmt.

6 Fazit

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozessabwässern“ (AZ 27151 – 21/2) wurde ein neuartiges Verfahren zur Entfernung und Rückgewinnung von Ammoniumstickstoff aus Prozessabwässern erprobt. Die Verfahrenstechnik bestand aus einer Hybridlösung aus Ionenaustausch und Elektrodialyse. In einem ersten Schritt wurden die Ammoniumionen zunächst von einem natürlichen Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit (PC-Zeolith) sorbiert. Nach Erreichen der Aufnahmekapazität wurde der Austauscher im elektrischen Feld elektrodialytisch regeneriert. Die rückgetauschten Ammoniumionen wurden als Ammoniumsulfat in einer Konzentratlösung angereichert.

Hinsichtlich des Regenerationserfolges der elektrodialytischen Regeneration konnten verschiedene Einflussfaktoren ausgemacht werden: (I) Eine höhere Stromdichte führt zu höheren Natriumüberschüssen in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer. Damit steigt der Regenerationsgrad. (II) Befinden sich kleinere Sorbenskörner in der Ionenaustauscherkammer, steigt die Anfangsbeladung zu Beginn der elektrodialytischen Regeneration. Mit der Anfangsbeladung steigt die überführte Masse an Ammonium in den Konzentratkreislauf; zusätzlich sinkt der spezifische Energiebedarf. (III) Über die Prozessabwässer werden neben Ammonium weitere Kationen in das System eingebracht. Dadurch steigt der Regenerationsgrad etwas langsamer und die erzielten Stromausbeuten sind etwas geringer. (IV) Mit einer kontinuierlichen Spülung der Zeolithschüttung ist ein wesentlich niedriger Spannungsabfall über die Ionenaustauscherkammer und damit eine deutliche Effizienzsteigerung des elektrodialytischen Regenerationsverfahrens zu beobachten.

Die im halbtechnischen Versuch produzierte Ammoniumsulfatlösung könnte einer stofflichen Verwertung zugeführt werden. Nach den Vorgaben der Düngemittelverordnung würde die Produktlösung eine Deklaration als Bodenhilfsstoff erhalten. Fällt der Durchbruch an Regenerationsionen in den Konzentratstrom klein aus, liegt für keinen Nebenbestandteil eine Kennzeichnungspflicht vor. In diesem Fall wurde im Rahmen der erzielten Verfahrenssperformance eine abwasserfreie Regenerationstechnik realisiert, die im Vergleich zur Luftstrippung mit einem deutlich geringeren Bedarf an Betriebsmitteln auskommt (bei etwas höherem Strombedarf).

Eine funktionierende elektrodialytische Regeneration mit externem Beladungsverfahren konnte mit der gewählten Verfahrensvariante, einer Fest-Flüssig-Trennung innerhalb der

Ionenaustauscherkammer über gesinterte Polyethylen-Filtereinsätze, nicht realisiert werden. Hierzu konnten verschiedene Ansatzpunkte für weiterführende Forschungs- und Optimierungsarbeiten aus den gewonnenen Erkenntnissen abgeleitet werden.

7 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Publikationen in Journalen mit Review Prozess:

In Vorbereitung.

Publikationen in Conference Proceedings:

Morck, T.; Hoffmann, E. und Hahn, H.H. (2009): Elimination und Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozesswässern der Schlammmentwässerung. In **DWA (Hrsg.):** Landesverbandstagung Baden-Württemberg 2009, Baden-Baden.

Dissertationsschriften:

Morck, T. (2011): Stickstoffelimination aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse. Schriftenreihe SWW Karlsruhe, Band 140. Karlsruhe: Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe.

Posterbeiträge:

23. Karlsruher Flockungstage 2009: Abwasserreinigung – Perspektiven, Hilfsstoffe und neue Technologien, 24.-25.11.2009, Karlsruhe.
24. Karlsruher Flockungstage 2010: Ökoeffizienz und Abwasserreinigung: Strategien und Lösungen für die Herausforderungen von Morgen, 16.-17.11.2010, Karlsruhe.
- Karlsruher Flussgebietstage 2011: Priority Pollutants in River Basins, 26-27.05.2011, Karlsruhe.
25. Karlsruher Flockungstage 2011: Innovation und Flexibilität – Systemoptimierung und Systemerweiterung, 14.-15.11.2011, Karlsruhe.

Literatur

- Abeling, U. (1994):** Stickstoffelimination aus Industrieabwässern - Denitrifikation über Nitrit. Band 86, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Hannover
- Ames, L.L. (1967):** Zeolitic removal of ammonium ions from agricultural and other wastewaters. In Proceedings of the 13th Pacific Northwest Industrial Waste Conference. Washington State University. Pullman
- Amicarelli, V.; Baldassarre, G.; Boghetich, G.; Liberti, L. und Limoni, N. (1988):** Use of Italian zeolites for deammoniation of municipal wastewater. In Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Protection, CUEN. Neapel, 2.A-75-81
- ATV (2000):** ATV-Handbuch Industrieabwasser: Lebensmittelindustrie. 4. Auflage. Berlin: Verlag Ernst & Sohn
- ATV (2001):** ATV-Handbuch Industrieabwasser: Dienstleistungs- und Veredelungsindustrie. 4. Auflage. Berlin: Verlag Ernst & Sohn
- Baerlocher, Ch.; McCusker, L.B. und Olson, D.H. (2007):** Atlas of zeolite framework types. 6. Auflage. Amsterdam, London: Elsevier
- Bán, Z. und Dave, G. (2004):** Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through struvite crystallisation and zeolite adsorption. Environmental Technology, 25, Nr. 1, 111-121
- Belcer Baykal, B. (1998):** Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads. Water Science and Technology, Vol. 37, No. 9, 235-242
- Belcer Baykal, B.; Bayram, S.; Akkaymak, E. und Cinar, S. (2004):** Removal of ammonium from urine through ion exchange with clinoptilolite and its recovery for further reuse. Water Science and Technology, 50, Nr. 6, 149-156
- Booker, N.A.; Cooney, E.L. und Priestley, A.J. (1996):** Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. Water Science and Technology, Vol. 34, No. 9, 17-24

-
- Buchmeier, H. (2011):** Nährstoffrückgewinnung aus Prozesswasser mit Ammoniakstrippung und saurer Wäsche. In **Hoffmann, E.; Blank, A. (Hrsg.):** Innovation und Flexibilität – Systemoptimierung und Systemerweiterung; Tagungsband der 25. Karlsruher Flokkungstage 2011. Schriftenreihe SWW Karlsruhe, Band 141. Karlsruhe: Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe
- Buchmeier, H. (2011):** persönliche Mitteilung. 15.11.2011
- Cowan, D. und Brown, J. (1959):** Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. Industrial and engineering chemistry, 51, Nr. 12, 1445-1448
- Dechent, J.; Goldhammer, B.; Konrad, N.; Linz, S.; Martin, A.; Peter, F.; Sandhop, K.; Taschowsky, P. und Vorholt, H. (2010):** Preise im Jahr 2009. Wirtschaft und Statistik, 2010, Nr. 1, 85-98
- DIN-38404-5 (1984):** Bestimmung des pH-Wertes (C5). Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-5 (1983):** Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-6 (1998):** Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (E 6). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-7 (1991):** Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (E 7). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-8 (2004):** Bestimmung von Zink. Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Ethin-Flamme (E 8). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-11 (1991):** Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (E 11). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-13 (1992):** Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 13). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38406-14 (1992):** Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E 14). Kationen (Gruppe E). Berlin, Wien, Zürich
-

-
- DIN-38409-41 (1980):** Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-38414-2 (1985):** Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2). Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Berlin, Wien, Zürich
- DIN-EN-1233 (1996):** Bestimmung von Chrom. Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Berlin, Wien, Zürich
- DIN-EN-27888 (1993):** Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Berlin, Wien, Zürich
- DIN-EN-ISO-5961 (1995):** Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie. Berlin, Wien, Zürich
- DIN-ISO-7980 (2000):** Bestimmung von Calcium und Magnesium. Verfahren mittels Absorptionsspektrometrie. Berlin, Wien, Zürich
- DIN-EN-ISO-10304-2 (1996):** Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie. Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser. Anionen (Gruppe D). Berlin, Wien, Zürich
- DüMV (2008):** Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV). Bundesministerium der Justiz
- Farkas, A.; Rozic, M. und Barbaric-Mikocevic, Z. (2005):** Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. Journal of Hazardous Materials, 117, Nr. 1, 25-33
- Ganrot, Z.; Dave, G. und Nilsson, E. (2007):** Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. Bioresource Technology, 98, Nr. 16, 3112-3121
- Gfreiner, W. (2006):** Umsetzung einer Ammoniakstrippung auf der Kläranlage Spittal/Drau mit ersten Erfahrungen aus der Inbetriebnahme. In **Grömping, M. (Hrsg.):** Stickstoffrückbelastung - Stand der Technik 2006, Fachbeitrag Nr. 5
-

-
- Gottardi, G. und Galli, E. (1985):** Natural zeolites. Band 18, Minerals and rocks, Berlin: Springer
- Gualtieri, A.F.; Passaglia, E. und Galli, E. (2002):** Ion exchange selectivity of phillipsite. In **Aiello, R.; Giordano, G. und Testa, F. (Hrsg.):** Impact of zeolites and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millennium. Band 142, Part B, Studies in surface science and catalysis, Amsterdam: Elsevier, 1705-1712
- Haberkern, B.; Maier, W. und Schneider, U. (2008):** Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen. Forschungsbericht 205 26 307. UBA-FB 001075. Band 11/2008, Texte, Umweltbundesamt
- Haynes, W.M. und Lide, D.R. (2010):** CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. 91. Auflage. Boca Raton, Florida: CRC Press
- Hedström, A. (2001):** Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review. Journal of Environmental Engineering, 127, Nr. 8, 673-681
- Hlavay, J.; Vigh, G.Y.; Olaszi, V. und Inczédy, J. (1982):** Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal. Water Research, 16, Nr. 4, 417-420
- Huttenloch, P. (2002):** Neue Sorptionsmedien für die Grundwassersanierung mit reaktiven Wänden. Band 69, Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- IFA (2009):** Energy efficiency and CO₂ emissions in ammonia production. 2008-2009 Summary Report. International Fertilizer Industry Association. Paris
- Inan, H. und Beler Baykal, B. (2005):** Clinoptilolite: a possible support material for nitrifying biofilms for effective control of ammonium effluent quality? Water Science and Technology, 51, Nr. 11, 63-70
- Jardin, N. (2008):** Wechselwirkungen zwischen Abwasserreinigung und Schlammbehandlung. In **Bilitewski, B.; Schnurer, H. und Zeschmar-Lahl, B. (Hrsg.):** Müll-Handbuch. Band MuA Lfg. 2/08, Berlin: Erich Schmidt Verlag

-
- Johann, J. (1992):** Elektrodialytische Regenerierung von Ionenaustauscherharzen. Dissertation, Universität Stuttgart
- Johann, J. und Eigenberger, G. (1993):** Elektrodialytische Regenerierung von Ionenaustauscher-Harzen. Chemie Ingenieur Technik, 65, Nr. 1, 75-78
- Johnston, A.E. und Steen, I. (2000):** Understanding phosphorus and its use in agriculture: European Fertilizer Manufacturers Association. Brüssel
- Jorgensen, S.E.; Libor, O.; Graber, K.L. und Barkacs, K. (1976):** Ammonia removal by use of clinoptilolite. Water Research, 10, Nr. 3, 213-224
- Jorgensen, T.C. und Weatherley, L.R. (2003):** Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. Water Research, 37, Nr. 8, 1723-1728
- Kjær, J. und Skou, E. (1990):** The effect of adsorbates on the ionic conductivity of zeolites. Solid State Ionics, 40-41, 121-124
- Klieve, J.R. und Semmens, M.J. (1980):** Evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. Water Research, 14, Nr. 2, 161-168
- Koon, J.H. und Kaufman, W.J. (1971):** Optimization of ammonia removal by ion exchange using clinoptilolite. Band 17080 DAR 09/71, Water pollution control research series, Washington: U.S. Environmental Protection Agency
- Koon, J.H. und Kaufman, W.J. (1975):** Ammonia removal from municipal wastewaters by ion-exchange. Journal Water Pollution Control Federation, 47, Nr. 3, 448-465
- Kuppinger, F.-F. (1997):** Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung von Elektrodialyseverfahren. Dissertation, Universität Stuttgart. Berlin: Logos-Verlag
- Lind, B.-B.; Bán, Z. und Bydén, S. (2000):** Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. Bioresource Technology, 73, Nr. 2, 169-174
- Lahav, O. und Green, M. (1998):** Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. Water Research, 32, Nr. 7, 2019-2028

-
- Lei, L.; Li, X. und Zhang, X. (2008):** Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, 58, Nr. 3, 359-366
- Liberti, L.; Boari, G. und Passino, R. (1982):** Advanced Wastewater Treatment by Ion Exchange. *Effluent and Water Treatment Journal*, 22, Nr. 7, 253-257
- Liberti, L.; Limoni, N.; Lopez, A.; Passino, R. und Boari, G. (1986):** The 10 m³ h⁻¹ RIM-NUT demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater. *Water Research*, 20, Nr. 6, 735-739
- Mackinnon, I.D.R.; Barr, K.; Miller, E.; Hunter, S. und Pinel, T. (2003):** Nutrient removal from wastewaters using high performance materials. *Water Science and Technology*, 47, Nr. 11, 101-107
- Maćkowiak, J. (2003):** Strippverfahren mit reduziertem Hilfsstoffbedarf zur Vorbehandlung. In **Grömping, M. (Hrsg.):** Stickstoffrückbelastung - Stand der Technik 2003, Fachbeitrag Nr. 16
- Mayer, R. (2004):** Einsatz von Elektrodialyse-Verfahren zur Schließung von Stoffkreisläufen und zur Gewinnung von Wertstoffen. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg
- Melin, T. und Rautenbach, R. (2004):** Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 2. Auflage. Berlin: Springer
- Mercer, B.W.; Ames, L.L.; Touhill, C.J.; van Slyke, W.J. und Dean, R.B. (1970):** Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. *Journal Water Pollution Control Federation*, 42, Nr. 2, R95-R107
- Miladinovic, N. und Weatherley, L.R. (2008):** Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal*, 135, Nr. 1-2, 15-24
- Minuth, W. (1992):** Umweltverträgliche Wasserentsalzung: Wasseraufbereitung mit neuen CDI-Hochleistungsmodulen. *Chemie-Technik*, 21, Nr. 5, 60-64

-
- Morck, T.; Hoffmann, E. und Hahn, H.H. (2009):** Elimination und Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozesswässern der Schlammmentwässerung. In **DWA (Hrsg.):** Landesverbandstagung Baden-Württemberg 2009, Baden-Baden
- Morck, T. (2011):** Stickstoffelimination aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse. Schriftenreihe SWW Karlsruhe, Band 140. Karlsruhe: Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe
- Nightingale, E.R. (1959):** Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 63, Nr. 9, 1381-1387
- Nguyen, M.L. und Tanner, C.C. (1998):** Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 41, Nr. 3, 427-446
- Pop, C. und Buchmeier, J. (2003):** Betriebsdaten der Luftstrippung mit anschließender Saurer Wäsche und ihre Auswirkungen auf den Betrieb der Kläranlage Straubing. In **Grömping, M. (Hrsg.):** Stickstoffrückbelastung - Stand der Technik 2003, Fachbeitrag Nr. 8
- Pöpel, H.J. ; Glasenapp, J. ; Scheer, H.:** Planung und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen zur Stickstoffelimination. Band 43, Schriftenreihe WAR, Institut für Wasserversorgung, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Umwelt- und Raumplanung, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt
- Rapp, H.-J. (2006):** Elektrodialyse. In **Ohlrogge, K. und Ebert, K. (Hrsg.):** Membranen. Weinheim: Wiley-VCH, 429-452
- Rautenbach, R.; Gebel, J.; Frye, A.; Dahm, W. und Kollbach, J.St. (1994):** Ammoniakrecycling aus den Prozesswässern der Schlammmentwässerung. Ein Beitrag zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit kommunaler Kläranlagen. *KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 41, Nr. 4, 576-584
- Ronteltap, M.; Maurer, M. und Gujer, W. (2007):** Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Research*, 41, Nr. 5, 977-984
- Schlögl, R. (1964):** Stofftransport durch Membranen. Band 9, Fortschritte der physikalischen Chemie, Darmstadt: Steinkopff
-

-
- Schmidt, G. (1965):** Zur Theorie der Elektroosmose. Chemie Ingenieur Technik, 37, Nr. 6, 616-621
- Semmens, M.; Klieve, J.; Schnobrich, D. und Tauxe, G.W. (1981):** Modeling ammonium exchange and regeneration on clinoptilolite. Water Research, 15, Nr. 6, 655-666
- Siegrist, H.; Salzgeber, D.; Eugster, J. und Joss, A. (2008):** Anammox brings WWTP closer to energy autarky due to increased biogas production and reduced aeration energy for N-removal. Water Science and Technology, 57, Nr. 3, 383-388
- Sommer, K. (2005):** CULTAN-Düngung: Physiologisch, ökologisch, ökonomisch optimiertes Düngungsverfahren für Ackerkulturen, Grünland, Gemüse, Zierpflanzen und Obstgehölze. Gelsenkirchen: Verlag Th. Mann
- Sommer, K. und Scherer, H.W. (2009):** Source/sink-relationships in plants as depending on ammonium as CULTAN, nitrate or urea as available nitrogen fertilizers. In **Ron'zhina, E.S. und Blanke, M.M. (Hrsg.):** Proceedings of the International Symposium on Source-Sink Relationships in Plants, 21.-26. Mai 2007, Kaliningrad, Russland. Band 835, Löwen, Belgien: International Society for Horticultural Science, 65-87
- Sontheimer, H.; Frick, B.R.; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubele, C. und Zimmer, G. (1985):** Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. Karlsruhe: Eigenverlag, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)
- Spiess, E. und Meier, U. (2008):** Cultan-Düngetechnik praxisreif. Schweizer Landtechnik, 2008, Nr. 3, 14-17
- StatBA (2010):** Preise - Preise und Preisindizes für gewerbliche Produkte (Erzeugerpreise), März 2010. Statistisches Bundesamt. Wiesbaden
- Strathmann, H. (2004):** Ion-exchange membrane separation processes. Band 9, Membrane Science and Technology Series, Amsterdam: Elsevier
- Strous, M.; Fuerst, J.A.; Kramer, E.H.M.; Logemann, S.; Muyzer, G.; van de Paschoonen, K.T.; Webb, R.; Kuenen, J.G. und Jetten, M.S.M. (1999):** Missing lithotroph identified as new planctomycete. Nature, 400, Nr. 6743, 446-449

-
- Thornton, A.; Pearce, P. und Parsons, S.A. (2007):** Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. *Water Research*, 41, Nr. 2, 433-439
- Trösch, W.; Mohr, M. (2005):** Klärschlammvergärung mit Mikrofiltration und Ammoniumgewinnung. Abschlussbericht zum BWPLUS-Forschungsvorhaben BWT 22007. Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart
- USDA (2010):** National Agricultural Statistics Service: Average U.S. farm prices of selected fertilizers. URL: <http://www.ers.usda.gov/Data/FertilizerUse> - Zugriff am 27.04.2010
- Vučelić, D. und Juranić, N. (1976):** The effect of sorption on the ionic conductivity of zeolites. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38, Nr. 11, 2091-2095
- Weatherley, L.R. und Miladinovic, N.D. (2004):** Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Research*, 38, Nr. 20, 4305-4312
- Wen, D.H.; Ho, Y.S.; Xie, S.G. und Tang, X.Y. (2006):** Mechanism of the adsorption of ammonium ions from aqueous solution by a chinese natural zeolite. *Separation Science and Technology*, 41, Nr. 15, 3485-3498
- Witte, H. und Keding, M. (1992):** Zeolith-Filter in Abwasserreinigungsanlagen. *KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 39, Nr. 11, 1612-1620
- Xing, Y.Q.; Chen, X.M. und Wang, D.H. (2007):** Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater. *Environmental Science & Technology*, 41, Nr. 4, 1439-1443
- Zorn, W. (2007):** Auswirkungen der Düngerpreise auf den Nährstoffeinsatz - eine ökonomische und pflanzenbauliche Bewertung. In **Bundesarbeitskreis Düngung (Hrsg.):** Rohstoffverfügbarkeit für Mineraldünger – Perspektiven unter hohen Energiekosten und begrenzten Ressourcen, Tagung des Verbandes der Landwirtschaftskammern e. V. und des Bundesarbeitskreises Düngung am 24. und 25. April 2007 in Würzburg, 61-71
- Zwickenpflug, B.; Böhler, M.; Sterkele, B.; Joss, A.; Siegrist, H.; Traber, J.; Gujer, W.; Behl, M.; Dorusch, F.; Hollender, J.; Ternes, T.; Fink, G. (2010):** Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser.
-

Abschlussbericht des Micropoll-Teilprojektes zur Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser mittels Pulveraktivkohle (PAK). Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG). Dübendorf, Schweiz